

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология

Кафедра: Химическая технология топлива и химическая кибернетика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы	
Исследование молекулярного состава палеозойских нефтей	

УДК 54-44

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Климова Евгения Васильевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий ЛГиПН	Гончаров И.В.	д.г.-м.н., профессор		
доцент	Кривцова Н.И.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Креницына З.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Чулков Н.А.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТиХК	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

Томск – 2016 г.

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять глубокие естественно-научные, математические и инженерные знания для создания новых материалов
P2	Применять глубокие знания в области современных технологий химического производства для решения междисциплинарных инженерных задач
P3	Ставить и решать инновационные задачи инженерного анализа, связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на мировом рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области создания новых материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, эксплуатировать современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать глубокие знания по проектному менеджменту для ведения инновационной инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя группы, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации
P10	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития
P11	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) Химическая технология топлива

Кафедра ХТТ и ХК

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4Б	Климовой Евгении Васильевне

Тема работы:

Исследование молекулярного состава палеозойских нефтей	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№1750 от 09.03.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10 июня 2016
--	--------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Образцы палеозойских нефтей Томской области
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Литературный обзор; 2. Определение молекулярных параметров нефтей, их физико-химических свойств (плотности, вязкости, содержания серы) и изотопного состава. 3. Обсуждение результатов 4. Заключение (выводы)
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент Криницына З.В
Социальная ответственность	к.т.н., доцент Чулков Н.А.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Обзор литературных данных	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент, инженер-проектировщик	Кривцова Н.И.	К.т.н.		
Заведующий ЛГиПН	Гончаров И.В.	д.г.-м.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Климова Евгения Васильевна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 110 страниц, 20 рисунков, 34 таблицы, 75 источников, 3 приложения.

Ключевые слова: ПАЛЕОЗОЙСКИЕ НЕФТИ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, БИОМАРКЕРЫ, ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО, ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Объектом исследования являются палеозойские нефти Томской области.

Цель работы – определение молекулярных особенностей палеозойских нефтей.

Для всех образцов нефтей на приборе «Hewlett Packard» 6890/5973 был выполнен хроматомасс-спектрометрический анализ, по результатам которого были рассчитаны молекулярные параметры. Для подтверждения выводов о происхождении и свойствах нефтей, основанных на молекулярных параметрах, дополнительно были определены физико-химические свойства нефтей и выполнен изотопный анализ углерода нефтей.

Выполненный комплекс исследований позволил среди изучаемых нефтей юго-востока Западной Сибири выделить группу, отличающуюся по своим свойствам и составу от остальных нефтей. В эту группу вошли нефти из скважин [REDACTED] Кулгинского месторождения, скважины [REDACTED] Южно-Тамбаевского месторождения и [REDACTED] скважина Солоновского месторождения. Также в работе отмечаются различия свойств нефтей Арчинского месторождения, согласно которым они были разделены на две группы: в первую группу вошли нефти из [REDACTED] скважины (северная часть месторождения), во вторую – [REDACTED] скважины (южный блок).

Область применения: Полученные результаты исследования могут быть использованы при региональном планировании разведки и разработки месторождений юго-востока Западной Сибири, а также в проектировании процессов подготовки и дальнейшей переработки нефти.

Перечень условных обозначений, сокращений:

ОВ – органическое вещество

БП – биомаркерные параметры

ГХ/МС – газовый хроматограф масс-спектрометр

ГХ/МС/МС - газовый хроматограф масс-спектрометр с tandemным масс-анализатором

ХМС – хроматомасс-спектрометрия

ИСУ – изотопный состав углерода

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М: Стандартинформ, 2006. – 24 с.
2. ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
3. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М: Стандартинформ, 2006. – 11 с.
4. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – М: Стандартинформ, 2004. – 17 с.
5. Международный стандарт ISO 26000:2011. Социальная ответственность организации. Требования / Междунар. комитет по корпорат. соц. ответственности. 2011.
6. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М: Стандартинформ, 2004. – 50 с.
7. ГОСТ 54944-2012 Здания и сооружения. Методы измерения освещенности. – М: Стандартинформ, 2012. – 23 с.
8. ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ. Вибрационная болезнь. Общие требования. – М: Стандартинформ, 2004. – 20 с.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	11
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	13
1.1. Факторы, контролирующие состав и свойства нефти	13
1.1.1. Тип органического вещества.....	13
1.1.2. Катагенез	16
1.1.3. Миграция и аккумуляция нефти	18
1.1.4. Превращение нефти в залежи	20
1.2. Биомаркеры	22
1.2.1. Характеристические фрагментные ионы биомаркеров.....	24
1.2.2. Биомаркерные параметры	27
2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1. Характеристика объектов исследования.....	36
2.2. Физико-химические методы исследования нефтей	39
2.2.1. Определение вязкости.....	39
2.2.2. Определение плотности.....	39
2.2.3. Определение общего содержания серы	40
2.3. Хроматомасс - спектрометрический анализ (ГХ/МС и ГХ/МС/МС).....	40
2.4. Изотопный анализ углерода	46
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
3.1. Физико-химические исследования нефтей	49
3.2. Хроматомасс-спектрометрические исследования нефтей	51
3.3. Изотопный состав углерода нефтей	62

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	65
4.1. Предпроектный анализ	65
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	65
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений	66
4.1.3. SWOT-анализ.....	67
4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	69
4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	70
4.2. Инициация проекта	71
4.3. Планирование управления научно-техническим проектом.....	74
4.3.1. Иерархическая структура работ проекта	74
4.3.2. Контрольные события проекта	75
4.3.3. План проекта.....	75
4.3.4. Бюджет научного исследования	77
4.3.5. Организационная структура проекта	83
4.3.6. Матрица ответственности	83
4.3.7. План управления коммуникациями проекта	84
4.3.8. Реестр рисков проекта	84
4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	85
4.4.1. Оценка сравнительной эффективности исследования	85
5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	88
5.1. Техногенная безопасность.....	89
5.1.1. Вредные вещества	89

5.1.2. Микроклимат помещений	90
5.1.3. Производственное освещение.....	91
5.1.4. Шумы и вибрация.....	92
5.2. Характеристика опасных факторов производственной среды	93
5.2.1. Механическое травмирование	93
5.2.2. Термическое травмирование.....	93
5.2.3. Электробезопасность	94
5.2.4. Пожаровзрывобезопасность.....	95
5.3. Региональная безопасность	96
5.4. Организационные мероприятия обеспечения безопасности	96
5.5. Особенности законодательного регулирования проектных решений ...	97
5.6. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
Список публикаций.....	102
Список использованных источников	103
Приложение А	111
Приложение Б.....	131
Приложение В.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Знание особенностей физико-химических свойств и состава нефти чрезвычайно важно с позиций организации добычи, промысловой подготовки нефти и выбора направления ее дальнейшей переработки. Для того чтобы избежать потерь на производстве при переходе на другое сырье необходимо заранее оценить ресурсный потенциал данных нефтей, а также их физико-химические характеристики и, соответственно, спланировать наиболее эффективную переработку углеводородов и набор возможных продуктов, а также оценить их качество.

Различия в физико-химических свойствах являются следствием разного молекулярного состава нефтей. В настоящее время новейшие аналитические методы органической химии создали возможности для изучения состава нефтей на молекулярном и атомном уровне и выяснения на этой основе их биохимической природы (исследования углеводородов-биомаркеров).

Первостепенную роль на физико-химический и молекулярный состав нефти оказывает природа органического вещества (ОВ), из которого образовалась нефть (терригенная, морская или смешанная), исходя из состава живых организмов, которые образовали ОВ. Поэтому для оценки нефтегазоности палеозойских отложений Западной Сибири необходимо на современном уровне проводить исследования углеводородов-биомаркеров в нефтях палеозоя, по содержанию и составу которых можно судить о типе органического вещества, условиях осадконакопления и уровне катагенеза. Особенности молекулярного состава нефти, а также закономерности их изменения в пределах изучаемой территории, дают важную информацию относительно генезиса нефтей, что позволяет провести их генетическую типизацию, а также оценить ресурсный потенциал нефтей палеозойского типа.

В рамках магистерской диссертации запланированы исследования палеозойских нефтей Томской области с целью определения их молекулярных особенностей. Однако, во избежание ошибок интерпретации, на практике

принято использование данных, полученных хроматомасс-спектрометрическим методом, совместно с результатами анализа изотопного состава углерода нефтей и их физико-химическими параметрами. Кроме того, такой выполненный комплекс исследований дает более наглядное представление о составе и свойствах нефтей.

В качестве объекта исследования выбраны палеозойские нефти Арчинского, Урманского, Солоновского, Кулгинского, Герасимовского, Южно-Табаганского и других месторождений.

Результаты, полученные в магистерской диссертации, могут быть использованы непосредственно для определения пути подготовки и переработки нефти, добытой на территории Томской области, а также выявление конструктивных особенностей аппаратов при переходе на переработку другого вида нефтяного сырья. Кроме того, полученные результаты совместно с результатами исследования кернового материала необходимы для геологоразведочных работ района.

Для достижения поставленной цели сформулированы основные задачи исследования:

- определение физико-химических свойств нефтей (плотность, вязкость, содержание серы);
- выполнение хроматомасс-спектрометрического (ГХ-МС и ГХ/МС/МС) анализа;
- проведение изотопного исследования углерода нефтей;
- анализ полученных результатов по биомаркерным параметрам;
- разделение нефтей на группы по выявленным свойствам и отличиям;
- обобщение полученных результатов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. Факторы, контролирующие состав и свойства нефти

Образование нефтяных залежей происходило под влиянием физических, химических и биохимических условий на осадки, которые в свою очередь состояли из минеральной части, отмершего органического материала (совместно автохтонного, аллохтонного и переработанного), а также многочисленных живых организмов. В состав отмершего органического материала входили компоненты, как растительного, так и животного происхождения, но вклад животного органического материала очень низок.

Таким образом, состав и свойства нефти определяются главным образом типом исходного органического вещества (ОВ) нефтематеринской породы и степенью его термического (катагенетического) превращения, геохимическими условиями при преобразовании ОВ в осадках. Также оказывают влияние и вторичные изменения нефти в процессе образования ее залежей, такие как миграция и аккумуляция нефти, биodeградация, водная промывка.

1.1.1. Тип органического вещества

Важнейшим фактором, формирующим состав и, соответственно, свойства нефти является тип исходного керогена, который определяется на основе типа органического вещества, участвующего в его образовании. Кероген – это поликонденсированное вещество, образующееся при низких температурах и давлениях, нерастворимое как в водных растворах щелочи, так и в обычных органических растворителях [1].

Состав керогена определяется различными факторами в зависимости от типа исходного органического вещества, условий его накопления и уровня преобразованности на этапе от диагенеза до начала нефтеобразования.

Авторы [1] выделяют три типа керогена на основе классификации по структурно – химическому признаку. Диаграмма Ван-Кревелена отражает эти типы керогена соответствующими кривыми (рисунок 1.1).

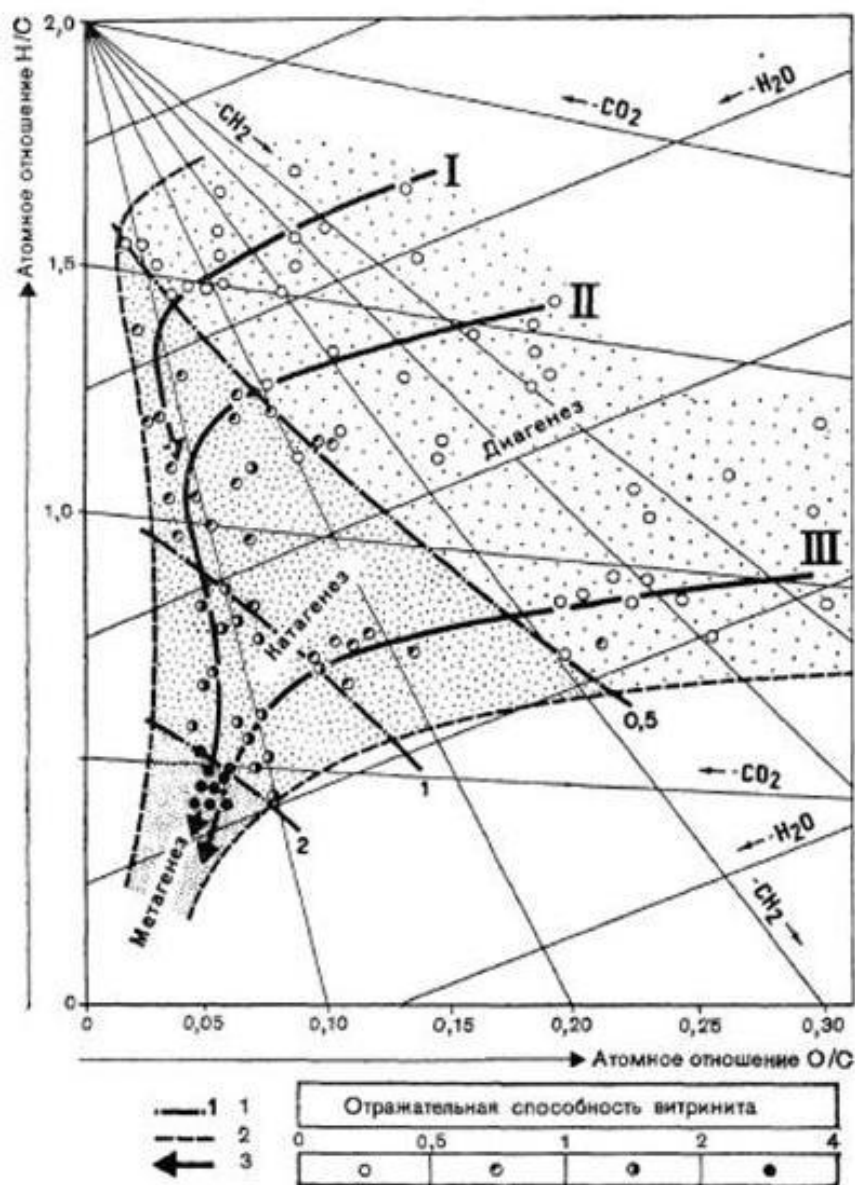


Рисунок 1.1 – Общая схема эволюции керогена от диагенеза до метagenеза на диаграмме Ван-Кревелена: 1- изо-линии приблизительных значений отражательной способности витринита, 2 – границы поля керогена, 3 – эволюционные кривые главных типов керогена [1]

Тип I представляет собой кероген с высоким начальным атомным отношением водорода к углероду ($H/C \approx 1,5$ и более) и низким значением отношения кислорода к углероду ($O/C < 0,1$), причем кислород представлен главным образом сложными эфирами. Обладает высоким нефте- и газогенерационным потенциалом. Такой кероген в значительной части состоит из липидного материала, в частности содержит алифатические цепочки. Этот

тип керогена ведет происхождение от водорослевых липидов или от органического вещества, обогащенного липидами вследствие активности микроорганизмов. Кероген типа I менее распространен в сравнении с другими его типами.

Тип II отличается относительно высокими значениями отношения Н/С и низкими значениями отношения О/С, он характерен для большинства нефтематеринских пород и горючих сланцев. Нефте- и газогенерационный потенциал его ниже, чем у керогена типа I, однако еще очень значительны. Здесь большее значение (в сравнении с типом I, но меньшее в сравнении с типом III) приобретают полиароматические ядра, гетероатомные группы кетонов и карбоксильных кислот и сложноэфирные связи. Сера также присутствует в заметных концентрациях, локализуясь в гетероциклах. Кероген типа II обычно связан с органическим веществом морского происхождения, отложившимся в восстановительной обстановке.

Кероген типа II образует нефти парафино-нафтового и ароматико-смешанного типа. Содержание насыщенных углеводородов составляет 40-75 % [1]. Ароматические соединения составляют до 25-60 % углеводородов, что значительно превышает их содержание в нефтях, образованных из неморского органического материала. Это же характерно и для содержания серы, которое в отдельных типах морских нефтей может быть очень высоким. Смолы и асфальтены в молодых незрелых нефтях также содержатся в относительно большом количестве.

Тип III отвечает керогену, характеризующемуся сравнительно низкими начальными значениями отношения Н/С ($<1,0$) и высокими исходными значениями атомного соотношения О/С ($0,2-0,3$). Он характеризуется умеренным нефтегенерационным потенциалом, хотя на больших глубинах этот кероген способен еще генерировать большое количество газа. Кероген этого типа в значительной степени сложен конденсированными полиароматическими или кислородсодержащими функциональными группами. Органическое вещество ведет происхождение от высших наземных растений.

Из наземного органического вещества генерируются нефти парафинового или иногда парафино-нафтового типа. Содержание насыщенных углеводородов составляет 70-90 % [1]. Общее содержание ароматических соединений составляет до 10-30 % углеводородов. Содержание серы низкое, как правило, менее 0,5 %. Смолы и асфальтены составляют обычно менее 10 %, но в отдельных случаях их содержание в молодых и незрелых нефтях может достигать 20%.

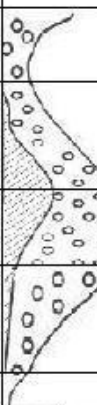
1.1.2. Катагенез

Под катагенезом понимается стадия литогенеза, на которой ранее захороненные осадки опускаются в недра, что приводит к увеличению температуры и давления за счет нагрузки километров пород над ними. Повышение температуры вызывает термическое преобразование керогена и связанных с ним органических соединений с образованием в восстановительной обстановке сначала нефти, на более поздней стадии «жирного газа» и конденсата; и с нефтью и с конденсатом ассоциируются значительные количества метана. Образование нефти происходит путем разрыва связей в керогене (как в мегаполимере или макромолекуле) и выделением более мелких молекул УВ. Основным типом неорганических изменений является уплотнение пород: значительно уменьшается пористость и проницаемость. Применительно к осуществлению процессов нефте- и газообразования катагенез делится на три стадии: ранний, средний и поздний катагенез (таблица 1.1).

Ранняя стадия катагенеза характеризуется глубиной 0,5 – 1,5 км и температурой 20-65 °С. На этом этапе продолжается генерация газа, начавшаяся в стадию диагенеза и начинается выделение из породы первых порций нефти. Кероген обогащается углеродом и водородом в основном из-за потери кислорода, который отщепляется с периферических кислородсодержащих функциональных групп молекулярной структуры органического вещества. Содержание битуминозных веществ и

высокомолекулярных нефтяных углеводородов почти не увеличивается, низкокипящих углеводородов в органическом веществе еще нет. Органическое вещество на данном этапе еще не претерпевает существенной деструкции.

Таблица 1.1 – Схема генерации нефти и газа из ОВ на стадии катагенеза [1]

Стадии и подстадии литогенеза		Зона генерации УВ и масштабы их генерации	Температура, °С	Средняя глубина (км) зон генерации в осадочных бассейнах, осушенных или покрытых мелководными морями	Стадии формирования нефти
Диагенез		Диагенетическая, Газогенерирующая	10...20	0,1...0,5	Подготовительная
Катагенез	Ранний	Катагенетическая верхняя, газогенерирующая	20...65	0,5...1,5	
	Средний	Катагенетическая, нефтегенерирующая	65...150	1,5...5	Главная
	Поздний		150...250	5...7	
		Катагенетическая нижняя, газогенерирующая	250...350	7...9	Затухающая
Метагенез		“Газовое дыхание”	>350	>9	
					

Состав газовой фазы ОВ характеризуется преобладанием образующегося на этом этапе диоксида углерода и незначительным содержанием метана и его гомологов.

Средняя стадия катагенеза или главная фаза нефтеобразования (ГФН), подразделяется на ряд уровней, в самом благоприятном из которых происходит максимальное выделение нефти из пород на глубине 1,5 – 5,0 км при температуре 65 – 150 °С. На глубине 5,0-7,0 км и температуре 250-350 °С происходит максимум выделения газа при постепенном замедлении выделения нефти.

В средней стадии катагенеза при незначительном изменении содержания углерода в керогене происходит снижение содержания водорода. Быстро увеличивается и достигает максимума концентрация битумоида, в том числе и высокомолекулярных нефтяных углеводородов (C₁₅—C₄₅). На этом этапе

погружения образуются и достигают максимальной концентрации низкокипящие углеводороды бензиновых фракций ($C_6—C_{14}$). В составе газовой фазы органического вещества достигает максимума концентрация гомологов метана ($C_2—C_5$); содержание CH_4 пока незначительно [2].

Третья, *поздняя* стадия катагенеза, соответствует глубине 7,0-9,0 км, температура возрастает до 250-350 °С. Здесь происходит постепенное прекращение генерации нефти, медленное затухание генерации газа.

О завершении катагенеза свидетельствует полное исчезновение из керогена алифатических углеродных звеньев и начавшееся упорядочение основных слагаемых керогена.

1.1.3. Миграция и аккумуляция нефти

В большинстве случаев нефть, а также углеводородные газы генерированы не в тех породах, в которых находятся их скопления, что предполагает их миграцию.

Миграция - передвижение углеводородов из материнской породы до места их аккумуляции (формирования залежей нефти и/или газа). Этот процесс соединяет источник и возможную зону аккумуляции. Необходимое условие для протекания процесса миграции: наличие порового пространства, по которому углеводороды могут перемещаться (сообщающиеся незамкнутые поры).

Первичная миграция характеризуется выделением нефтеподобных веществ и газа из твердых органических частиц (керогена) в материнских породах и их переносом через капилляры и узкие поры в тонкозернистых материнских породах [3]. В результате образования низкомолекулярных углеводородов из полимеров керогена увеличивается давление в материнской породе, что приводит к образованию в ней микротрещин, способствующих переносу УВ.

Перенос нефти из материнской породы в коллектор контролируется в основном явлениями адсорбции и десорбции вдоль пути миграции. Сравнение общего химического состава нефтей и битумоидов материнских пород

показывает, что большинство нефтей обогащено насыщенными углеводородами и обеднено полярными (N, S, O) соединениями (рисунок 1.2). Это объясняется различиями в адсорбционной способности разных групп соединений.

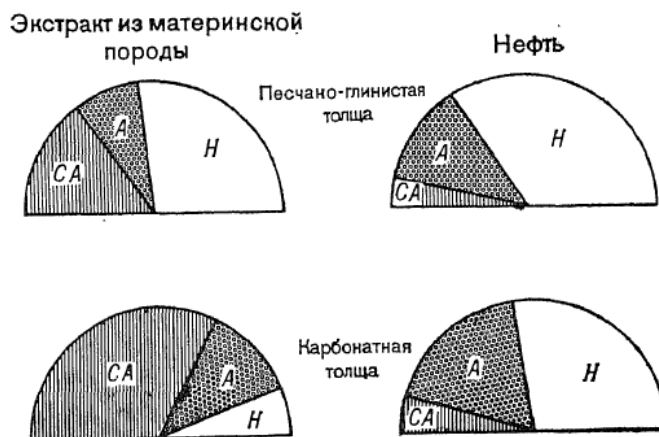


Рисунок 1.2 – Сравнение общего химического состава нефтей и битумоидов материнских пород: СА – смолы и асфальтены; А – ароматические углеводороды; Н – насыщенные углеводороды [1]

В отличие от первичной миграции, *вторичная миграция* имеет место в более проницаемых и пористых пластах проводниках и коллекторах [3]. Результатом вторичной миграции является аккумуляция УВ в ловушке, но под воздействием тектонических явлений, таких как складкообразование, разломообразование или вертикальные движения аккумуляция может не происходить, и тогда начинается следующий этап – третичная миграция, то есть перемещение флюидов в результате переформирования залежей. Однако этот этап происходит только при наличии структурных перестроек бассейна.

Химические изменения в нефтях вследствие вторичной миграции могут быть определены следующим образом: на пути миграции происходит увеличение содержания неполярных углеводородов и уменьшение содержания асфальтенов, смол, порфиринов и других соединений. Кроме того, из-за постоянного контакта нефти с окружающей поровой водой происходит вымывание низкокипящих, лучше растворимых углеводородов.

Завершение вторичной миграции и окончательная стадия образования залежей нефти и газа заключаются в их концентрации в наиболее возвышенных частях ловушки. Залежь формируется в том случае, если дальнейшее, в основном вертикальное, движение нефти и газа будет приостановлено слоем плохо проницаемой породы.

1.1.4. Превращение нефти в залежи

Нефть - это сложная смесь органических соединений, состав которой продолжает изменяться и после попадания в коллектор. Основными факторами, контролирующими состав нефтей, являются генетические (тип и условия осадконакопления органического вещества), но на окончательный состав нефти существенное влияние может оказать ее превращение, следующее за процессом аккумуляции. Основными процессами превращения являются термическое созревание, деасфальтизация и деградация, связанная с активностью поверхностных вод в пласте. Общая схема этих процессов превращения представлена на рисунке 1.3.

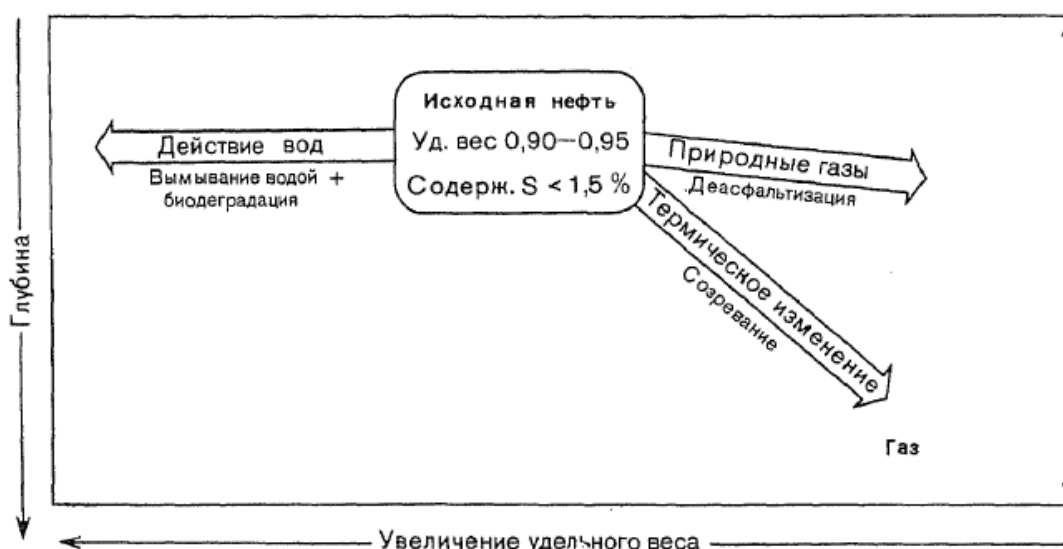


Рисунок 1.3 – Схема основных процессов изменения нефтей [1]

Термическое превращение нефти в залежи, так же как и при созревании керогена, происходит под действием глубинного тепла. С увеличением глубины и температуры для нефтей в коллекторах отмечается тенденция к уменьшению

удельного веса и увеличению содержания низкомолекулярных углеводородов за счет высокомолекулярных составляющих.

Другим превращением нефти является *деасфальтизация* – осаждение асфальтенов из тяжелых и средних нефтей в результате растворения в нефти большого количества газа и других легких углеводородов от (C_1 до C_6) [3]. Деасфальтизация - это естественный процесс, происходящий тогда, когда значительное количество углеводородного газа либо генерируется в залежи вследствие термического превращения нефти, либо поступает со стороны при вторичной миграции.

Деасфальтизацию газом трудно отличить от термического созревания, так как оба процесса часто могут сопутствовать друг другу и в обоих случаях изменения в составе нефти имеют одинаковое направление – нефти становятся легче.

Микробиальное превращение нефти, т. е. *биodeградация*, и изменение вследствие *вымывания водой*, т. е. удаление водорастворимых компонентов, обычно отмечаются в залежах, расположенных в районах, где происходит проникновение поверхностных инфильтрационных вод в пласт. Оба процесса превращения обычно действуют одновременно, но могут происходить и раздельно.

Под термином биodeградация понимают разложение компонентов нефти в результате жизнедеятельности живых организмов. Биodeградирующие организмы имеют определенный порядок в предпочтении тех соединений, которые они удаляют из нефтей и газов. Прогрессивная деградация нефтей микроорганизмами приводит к удалению нормальных и слаборазветвленных алканов, нафтенных и ароматических соединений, и способствуют к увеличению концентрации тяжелых полярных соединений и асфальтенов в остаточной нефти [3]. Наиболее устойчивыми к биodeградации среди идентифицируемых нефтяных компонентов считаются некоторые группы биомаркеров – диастераны, триароматические стероиды и порфирины. Одним из основных условий возможности протекания процесса биodeградации является низкая

пластовая температура (менее 70 °С), определяющая возможность существования микроорганизмов.

Меньшее влияние на состав нефти оказывает вымывание водой. Оно способствует удалению из нефти более растворимых (легких) углеводородов. К ним относятся низкокипящие ароматические углеводороды, такие, как бензол, толуол и ксилол.

Безусловно, изменение состава нефтей в результате биodeградации и водной промывки приводит к изменению физико-химических свойств. Наиболее лёгкие нефти с наименьшей вязкостью, с низким содержанием серы, с наибольшим выходом низкокипящих фракций, с большим содержанием парафинов и с меньшим содержанием смол залегают в пластах в глубоководных резервуарах, где достаточно высокая температура. По мере уменьшения глубины залегания залежей, приближения их к поверхности, где в них легко могут проникнуть инфильтрационные воды, и увеличения степени биodeградации в результате утилизации микроорганизмами наиболее легкокипящих фракций в составе нефти происходит изменение состава и свойств в сторону их утяжеления.

1.2. Биомаркеры

Состав сырой нефти очень разнообразен и зависит от источника образования нефти, теплового режима, который был во время генерации нефти, миграции нефти и пластовых условий.

Химическая структура большинства составляющих нефти со временем изменяется из-за биологического разложения и выветривания. По сравнению с другими углеводородными группами в нефти, есть некоторые соединения, которые более устойчивы к деградации в окружающей среде, такие как, пристан, фитан, стераны, тритерпаны, порфирины. Эти неразлагаемые соединения известны как биомаркеры. Биомаркеры более устойчивы к биodeградации, но концентрация их неуклонно уменьшается по мере созревания нефти [4].

В связи с разнообразием геологических условий и возраста, при котором была сформирована нефть, каждой сырой нефти соответствует уникальные биомаркеры. Биологические маркеры являются наиболее важными углеводородными группами нефти потому, что они используются для ее химической идентификации, которая обеспечивает определение исходной породы, из которой была получена нефть, биологических организмов, которые послужили источником органического вещества, условий окружающей среды, которые преобладали в толще воды и донных отложениях в то время, а также степени микробной биodeградации и термической зрелости, как породы, так и нефти [5].

Таким образом, нефтяные биомаркеры представляют собой сложные органические соединения, полученных из биохимических веществ, в частности, липидов, некогда живых организмов. [6]. Они отображают структуру материнской органической молекулы и это отличает биомаркеры от других соединений [7].

Биологические маркеры могут быть определены и в сырой нефти и в экстракте, полученном из нефтематеринской породы, что позволяет провести корреляцию нефть – материнская порода, и используются геологами для интерпретации характеристик нефтематеринских пород. Биомаркеры часто оказываются полезными, потому что они предоставляют информацию об органическом веществе в исходной породе, условиях окружающей среды во время его осаждения и захоронения (диагенеза), термической зрелости исследуемой породы или нефти (метагенеза), степени биodeградации, а также отражают некоторые аспекты минеральной составляющей источника породы (литологии) и возраста [8].

Биомаркеры могут быть использованы для определения источника и степени зрелости органического вещества даже для биodeградированных нефтей. Порядок определения степени биodeградации основан на относительной потере *n*-алканов, ациклических изопреноидов, стеранов, терпенов и ароматических стероидов во время биodeградации.

Анализ биомаркеров позволяет определить пути миграции нефти из материнской породы в резервуар методом корреляции нефть – нефть и нефть – материнская порода, относительную термическую зрелость, а также возможные процессы вторичного изменения. Из-за их общей устойчивости к атмосферным воздействиям, биodeградации, испарению и другим процессам, биомаркеры также используются в качестве индикаторов загрязнения окружающей среды.

1.2.1. Характеристические фрагментные ионы биомаркеров

Характеристика основных групп биомаркеров в значительной степени достигается с помощью следующих фрагментов ионов, которые приведены в таблице 1.2. На рисунке 1.4 показано масс-спектрометрическая фрагментация основных биомаркеров.

Фрагмент с отношением массы к заряду (m/z) 191 является основным пиком масс-спектров циклических терпанов. Он образуется от колец (A + B) молекулы (рисунок 1), но кольца (D + E) также могут быть его источником. Фрагмент m/z 177, скорее всего, происходит от колец (A + B) молекул тритерпана, которые потеряли метильную группу из положения 10, это 25-норгопан [9-11].

Таблица 1.2 – Фрагментные ионы [12]

Группа биомаркеров	Фрагментный ион
Алкил-циклогексан	m/z 83
Метил-алкил-циклогексан	m/z 97
Изоалканы и изопреноиды	m/z 113, 127, 183
Сесквитерпены	m/z 123
Адамантаны	m/z 135, 136, 149, 163, 177, и 191

Группа биомаркеров	Фрагментный ион
Диамантаны	m/z 187, 188, 201, 215 и 229
Три-, Тетра-, Пента-Циклические терпаны	m/z 191
25-Норгопан	m/z 177
28,30-Бисноргопан	m/z 163, 191
Стераны	m/z 217, 218
5 α (H)- Стеран	m/z 149, 217, 218
5 β (H)- Стеран	m/z 151, 217, 218
X диастеран	m/z 217, 218, 259
Метил- Стеран	m/z 217, 218, 231, 232
Моноароматический стеран	m/z 253
Триароматический стеран	m/z 231

Примечательной особенностью масс-спектра 25-диметил гопана является то, что фрагмент m/z 177 имеет большую интенсивность, чем m/z 191. Диметил тритерпаны содержат информацию, отличную от той, что дают тритерпаны, и также были предложены в качестве маркеров для определения степени биodeградации [11]. Остальные тритерпаны также дают фрагмент m/z 177, полученный методом электронного удара в масс-спектрометре, но их интенсивность более низкая, чем фрагмента m/z 191. Фрагмент, полученный удалением CH₂ группы из m/z 191, можно наблюдать во всех масс-спектрах тритерпанов. C₂₉18 α , 21 β -30-norhopane (C₂₉Ts), который элюируется сразу же после C₂₉ $\alpha\beta$ -hopane, имеет большую интенсивность иона m/z 177, чем m/z 191. Авторами предложен механизм, согласно которому ион m/z 177 образуется из (D + E) кольцевого фрагмента и стабилизируется метильной группой в положении 14 [13,14]. По аналогичному механизму, C₂₉17 β , 21 α -30-норгопан (норморетан) также имеет большую интенсивность иона m/z 177, чем m / z 191.

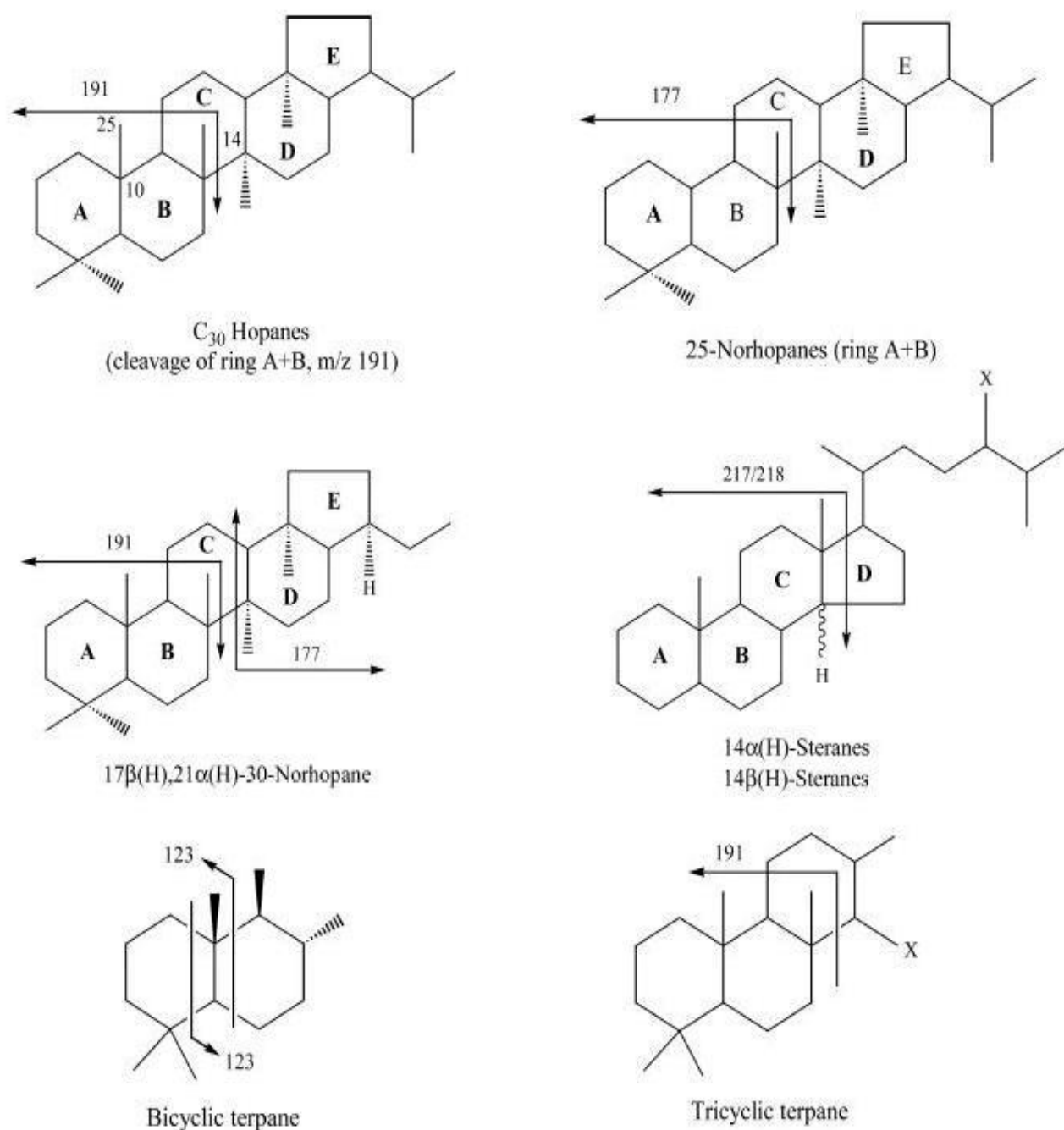


Рисунок 1.4 – Масс-спектрометрическая фрагментация основных биомаркеров [12]

Осколочные ионы m/z 217 и 218 получаются из колец (A + B + C) большинства $14\alpha(H)$ - и $14\beta(H)$ - стеранов. $\beta\alpha\alpha$ и $\alpha\alpha\alpha$ стераны имеют основной пик при m/z 217, в то время как базовый пик $\alpha\beta\beta$ стеранов является m/z 218. Относительные интенсивности фрагментных ионов с m/z 149 до m/z 151 в масс-спектрах стеранов используются для определения и различия 5α - и 5β -

стереоизомеров. Если отношение ионов m/z 149 к m/z 151 больше чем 1, то это 5 α -стеран; в противном случае, это 5 β -стеран.

В общем, хроматограммы терпанов (m/z 191), полученные с помощью газового хроматографа – масс-спектрометра, характеризуются распределением терпанов в широком диапазоне от C_{19} до C_{35} с C_{29} $\alpha\beta$ - и C_{30} $\alpha\beta$ - пентациклическим гопаном и C_{23} , C_{24} трициклическим терпаном с высокой интенсивностью. Что касается стеранов (m/z 217 и 218), доминируют C_{27} , C_{28} и C_{29} гомологи [5].

1.2.2. Биомаркерные параметры

Биомаркерные параметры уже давно известны и широко используются геохимиками для корреляции нефти, определения исходного органического вещества и их предшественников, осадочной среды, оценки термической зрелости и биodeградации нефти [8]. Биомаркерные параметры (БП) могут либо быть вычислены из количественных (т.е. концентрации соединения) или полуколичественных данных (т.е. площади пиков или высоты). Кроме того, многие биомаркерные показатели в настоящее время используются в случае нефтяных разливов и в рамках экологических исследований. Корреляция нефть - нефть основана на концепции о том, что состав биомаркеров в образцах почвы с разливов не отличается от состава предположительного источника нефти, соответственно, их биомаркерные параметры являются идентичными. Важным преимуществом сравнения БП разлитой нефти и ее предположительного источника является то, что концентрационные эффекты сведены к минимуму. Кроме того, использование соотношений (а не абсолютных значений), как правило, сглаживает (минимизирует) возможные неточности, вызванные колебанием рабочих условий изо дня в день, а также человеческим фактором. Таким образом, сравнение биомаркерных коэффициентов непосредственно отражает различия распределения биомаркеров между образцами.

Таблица 1.3 - Примеры некоторых часто используемых биомаркерных параметров [5]

Классы биомаркеров	Биомаркерные параметры
<i>Ациклические изопреноиды</i>	Пристан/фитан
	Пристан /n-C17
	Фитан/n-C18
<i>Терпаны</i>	C21/C23 трициклический терпан
	C23/C24 трициклический терпан
	C23 трициклический терпан /C30 $\alpha\beta$ гопан
	C24 трициклический терпан /C30 $\alpha\beta$ гопан
	C24 тетрациклический / C26 трициклический (S) / C26 трициклический (R) терпан
	C27 α , 21 β -триноргопан/C27 17 α , 21 β - триноргопан
	C28 биноргопан/C30 $\alpha\beta$ гопан
	C29 $\alpha\beta$ -25-норгопан/C30 $\alpha\beta$ гопан
	C29 $\alpha\beta$ -30- норгопан /C30 $\alpha\beta$ гопан
	Олеонан/C30 $\alpha\beta$ гопан
	Моретан (C30 $\beta\alpha$ гопан)/C30 $\alpha\beta$ гопан
	Гаммацеран/C30 $\alpha\beta$ гопан
	трициклический терпан (C19-C26)/C30 $\alpha\beta$ гопан
	C31 гомогопан (22S)/C31 гомогопан (22R)
	C32 бигомогопан (22S)/C32 бигомогопан (22R)
	C33 тригомогопан (22S)/C33 тригомогопан (22R)
	Распределение гомогопанов
	(C31-C35)/C30 $\alpha\beta$ гопан
	Гомогопановый индекс

<i>Стераны</i>	Распределение регулярных C27-C28-C29 стеранов
	C27 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ стераны (at m/z 218)
	C27 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) (at m/z 218)
	C28 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ стераны (at m/z 218)
	C28 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) (at m/z 218)
	C29 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) (at m/z 218)
	C30 стерановый индекс: C30/(C27 to C30) диастераны / регулярные стераны
	Регулярные C27-C28-C29 стераны / C30 $\alpha\beta$ -гопан
<i>Моноароматические (МА) стераны</i>	C27-C28-C29 МА распределение
<i>Триароматические (ТА) стераны</i>	C20 TA/(C20 TA + C21 TA)
	C26 TA (20S)/ Σ (C26 TA (20S) -C28 TA (20R))
	C27 TA (20R)/C28 TA (20R)
	C28 TA (20R)/C28 TA (20S)
	C26 TA (20S)/[C26 TA (20S) +C28 TA (20S)]
	C28 TA (20S)/[C26 TA (20S) +C28 TA (20S)]

1.2.2.1. Распределение нормальных алканов

Нормальные алканы являются компонентами биологических липидов, в которых их содержится очень небольшое количество. Тем не менее, эти соединения превосходно сохраняются и, следовательно, могут рассматриваться в качестве биомаркеров. Распределение н-алканов в сырых нефтях может быть использовано для определения источника органического вещества [15]. Если нефть образована из терригенного исходного материала, то отмечается сильное преобладание углеродов с нечетными атомными номерами (н-C27, н-C29 и н-C31). Увеличение от н-C15 до н-C20 предполагает морское органическое вещество с биомассой из водорослей и планктона [16]. Пресноводные

водоросли синтезируют нормальные алканы с углеводородной цепью большей длины, соответствующей высшим наземным растениям. Исследования бактерий показали, что из них производятся н-алканы с н-С15 - н-С28, без заметного преобладание четных и нечетных атомов [17].

Зрелость и биодегградация также влияет на характер распределения н-алканов. С увеличением степени зрелости преобладание четных/нечетных атомов углерода уменьшается. Бактериальная деградация сырой нефти является причиной прогрессивного уничтожения н-алканов, начиная с низкомолекулярных гомологов.

1.2.2.2. Индекс нечетности углерода CPI

Индекс нечетности углерода, полученный из распределения н-алканов, является отношением суммы нечетных углеродных атомов алканов к сумме четных углеродных атомов. CPI отражает как источник, так и степень зрелости нефтей [18]. CPI нефти в диапазоне приблизительно 1,00, как правило указывает на зрелые образцы [7].

1.2.2.3. Отношение пристана к фитану (Pr/Ph)

Пристан (2,6,10,14- тетраметил пентадекан) и фитан (2,6,10,14-тетраметил гексадекан) образуются из фитола боковой цепи хлорофилла, либо в восстановительных условиях (фитан) или окислительных условий (пристан). Также пристан и фитан считаются доминирующими насыщенными углеводородными компонентами высоко выветренной сырой нефти до тех пор, пока они не разложатся [19].

Pr/Ph отношение является одним из наиболее часто используемых корреляционным параметром, который используют в качестве индикатора условий осадконакопления [8]. Параметр считается чувствительным к условиям в диагенезе. Очень высокое отношение пристана к фитану (более 3) связано с наземными отложениями. Pr/Ph в диапазоне от 1 до 3 отражают окислительные условия осадконакопления [20].

Согласно Lijmbach [21], низкие значения Pr / Ph (меньше 2) указывают на водную среду осадконакопления, включая морские, свежие и солоноватые воды (восстановительные условия), промежуточные значения (2-4) указывают на осадконакопление в речно-морской среде и прибрежной зоны болот, в то время как высокие значения (до 10) связаны с осадконакоплением в торфяных болотах (окислительные условия).

1.2.2.4. Отношение изопреноидов к н-алканам

Waples [22] установил, что с увеличением степени зрелости, н-алканы генерируются быстрее, чем изопреноидные углеводороды, в отличие от биodeградации. Соответственно, отношения изопреноидов к н-алканам (Pr/н-C17 и Ph/н-C18) дают ценную информацию о биodeградации, степени зрелости и условиях диагенеза. Раннее воздействие микробной деградации можно контролировать с помощью соотношений биоразлагаемых к менее разлагаемым соединениям. Изопреноидные углеводороды, как правило, более устойчивы к биodeградации, чем нормальные алканы. Таким образом, отношение пристана к соседним нормальным алканам C17 используется в качестве приблизительного индикатора состояния биodeградации.

1.2.2.5. Распределение стеранов (m/z 217)

Распределение стеранов лучше всего изучать на газовом хроматографе масс-спектрометре (ГХ/МС) с помощью мониторинга иона $m/z = 217$, который представляет собой характеристический фрагмент в ряду стеранов. Принято, что относительные количества C27-C29 стеранов могут быть использованы для определения источника различий [21].

Например, преобладание C28, C29 и C30 стеранов указывают на происхождение нефти, полученной в основном из смешанных наземных и морских органических источников, в то время как низкая интенсивность C28 и C29 и относительно более высокие концентрации C27 стеранов показывают больший вклад морского органического вещества.

1.2.2.6. Металлопорфирины

Порфирины являются тетрапирролитическими соединениями; ядро порфирина состоит из четырех пиррольных колец, соединенных четырьмя метиленовыми мостами, дающих циклическую структуру тетрапиррола. Большинство из этих соединений, как полагают, происходят из различных производящих хлор-пигмент фототрофных организмов геологического прошлого [23]. На рисунке 1.5 отображена структура металлопорфинов.

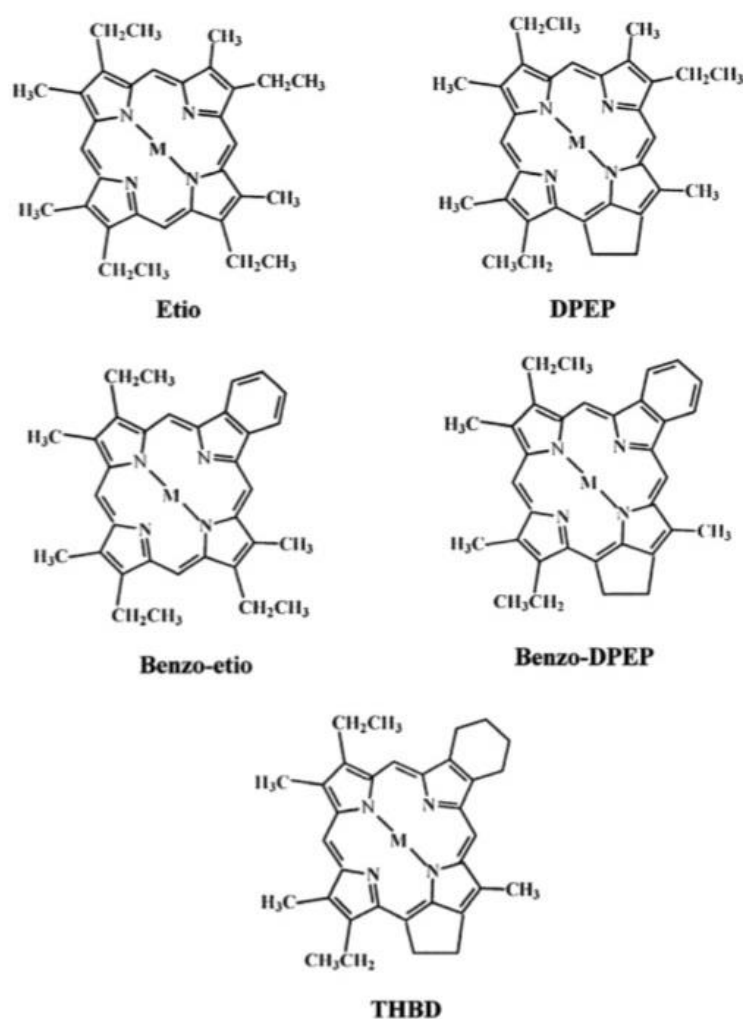


Рисунок 1.5 – Структура различных типов металлопорфинов [5]

Металлопорфирины стали ценными индикаторами в определении происхождения и степени зрелости органического вещества [24-26]. Структура порфирина состоит из порфиринового ядра с различными группами боковых цепей, занимающих некоторые или все его периферийные позиции.

Металлопорфирины были извлечены из фракции асфальтенов и мальтенов с использованием адсорбционной колоночной хроматографии [27]. Порфирины встречаются в виде этиопорфина, бензо-этио, деоксофилоэритроэтиопорфирин (ДФЭП), бензо- ДФЭП и тетрагидробензо-ДФЭП (ТГБД). Распределение различных типов металлопорфинов используется для интерпретации преобразования керогена в битуме, осадконакопления и степени созревании осажденных органических веществ.

1.2.2.7. Распределение тритерпанов (m/z 191)

Вместе со стеранами, тритерпаны относятся к числу наиболее важных углеводородов нефти, которые сохраняют характерную структуру исходных биологических соединений. Трициклические, тетрациклические гопаны и другие соединения способствуют получению масс-хроматограммы терпанов ($m/z = 191$), которые, как правило, используются для связывания нефти и исходных пород [20]. Масс-фрагментограмма $m/z = 191$ может быть использована для обнаружения тритерпанов в насыщенной фракции углеводородов.

Трициклические терпаны

Акино [28] определил, что трициклические терпаны, как правило, связаны с морским источником ОВ. Кроме того, они используются как качественный показатель зрелости [29], что определяется в том числе и на основе изменения относительного количества трициклических терпанов к гопану, а также изменений, наблюдаемых в стереохимии изомеров. В нефтях с высокой степенью зрелости, трициклические терпаны преобладают больше, чем в нефтях с низкой степенью.

Гомогопан

Гомогопан (от C31 до C34), как полагают, происходит от клеточной мембраны прокариота бактериополигопанола. C35 гомогопан может быть связан с высокой бактериальной активностью в осадочной среде [30]. Гомогопановый индекс может быть использован в качестве показателя,

определяющего типа органического вещества, также он может использоваться для определения кислородных / бескислородных условий во время и сразу после осаждения осадков [31].

Гаммацеран

Первоначально предполагалось, что гаммацеран это индикатор чрезмерной солености [32], связанный с увеличивающейся соленостью в морских и озерных условиях [22,31].

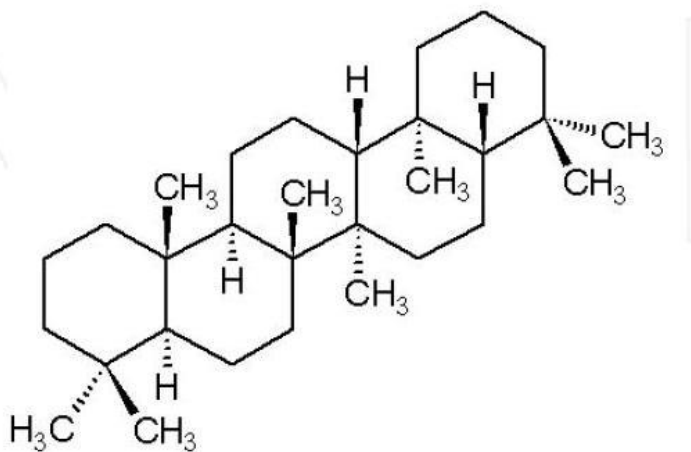


Рисунок 1.6 – Химическая структура гаммацерана [5]

Отношение Ts / Tm

Было установлено, что отношение Ts (триномеогопан) к Tm (трисноргопан) отражает степень катагенетической превращенности нефтей. Считается, что Tm-гопан – биологически образованная структура, а Ts-гопан произошел из Tm либо посредством диагенетических, либо термальных процессов, или же посредством и тех и других.

Отношение C29/C30 гопану

Отношения C29 к C30 гопану, как правило, высокие (больше 1) в нефтях, полученных из богатых органикой карбонатов [33].

Отношение стеранов к 17 α (H) -гопану

Отношение регулярных стеранов к 17 (H) - гопану отражает вклад эукариотов (главным образом водорослей и высших растений) по сравнению с прокариотами (бактериями) в исходной породе. Отношение стеранов к гопану со значениями, приближающимися к единице или даже выше, отражают

относительно высокое содержание морского органического вещества. В противоположность этому, низкая концентрация стеранов и невысокие значения отношения стеранов к гопану свидетельствует о терригенном и / или микробиологически переработанном органическом веществе.

Бисноргопаны

Считается, что отложения, содержащие большое количество бисноргопанов были образованы в бескислородных условиях [34]. Бисноргопаны являются разновидностью пентациклических тритерпанов, которые присутствуют в значительных концентрациях в нефти. Бисноргопаны наблюдаются в гватемальских эвапоритах, их часто можно встретить в других биогенных кремнистых породах Азиатско - Тихоокеанского региона.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика объектов исследования

Для исследования отобраны пробы нефтей палеозойского типа из скважин месторождений юго-востока Западной Сибири. В рамках исследования было проанализировано более 30 проб нефтей, перечень которых отображен в таблице 2.1.

Необходимо отметить, что в данной работе под палеозойскими нефтями понимаются нефти, порожденные палеозойскими нефтематеринскими породами.

Таблица 2.1 - Перечень исследуемых нефтей

Месторождение, площадь	скв.	Интервал перфорации	Пласт
Арчинское	■	■	■
Арчинское	■	■	■
Арчинское	■	■	
Арчинское	■	■	■
Арчинское	■	■	■
Арчинское	■	■	■
Арчинское	■	■	■
Арчинское	■	■	■
Урманское	■	■	■
Урманское	■	■	■
Урманское	■	■	■
Урманское	■	■	■
Урманское	■	■	■

Продолжение таблицы 2.1

Месторождение, площадь	скв.	Интервал перфорации	Пласт
Урманское	■	■	■
Урманское	■	■ ■	■
Урманское	■	■	■
Урманское	■	■	■
Кулгинское	■	■	■
Кулгинское	■	■	■
Кулгинское	■	■	■
Смоляное	■	■	■
Солоновское	■	■	■
Герасимовское	■	■	■
Герасимовское	■	■	■
Герасимовское	■	■	■
Герасимовское	■	■	■
Герасимовское	■	■	■
Герасимовское	■	■	■
Южно-Табаганское	■	■	■
Западно - Карайское	■	■	■
Казанское	■	■	■
Лугинецкое	■	■	■
Нижнетабаганское	■	■	■
Останинское	■	■	■
Северо - Калиновое	■	■	■
Южно - Тамбаевское	■	■	■
Южно - Тамбаевское	■	■	■

В административном отношении месторождения исследуемых нефтей расположены на территории Парабельского района Томской области. Важной особенностью района является то, что здесь сосредоточена основная часть залежей Западной Сибири, открытых в отложениях палеозоя. Карта района исследования, охватывающая все месторождения, показана на рисунке 2.1.

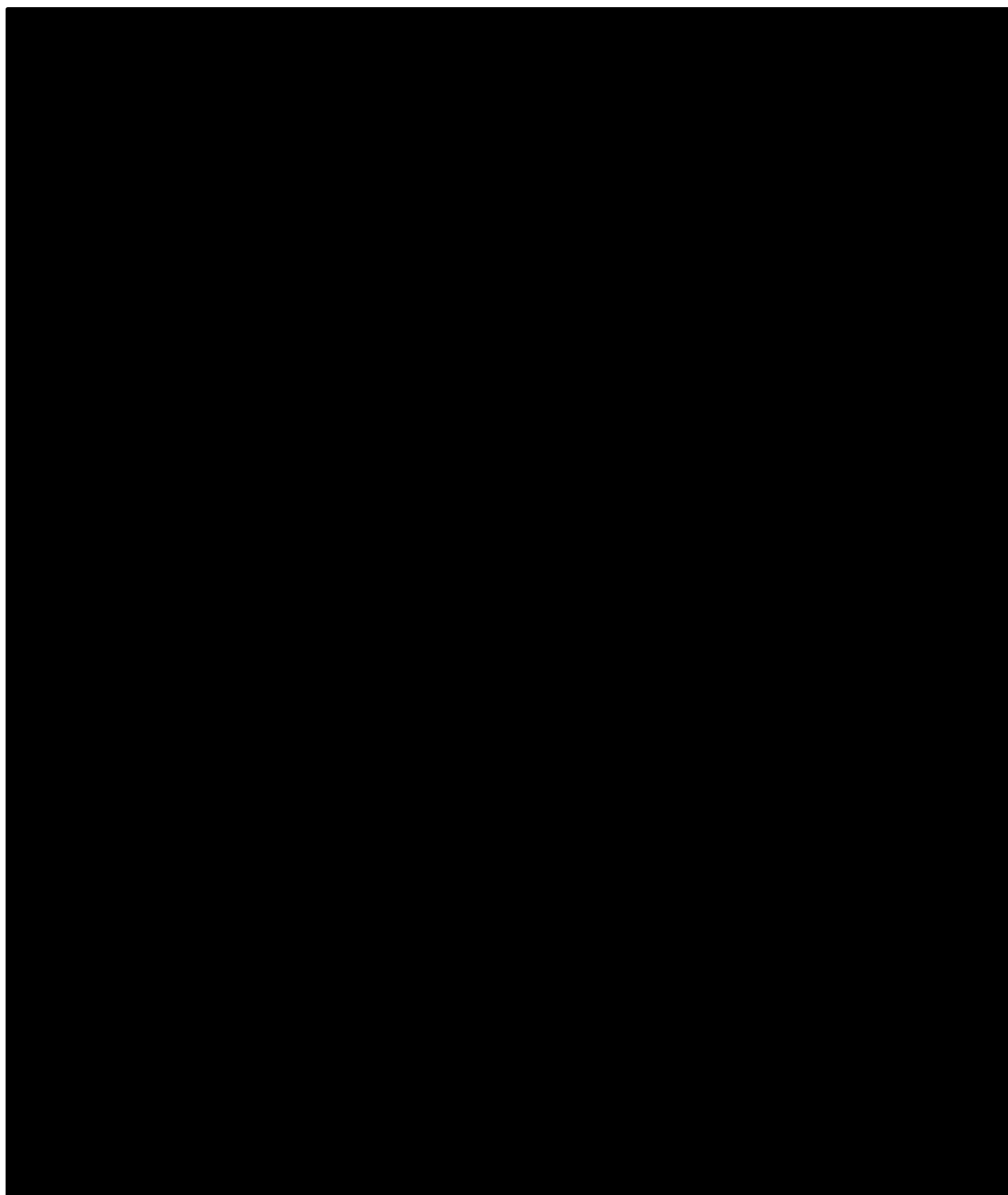


Рисунок 2.1 - Карта района исследования

Для образцов нефтей был выполнен изотопный и хроматомасс-спектрометрический анализ. Исследование физико-химических свойств нефтей свелось к определению содержания общей серы, плотности и вязкости. Сочетание этих методов позволяет получить комплексную характеристику исследуемых нефтей, на основании которой можно судить об их происхождении и составе и, в дальнейшем, выбрать наиболее оптимальный путь для ее подготовки и переработки.

2.2. Физико-химические методы исследования нефтей

2.2.1. Определение вязкости

Определение вязкости жидкого продукта пиролиза проводили по ГОСТ 33-2000 [35]. По данному нормативному документу была определена вязкость при 20 °С и использованием вискозиметра типа ВПЖ.

Сущность данного метода заключается в измерении времени истечения, в секундах, определенного объема жидкости под действием силы тяжести при постоянной температуре через калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр. Кинематическую вязкость ν , мм²/с, рассчитывают по формуле:

$$\nu = C \cdot t \quad (2.1)$$

где C – калибровочная постоянная вискозиметра, мм²/с²;
 t – среднее арифметическое значение времени истечения, с.

2.2.2. Определение плотности

Определение плотности жидкого продукта пиролиза проводили по ГОСТ Р 51069-97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром [36].

Сущность метода заключается в термостатировании определённого объема жидкости при заданной температуре и, после достижения температурного равновесия, измерении показания ареометра. Определение плотности в исследуемых нефтях проводили при 20 °С.

2.2.3. Определение общего содержания серы

Общее содержание сернистых соединений в образце определялось по ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты на приборе HORIBA. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектromетрии [37].

Сущность данного метода состоит в помещении анализируемого образца в пучке лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения, измерении характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнения полученного сигнала счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

2.3. Хроматомасс - спектрометрический анализ (ГХ/МС и ГХ/МС/МС)

Образцы исследовались на молекулярном уровне по биомаркерным параметрам методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС). Хроматография решает задачу разделения смесового образца на компоненты, а масс-спектрометрия отвечает за детектирование и идентификацию всех компонентов образца. Комбинация этих двух методов обеспечивает высокую селективность ко всем классам соединений и идентификацию компонентов сложных смесей, даже при их следовом количестве в образцах. [38]. В таблице 2.2 приведены условия проведения анализа.

Таблица 2.2 –Условия проведения анализа

Марка прибора	«Hewlett Packard» 6890/5973
Колонка	HP-1MS (30m x 0,25mm) фаза: 100% диметилполисилоксан Газ-носитель: гелий

Режим SIM	

Масс-спектрометрический анализ осуществлялся в режиме SIM. Он позволяет без предварительного препаративного выделения компонентов или фракций компонентов регистрировать один или несколько ионов с заданными величинами m/z . SIM режим используется для детектирования целевых аналитов в сложных образцах. В этом варианте информация о других компонентах теряется. Так как детектор в таком режиме настроен исключительно на регистрацию сигналов нескольких заданных ионов, чувствительность при этом улучшается и достигается высокая селективность при определении соединений, что является достоинством этого метода. Выбор значений отношения m/z для ХМС анализа основывался на характеристических ионах соединений (классов соединений) [8], которые лежат в основе расчета используемых в работе молекулярных параметров.

Результаты анализа собираются и обрабатываются с помощью компьютера, на котором установлено программное обеспечение системы «ChemStation». Оно позволяет для каждого иона с m/z выполнять функцию вычитания фона, интегрировать пики, с помощью этой программы автоматически рассчитывается площадь и высота пиков и осуществляется идентификация химических соединений. Идентификация пиков отдельных компонентов и расчет молекулярных параметров производились с помощью справочников по биомаркерам [8, 39]. На рисунке 2.2 представлена схема газового хроматографа в сочетании с масс-спектрометром.

Микрошприцем пробу в количестве ■ мкл вводят в испаритель хроматомасс-спектрометра, в котором установлена температура ■. Одновременно через испаритель продувают газ-носитель (гелий) со

скоростью ■ мл/мин и образовавшиеся пары вместе с газом - носителем поступают в разделительную колонку хроматографа, в которой предварительно с помощью термостата колонки устанавливают начальную температуру ■ °С. Время анализа при этой температуре составляет ■ мин и, задав скорость повышения температуры ■ °С/мин, доводят температуру термостата колонки до ■ °С. Время термостатирования при этой температуре ■ мин.

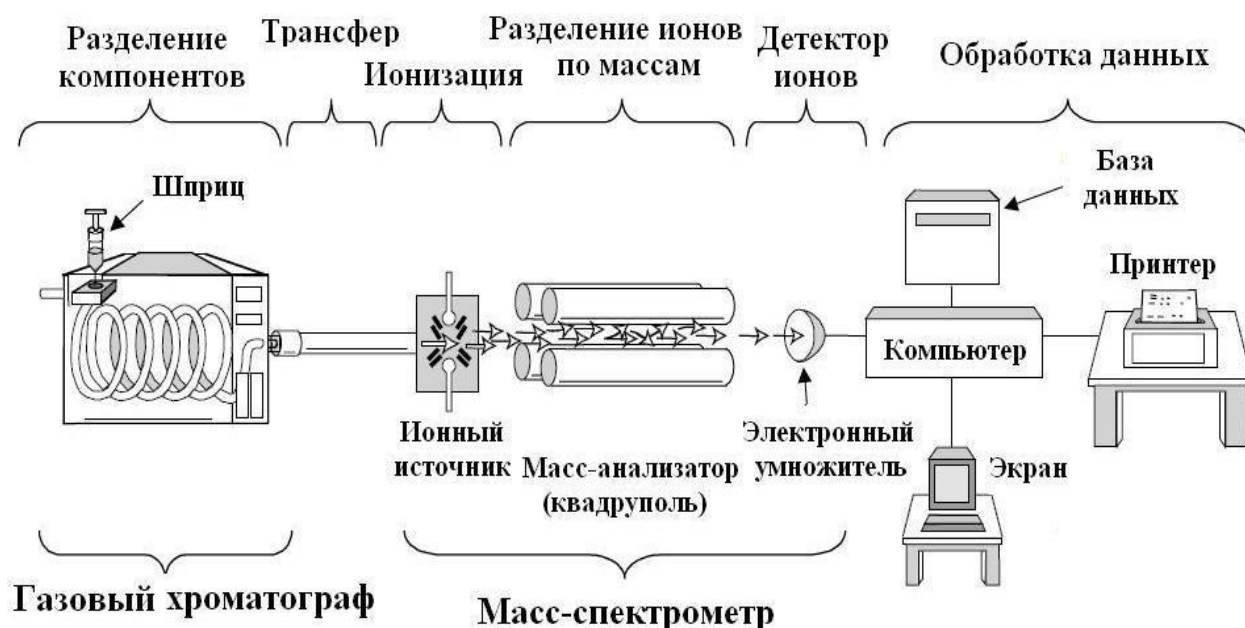


Рисунок 2.2 - Схема масс-спектрометра в комбинации с газовым хроматографом [40]

В газохроматографической колонке происходит распределение соединений между двумя фазами, одна из которых является подвижной, в качестве которой выступает инертный газ – носитель гелий, а другая – неподвижной, в качестве нелетучая жидкость - диметилполисилоксан.

Каждый компонент смеси по-разному распределяется между этими фазами за счет разной сорбционной способности, и таким образом происходит их разделение при продвижении по колонке. Компонентам с большей растворимостью требуется большее время для выхода из слоя жидкой фазы, чем компонентам с меньшей растворимостью. И так

продолжается до тех пор, пока компоненты один за другим не выйдут из слоя неподвижной фазы в источник ионов масс-спектрометра (рисунок 2.3) [41].

После капиллярной колонки хроматографа разделенные компоненты анализируемой смеси направляют в масс-спектрометр, где при разряжении в 10^{-5} мм. рт. ст. и температуре $200-300$ происходит ионизация молекул образца электронным ударом (70 эВ).

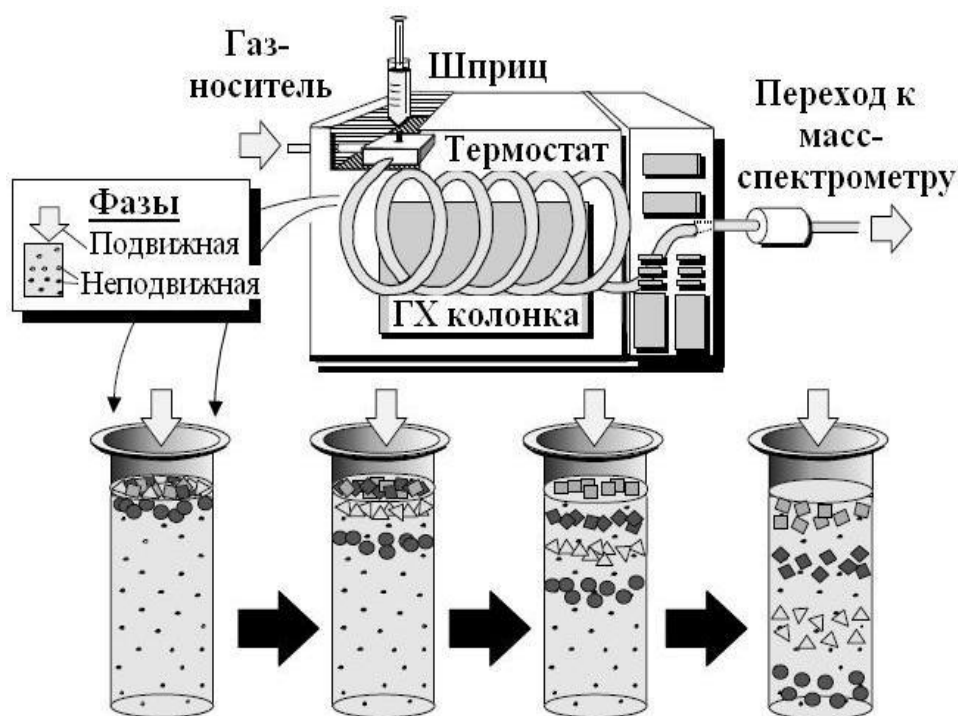


Рисунок 2.3 – Принцип действия газового хроматографа

В масс-анализаторе происходит разделение образовавшихся молекулярных и осколочных ионов в зависимости от отношения массы к заряду (m/z) и их регистрация в электронном умножителе.

Пределы регистрации (сканирования) масс: 30-550 а.е.м. В результате получают реконструированную хроматограмму, которая содержит пики всех компонентов, элюированных из колонки. Абсцисса отражает времена выхода компонентов, а ордината соответствует величине полного ионного тока в данный момент времени. Анализ хроматограммы позволяет идентифицировать химические соединения, содержащиеся в образцах, а также по площади пика определить их относительное содержание.

Для насыщенных фракций нефтей был также выполнен ГХ/МС/МС - МРМ анализ – хроматомасс-спектрометрический анализ в режиме мониторинга множественных реакций, обеспечивающий высокую разрешающую способность при идентификации высокомолекулярных циклических биомаркеров (гопанов и стеранов).

Фракции насыщенных углеводородов, выделенные из нефтей, были проанализированы на приборе “Bruker Scion 436-GC TQ” с колонкой HP-1 MS (30м; 0,25 мм). Анализ выполнялся в режиме линейного программирования температуры (от 50 °С до 250 °С скорость нагрева 10 °С/мин, и от 250 °С до 300 °С скорость нагрева 5 °С/мин, время термостатирования при 300 °С – 10 мин). Сбор и обработка данных производилась с применением программного обеспечения системы MS WorkStation.

Для детального исследования гопановых и стерановых биомаркеров использовались следующие переходы:

██████████

Молекулярные параметры, которые используются в работе, основаны на относительном содержании различных компонентов (групп компонентов) в исследуемых образцах. Их расчет выполнен по площадям хроматографических пиков отдельных компонентов, которые пропорциональны количеству соответствующего ингредиента в образце.

Рассчитанные молекулярные параметры содержат в себе информацию об уровне катагенеза и генетических особенностей образцов нефтей, которые в конечном итоге отражают состав нефти и, как следствие, ее физико-химические параметры. Перечень молекулярных параметров, рассчитанных для нефтей на основе ГХ-МС и ГХ/МС/МС анализов, представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Перечень молекулярных параметров, используемых в работе по результатам хроматомасс-спектрометрического анализа нефтей

Параметр	Описание; формула расчета; (характеристический ион)
П/Ф	Отношение пристана к фитану; P/F ; П- пристан, Ф- фитан (m/z 57)
Ki	Изопреноидный коэффициент; $(P+F)/(nC_{17}+nC_{18})$; nC_{17} nC_{18} – нормальные алканы состава C_{17} и C_{18} ; (m/z 57)
4МДБТ/1МДБТ	Метилдибензотиофеновое отношение; $4МДБТ/1МДБТ$; МДБТ – метилдибензотиофены (m/z 198)
МРI-1	Метилфенантреновый индекс; $1,5 \cdot (2-MP + 3-MP) / (0,69 \cdot Phen + 1-MP + 9-MP)$; Phen – фенантрен (m/z 178); MP – метилфенантрен (m/z 192)
Ts/Tm	Соотношение содержания Ts и Tm; Ts – 18a(H)-22,29,30-Trisnorhopane; Tm – 17a(H)-22,29,30-Trisnorhopane; (m/z 191)
Ts/(Ts+Tm)	Трисноргопановый коэффициент;
H/(H+M)	Гопан – моретановый индекс; H – гопан, M - моретан ; (m/z 191)
C35/ (C31- C35)Нор	Соотношение гопанов; Отношение суммы S и R изомеров гопана C_{35} к сумме S и R изомеров гопанов состава C_{31} - C_{35} ; (m/z 191)
C35/C34Нор	Соотношение гопанов; Отношение суммы S и R изомеров гопана C_{35} к сумме S и R изомеров гопана C_{34} (m/z 191)
ТА(I)/ ТА(I+II)	Параметр, основанный на соотношении содержания ТА стероидов; ТА(I) – сумма триароматических стеранов состава C_{20} и C_{21} ; ТА(II) – сумма триароматических стеранов состава C_{26} , C_{27} и C_{28} ; (m/z 231)
C29/C27St	Отношение суммы стеранов состава C_{29} к сумме стеранов состава C_{27} (m/z 218)
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C29)	Соотношение содержания $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ изомеров стеранов состава C_{29} ; $\beta\beta$ и $\alpha\alpha$ – S и R изомеры 5 α , 14 β , 17 β (H) –Стигмастана и 5 α , 14 α , 17 α (H) –Стигмастана; (m/z 218)
DIA/REG	Отношение диастерана $C_{27}\beta\alpha S$ к регулярному $C_{29} \alpha\alpha R$ (m/z 217)

Параметр	Описание; формула расчета; (характеристический ион)
S/(S+R) St-C ₂₉	Соотношения содержания S и R изомеров стеранов состава C ₂₉ ; S и R - изомеры 5 α , 14 α , 17 α (H) – Стилмастана, (m/z 218)
H ₃₁ S/(S+R)	Соотношения содержания S и R изомеров гопана C ₃₁ ; S и R – изомеры 7 α , 21 β (H) – 29 – Гомогопана, (m/z 191)
H ₂₉ /H ₃₀	Соотношение Гопанов состава C ₂₉ к C ₃₀

2.4. Изотопный анализ углерода

Определение изотопного состава углерода (ИСУ) нефтей выполнено на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель “Thermo Fisher Scientific”, г.Бремен, ФРГ) оборудованного элементным анализатором Flash 2000 и универсальным интерфейсом ConFlo IV, который обеспечивает коммуникацию изотопного масс-спектрометра и элементного анализатора. Схема используемого изотопного масс-спектрометра представлена на рисунке 2.4.

Определение ИСУ выполнено методом масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS), который не предполагает абсолютных измерений. При определении изотопных отношений необходимо использовать сравнение с откалиброванными стандартами. В связи с необходимостью минимизации инструментальных погрешностей, измеряли газ-стандарт непосредственно перед или после измерения пика образца. Результат измерения рассчитывается по формуле [42]:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_x - R_{std}}{R_{std}} * 1000 \quad (2.2)$$

где R – отношение распространенностей тяжелого изотопа к легкому (для изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$);

X – индекс, обозначающий измеряемый образец;

Std – индекс, обозначающий стандартный образец.

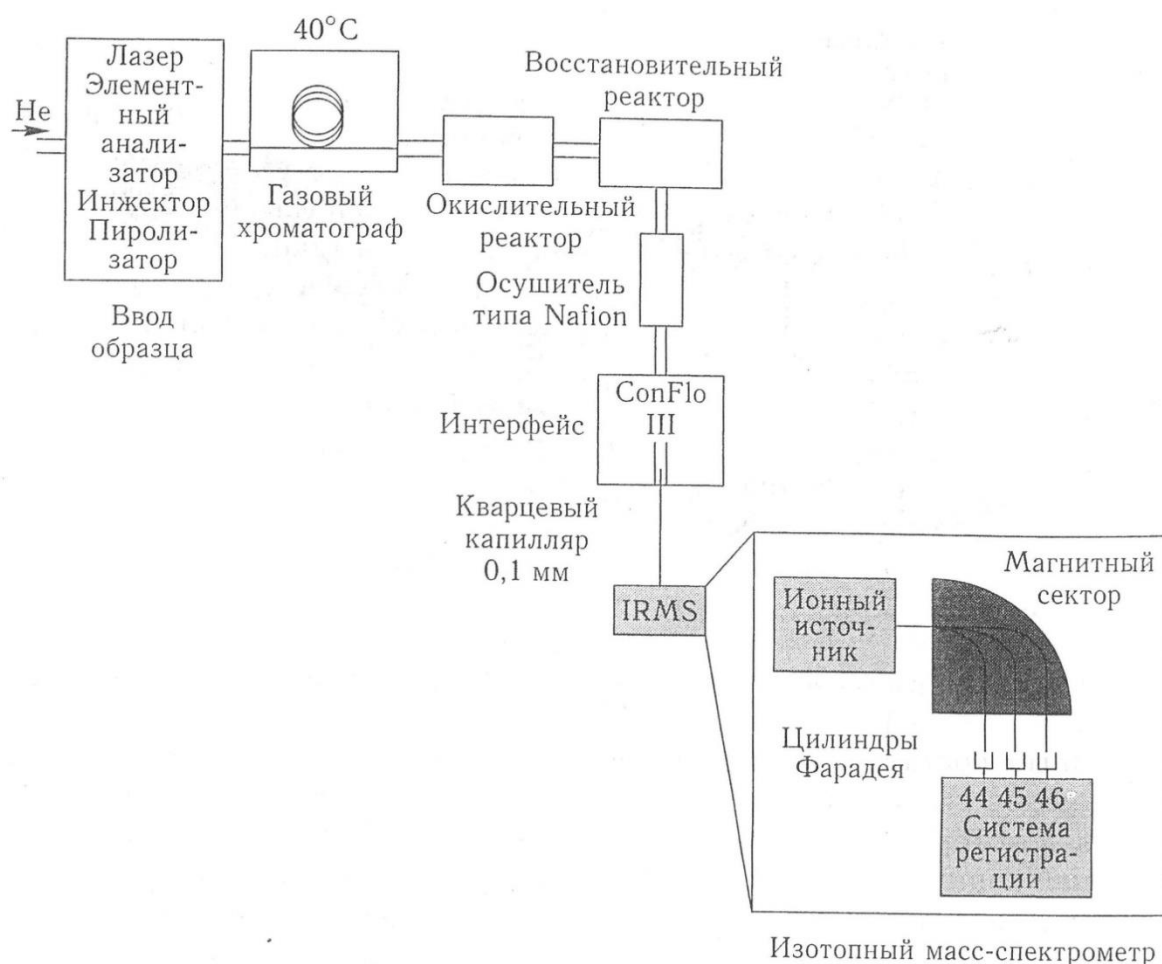


Рисунок 2.4 – Схема изотопного масс-спектрометра [42]

Определение ИСУ осуществлялось с использованием элементного анализатора. Образцы массой от ■ до ■ мг помещаются в оловянные капсулы размером ■ мм, которые затем устанавливают в устройство автоматического ввода проб (автосамплер) элементного анализатора, откуда по установленной программе эти пробы сбрасываются в окислительный реактор. Одновременно поток гелия, скорость которого ■ мл/мин, смешивают с чистым кислородом. Капсулы с образцом мгновенно сгорают, при этом происходит локальное повышение температуры до ■ °С. Затем продукты сгорания доокисляются в окислительном реакторе, который нагрет до температуры ■ °С и заполнен реактивами Cr_2O_3 и посеребренными гранулами Co_3O_4 . Из окислительного реактора, полученные чистые газы N_2 , CO_2 , оксиды азота и H_2O попадают в восстановительный реактор, который нагрет до температуры ■ °С и содержит металлическую медь и оксид меди.

В этом реакторе оксиды азота восстанавливаются до молекулярного азота, и поглощается оставшийся кислород. В ловушке с ангидроном $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ поглощается вода из потока газа-носителя He . Далее происходит разделение азота и диоксида углерода на капиллярной колонке PoraPlot Q при температуре ■ °C. Для осуществления изотопного анализа разделенные газы через устройство ConFlo 2 вводятся в ионный источник изотопного масс-спектрометра.

Для контроля достоверности результатов измерений через каждые 9-10 образцов анализировался стандартный образец МАГАТЭ – NBS-22 (mineral oil) с величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDV}} = -30,03 \text{ ‰}$. В качестве газа-стандарта при определении изотопного состава углерода использовался диоксид углерода с величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDV}} = -25,4\text{‰}$. Для каждого анализируемого компонента проводилось не менее 3 параллельных измерений. Результаты считались корректными, если расхождение между параллельными измерениями не превышало 0,2 ‰.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Физико-химические исследования нефтей

В результате физико-химических исследований нефтей были определены плотность при 20°C и 50°C, кинематическая вязкость при тех же температурах и содержание общей серы. Пробы нефтей предварительно были обезвожены хлористым кальцием. Для определения физико-химических свойств необходимо большое количество пробы нефти. В связи с чем, физико-химические свойства были определены не для всех образцов. Результаты физико-химических исследований для нефтей с достаточным количеством пробы отображены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Физико-химические исследования нефтей

ПЛОЩАДЬ	N скв.	Плотность, кг/м ³		Вязкость кин., мм ² /с		Сера, % масс.
		20°C	50°C	20°C	50°C	
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■

Продолжение таблицы 4

ПЛОЩАДЬ	N скв.	Плотность, кг/м ³		Вязкость кин., мм ² /с		Сера, % масс.
		20°C	50°C	20°C	50°C	
Урманское	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■
Смоляное	■	■	■	■	■	■
Солоновское	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■
Южно-Табаганское	■	■	■	■	■	■
Казанское	■	■	■	■	■	■
Южно-Тамбаевское	■	■	■	■	■	■

Согласно данным, представленным в таблице 3.1 и на рисунке 3.1, исследованные нефти характеризуются широким разбросом значений физико-химических параметров. При этом следует отметить, что плотность исследуемых палеозойских нефтей и содержание серы находится в прямой зависимости друг от друга.

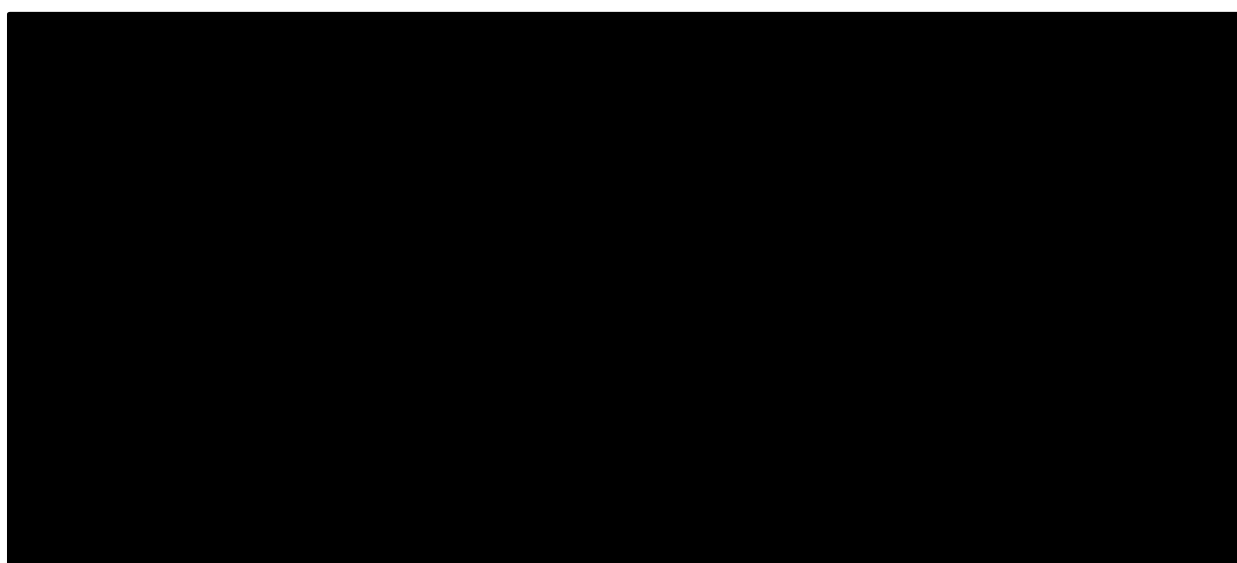


Рисунок 3.1 – Взаимосвязь плотности и содержания серы в исследуемых нефтях

Плотность нефтей Арчинского месторождения при 20°C изменяется в пределах от [REDACTED] кг/м³, вязкость – от [REDACTED] мм²/с. Содержание серы колеблется от [REDACTED] % масс.. Плотность нефтей Урманского месторождения находится в пределах от [REDACTED] кг/м³, значение вязкости меняется в пределах от [REDACTED] для скважины [REDACTED] до [REDACTED] мм²/с, характерной для скважины [REDACTED]. Содержание серы в нефтях Урманского месторождения – от [REDACTED] % масс. Плотность нефтей из остальных месторождений изменяется в пределах от [REDACTED] кг/м³, вязкость – от [REDACTED] мм²/с, самое большое содержание серы составило [REDACTED] % масс. для нефти Солоновского месторождения.

Согласно ГОСТ Р 51858-2002 исследуемые нефти относятся к малосернистым и сернистым нефтям, так как содержание серы не превышает 1,8 % масс [43]. Значение плотности для исследуемых нефтей имеет большой разброс, поэтому классифицировать нефть к одному типу невозможно. К 0 типу относятся нефти Арчинского месторождения скважины [REDACTED]; Урманского месторождения [REDACTED] скважины; а также нефть Кулгинского месторождения скважины [REDACTED]. К 1 типу относится нефть Арчинского месторождения скважины [REDACTED] и скважина [REDACTED] Урманского месторождения. Ко 2 типу согласно ГОСТ Р 51858-2002 относятся нефти с плотностью 850,1 – 870,0 кг/м³ при 20°C, в данном случае это нефти Арчинского месторождения скважины [REDACTED]; Кулгинского месторождения скважина [REDACTED]; Герасимовского месторождения скважина [REDACTED]; Казанского месторождения скважина [REDACTED]. К 3 типу относятся все остальные нефти, так как их плотность при 20°C находится в пределах 870,1 – 895,0 кг/м³.

3.2. Хроматомасс-спектрометрические исследования нефтей

Неразделенные пробы нефтей были проанализированы на хроматомасс-спектрометре Hewlett-Packard 6890/5973, в результате чего были получены реконструированные хроматограммы, анализ которых

позволил идентифицировать химические соединения и, с помощью программного обеспечения системы ChemStation, определить их относительное содержание в образцах посредством площади пиков индивидуальных веществ (биомаркеров). В ходе выполнения работы на основе рассчитанных соотношений площадей пиков компонентов были определены основные молекулярные параметры, которые наиболее полно отображают происхождение нефти и ее характеристики. Результаты хроматомасс-спектрометрического анализа нефтей приведены в таблице 3.2. В приложении Б представлены типичные масс-фрагментограммы нефтей.

Таблица 3.2 – Значения молекулярных параметров исследуемых нефтей по результатам ГХ/МС – анализа в режиме SIM

Месторождение	№ скв.	П/Ф	Ki	4МДБТ/ 1МДБТ	МРІ-1	ТА(І)/ ТА(І+ІІ)	АВІ
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■

Месторождение	№ скв.	П/Ф	Ki	4МДБТ/ 1МДБТ	МРІ-1	ТА(І)/ ТА(І+ІІ)	АВІ
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■	■
Смоляное	■	■	■	■	■	■	■
Солоновское	■	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■	■
Герасимовское	■	■	■	■	■	■	■
Южно - Табаганское	■	■	■	■	■	■	■
Западно - Карайское	■	■	■	■	■	■	■
Казанское	■	■	■	■	■	■	■
Лугинецкое	■	■	■	■	■	■	■
Нижнетабаганское	■	■	■	■	■	■	■
Останинское	■	■	■	■	■	■	■
Северо - Калиновое	■	■	■	■	■	■	■
Южно - Тамбаевское	■	■	■	■	■	■	■
Южно - Тамбаевское	■	■	■	■	■	■	■

Для детального исследования высокомолекулярных циклических биомаркеров гопанов и стеранов был выполнен ГХ/МС/МС – МРМ анализ насыщенных фракций нефтей, который обеспечивает высокую

разрешающую способность. Значения рассчитанных параметров отображены в таблице 3.3. Типичные масс-хроматограммы по использованным переходам представлены в приложении В.

По результатам определения основных соотношений содержания биомаркеров в палеозойских нефтях, представленных в таблицах 3.2 и 3.3, можно судить о катагенетическом созревании нефтей, условиях осадконакопления и исходном составе биопродуцентов.

Исследуемые палеозойские нефти характеризуются небольшими значениями параметра П/Ф, который характеризует как тип ОВ, так и режим его накопления на стадии седиментогенеза и диагенеза [1, 44-46]. Считается, что преобладание пристана характерно для ОВ наземной растительности, а фитана - для ОВ морского происхождения. Источником же этих компонентов является фитол, который входит в состав хлорофилла, в окислительной среде из него происходит образование пристана, восстановительная среда способствует образованию из фитола фитана [46]. В данном случае для исследуемых нефтей параметр изменяется в пределах от [REDACTED] (таблица 3.2), что указывает на восстановительные условия образования ОВ, генерировавшего нефти, а также преимущественно морской состав биопродуцентов. Это также подтверждается значениями других молекулярных параметров.

На восстановительные условия указывают значения отношения гопанов состава C35 и C34 (параметр C35/C34Нор [REDACTED]).

На тип ОВ, участвующего в образовании нефтей, также указывает соотношение регулярных стеранов состава C27-C29. Преобладание стеранов состава C29 свидетельствует о высокой роли наземной растительности в формировании исходного ОВ, преобладание стеранов состава C27 – ОВ морского происхождения [8]. Однако высокое содержание C29 стерана также может наблюдаться в породах древнего возраста, в том числе палеозойского, так как в то время не могло быть высших растений, а C29 стераны образовались из синезеленых морских водорослей [47,48].

Таблица 3.3 – Значения молекулярных параметров фракций насыщенных углеводородов исследуемых нефтей по результатам ГХ/МС/МС – анализа в режиме МРМ (биомаркерный анализ)

Месторождение	№ скв.	T24/ T26	C29/ C27St	C28/ C27St	C35/ (C31-35)Hop	C35/ C34Hop	DIA/ REG	Ts/Tm	H29/ H30	H31 S/(S+R)	H/ (H+M)	bb/(aa+bb) C29St	S/(S+R) (C29St)
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Продолжение таблицы 3.3

Месторож- дение	№ скв.	T24/ T26	C29/ C27St	C28/ C27St	C35/ (C31-35)Hop	C35/ C34Hop	DIA/ REG	Ts/Tm	H29/ H30	H31 S/(S+R)	H/ (H+M)	bb/(aa+bb) C29St	S/(S+R) (C29St)
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	┐	┐	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	┐	┐	■	■	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Смоляное	┐	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Солоновское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Южно- Табаганское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Нижнетабага нское	┐	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Северо- Калиновое	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Южно- Тамбаевское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Южно- Тамбаевское	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Преобладание C29 стерана (значения отношения C29/C27St около ■■■) в исследованных нефтях (таблица 3.2), наряду с низкими значениями П/Ф (восстановительные условия осадконакопления ОВ) указывают на преимущественно морской состав биопродуцентов.

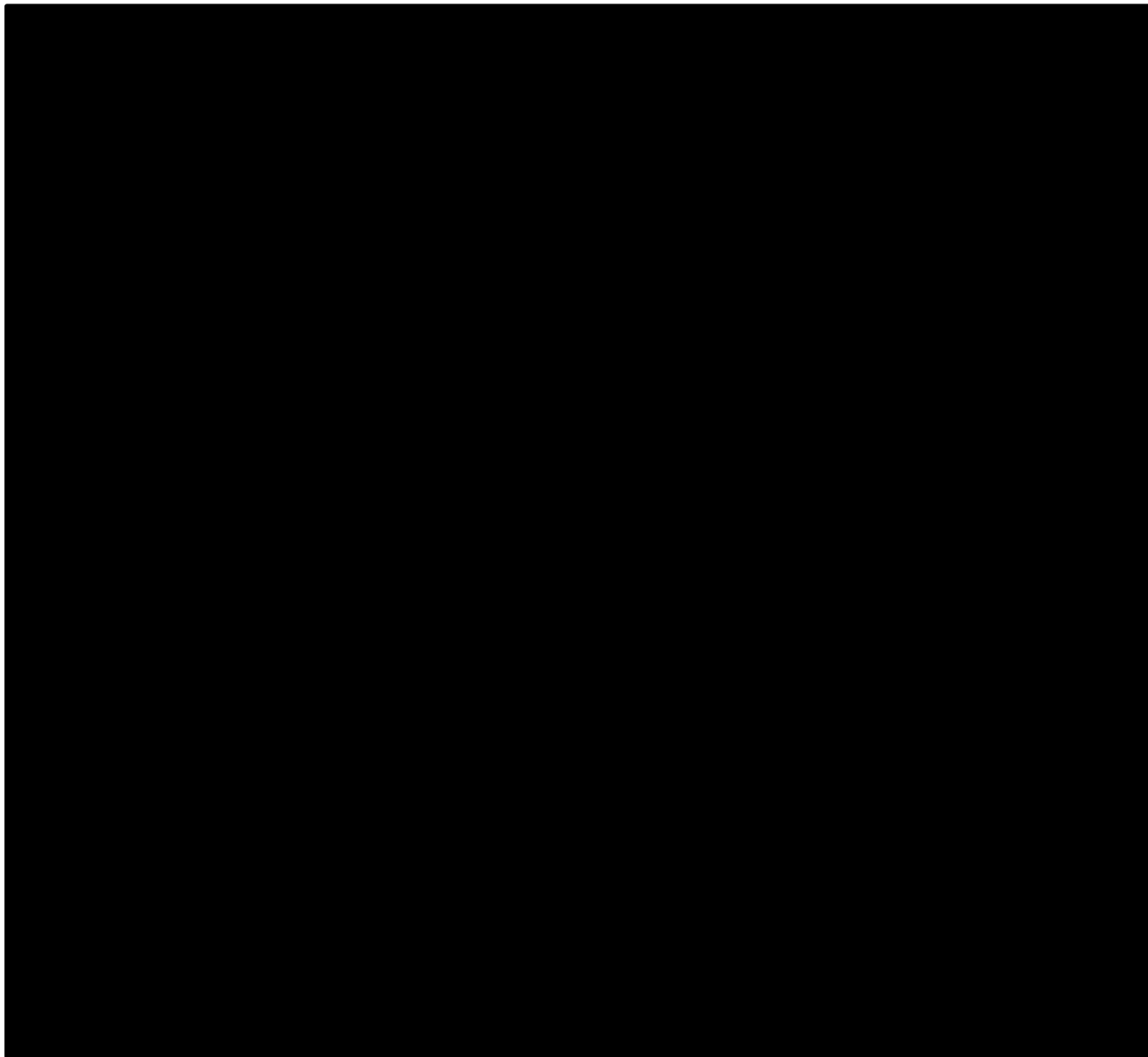


Рисунок 3.2 – Взаимосвязь фациально-генетических молекулярных параметров исследуемых нефтей

Также в нефтях были рассчитаны отношение C28/C27 стеранов и параметр ABI (соотношение длинноцепочечных алкилбензолов состава C20-C25) [49]. В работе [50] особенность распределения алкилбензолов использовалась в качестве диагностического признака при выделении

палеозойских нефтей Западной Сибири. Коэффициенты C_{28}/C_{27} и ABI рекомендуется применять в совокупности с отношением C_{29}/C_{27} стеранов для определения типа ОВ палеозойских и более древних пород [51]. Также наблюдается прямая зависимость между этими параметрами (рисунок 3.2 – в). Полученные значения ABI [] и пониженные значения $C_{28}/C_{27}St$ ([]) (таблицы 3.2 и 3.3) подтверждают морской генезис ОВ. Нефти Западно-Карайского и Останинского месторождения имеют пониженные значения ABI ([] соответственно), что указывает на то, что в их образовании участвовали морские биопродуценты, имеющие отличительные признаки, которые также характерны для палеозойских нефтей (рисунок 3.2 – а,в).

Параметр, основанный на относительном распределении гомогенов $C_{31}-C_{35}$ также характеризует окислительно-восстановительные условия накопления ОВ. Более высокие значения этого параметра свидетельствуют о восстановительном режиме осадконакопления и морских биопродуцентов, участвующих в генерации нефтей, что соответствует исследуемым нефтям (среднее $C_{35}/(C_{31}-C_{35})_{Nor}$ []).

Значение отношения диастеранов к регулярным стеранам (DIA/REG) отражает минеральную составляющую нефтематеринской породы (НМП) (карбонатные или глинистые) и катагенез ОВ [8,52,53]. В исследуемых нефтях этот параметр изменяется в значительных пределах ([]). Низкие значения параметра указывают на участие в генерации нефтей преимущественно карбонатных пород. Повышенные значения отношения DIA/REG характерны для нефтей северной части Арчинского месторождения и Урманского месторождения, что связано, скорее всего, с высоким катагенезом (рисунок 3.2-г). Пониженными значениями этого параметра ([]) характеризуются нефти Кулгинского (скважины []) и Солоновского месторождения. Кроме того, в исследуемых нефтях прослеживается зависимость содержания диастеранов от окислительно-восстановительного режима, выраженного через П/Ф (рисунок 3.2-б).

В целом, исследуемые нефти характеризуются широкой изменчивостью отношения тетрациклического гопана к трициклическим ($T_{24}/T_{26} = \text{■}$), (таблица 3.3, рисунок 3.2 - г). Повышенные значения параметра указывают на лагунные условия накопления ОВ с высокой соленостью [8]. Следует отметить, что в пределах Арчинского месторождения этот параметр меняется более чем в два раза (пониженные значения отмечаются в нефтях северной части месторождения). Максимальные значения параметра T_{24}/T_{26} характерны для нефтей Кулгинского, Солоновского и Южно-Тамбаевского месторождений (рисунок 3.2-в,г).

Следует отметить, что нефти Урманского месторождения в целом характеризуются более узкими вариациями значений фациально-генетических параметров (P/F , $C_{35}/C_{34}Nor$, $C_{29}/C_{27}St$) по сравнению с остальными нефтями (рисунок 3.2). Это указывает на то, что ОВ генерировавшее нефти Урманского месторождения формировалось в более стабильных условиях, чем ОВ, участвовавшее в генерации нефтей других месторождений.

Исследуемые нефти характеризуются низкими значениями параметра K_i (■), что указывает на высокую стадию катагенеза ОВ, участвовавшего в генерации этих нефтей.

Параметры катагенеза, которые основаны на стеранах: $20S/(20S+20R)$ и $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$, - достигли своих предельных значений (■ соответственно) при достижении пика главной фазы нефтегенерации. То же самое касается и моретанового индекса $H/(H+M)$, значение которого изменяется в узком диапазоне (■), что подтверждает высокий катагенез ОВ.

В исследуемых нефтях наблюдается широкое изменение параметра $4MDBT/1MDBT$ (от ■ , таблица 3.2, рисунок 3.3), что связано с длительным периодом накопления палеозойских отложений и, как следствие, большим различием в условиях накопления ОВ, которые оказали влияние на значения этого параметра.

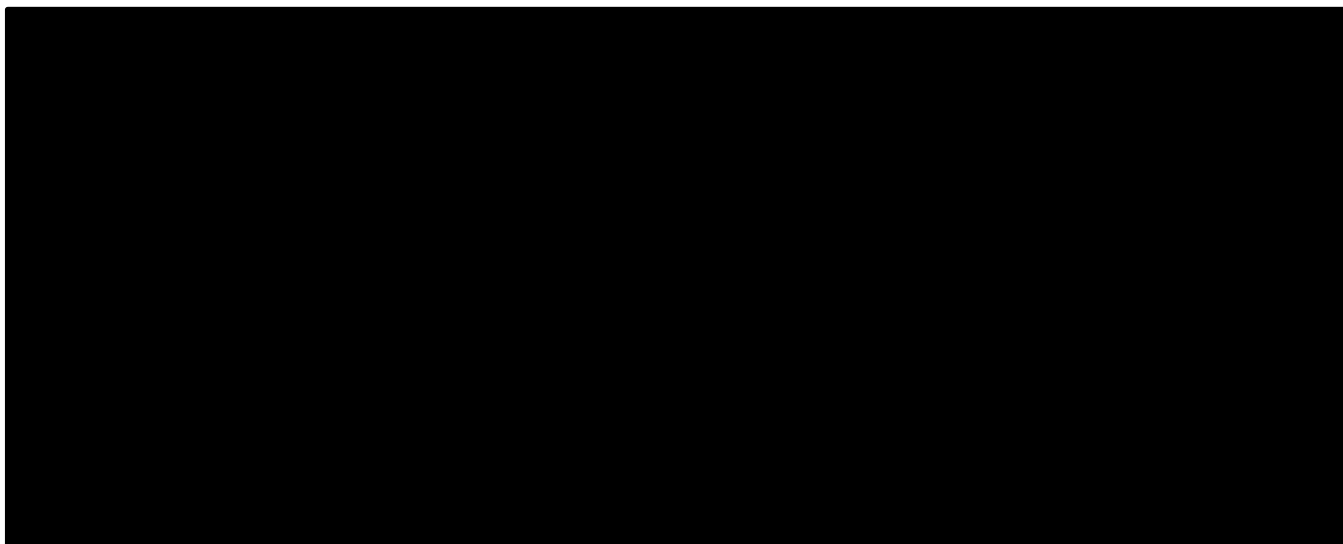


Рисунок 3.3 – Взаимосвязь параметров катагенеза в исследуемых нефтях

Согласно таблиц 3.2 и 3.3, а также рисунка 3.3, можно сделать вывод о том, что к наиболее катагенетически превращенным нефтям относятся Солоновское, Кулгинское, Южно-Тамбаевское месторождения, наиболее незрелые нефти – Лугинецкое, Останинское, Западно-Карайское и Смоляное месторождения.

Среди исследуемых палеозойских нефтей благодаря сравнительному анализу и сопоставлению вышеперечисленных фациально-генетических параметров (П/Ф, ABI, C29/C27St, DIA/REG) и параметров катагенеза (Ki, MPI-1, 4МДБТ/1МДБТ) можно выделить группу нефтей, которая отличается по своим свойствам от остальных исследуемых нефтей. Обособленность ее отчетливо видна на рисунках 3.2 и 3.3. К этой группе относятся нефти Кулгинского месторождения (скважина [REDACTED]), Южно-Тамбаевского месторождения (скважины [REDACTED]), а также [REDACTED] скважина Солоновского месторождения.

Нефти Кулгинского и Южно-Тамбаевского месторождения из скважины [REDACTED] характеризуются высокими значениями ABI, что говорит о повышенном содержании нечетных нормальных алкилбензолов, которые сохранили свою структуру благодаря определенным условиям осадконакопления ОВ – бескислородной водной толще. Их источником предположительно являются морские водорослевые формы жизни и/или древние формы грибов [54]. Также

для выделенной группы нефтей характерно более высокое содержание тетрациклического терпана (отношение T_{24}/T_{26}), чем для остальных палеозойских нефтей. Как уже отмечалось выше, по молекулярным параметрам катагенеза выделенные нефти также отличаются, им соответствуют самые низкие значения параметра K_i , по сравнению с остальными нефтями, что говорит о высокой степени их катагенеза. Можно предположить, что источник ОВ для Кулгинского, Южно-Тамбаевского и Солоновского месторождения является отличным от всех остальных палеозойских нефтей, при этом условия его накопления одинаковые для всех исследуемых нефтей (восстановительные условия).

Внутри одного месторождения также может произойти разделение на группы, что и наблюдается для Арчинских нефтей, которые разделяются на нефти из северной части месторождения (скважины [REDACTED]) и нефти из южной части (таблица 3.2 и 3.3, рисунок 3.4). Различия данных нефтей подтверждаются большинством рассчитанных молекулярных параметров. Например, отношение T_{24}/t_{26} для северных нефтей [REDACTED], а для южных – [REDACTED]; отношение DIA/REG для северных нефтей [REDACTED], для южных – [REDACTED].

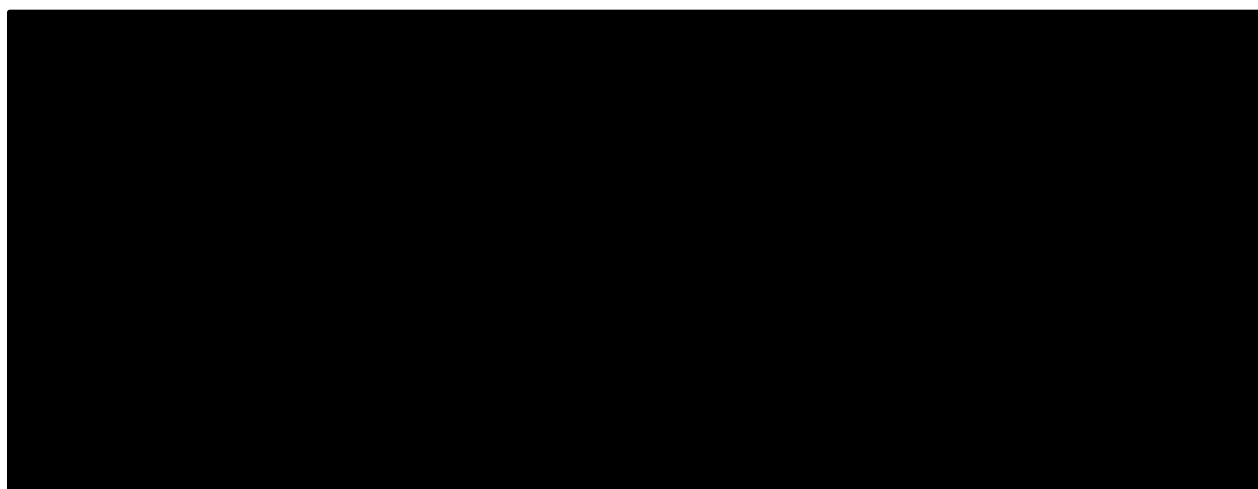


Рисунок 3.4 – Взаимосвязь молекулярных параметров нефтей Арчинского месторождения

Различия наблюдаются и в физико-химических свойствах этих нефтей: содержание серы для северных нефтей [REDACTED] % масс., а для южных – [REDACTED] % масс. (рисунок 3.5).

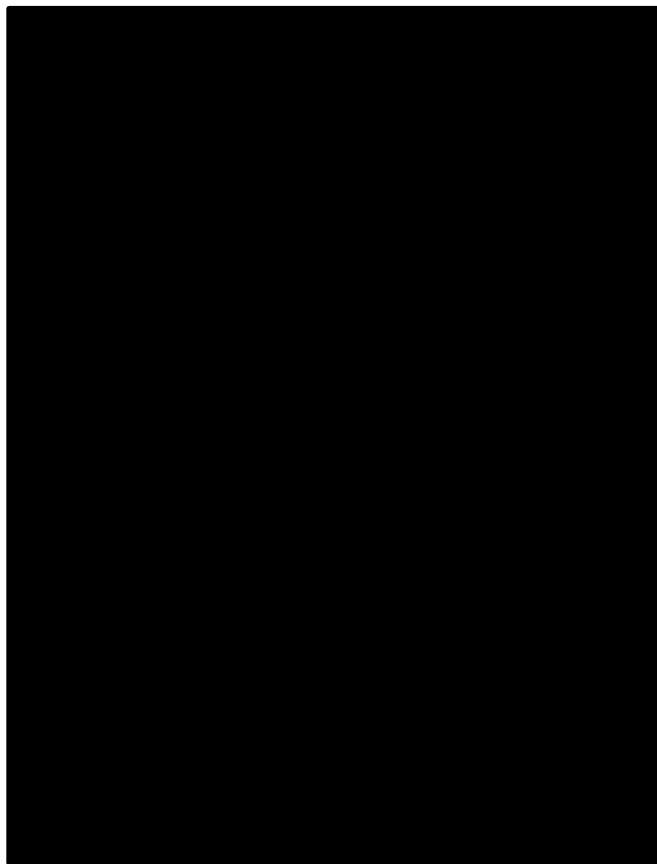


Рисунок 3.5 – Схематическая карта расположения скважин Арчинского месторождения и их характеристики: в числителе – параметр П/Ф, в знаменателе – содержание серы

3.3. Изотопный состав углерода нефтей

Изотопный состав углерода нефтей, наравне с хроматомасс-спектрометрическим исследованием, позволяет определить тип исходной биомассы, условия, при которых образовывалась нефть, пути ее миграции.

Определение изотопного состава углерода нефтей выполнено для наиболее представительных образцов исследуемых месторождений.

Результаты измерения представлены в виде величины $\delta^{13}\text{C}$ и приведены к международному стандарту PDB. В таблице 3.4 и на рисунке 3.6 приведены значения $\delta^{13}\text{C}$ нефтей и их хроматографических фракций.

Таблица 3.4 – Изотопный состав углерода нефтей и их хроматографических фракций

Месторождение	Скв.	Нефть	ПНФ	Ароматика	Смолы	Асфальтены
		$\delta^{13}\text{C}$, ‰				
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Арчинское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■
Урманское	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■
Кулгинское	■	■	■	■	■	■
Смоляное	■	■	■	■	■	■
Солоновское	■	■	■	■	■	■
Южно- Табаганское	■	■	■	■	■	■
Южно- Тамбаевское	■	■	■	■	■	■
Южно- Тамбаевское	■	■	■	■	■	■

Как видно из таблицы 3.4 и рисунка 3.6 разброс значений для исследуемых нефтей достаточно большой. Самый тяжелый изотопный состав углерода нефти и всех фракций характерен для образца Южно - Тамбаевского месторождения (скважина ■■■), самый легкий – для Кулгинского месторождения (скважина ■■■). Изотопный состав углерода остальных скважин Кулгинского месторождения (■■■■■■■■■■) также относится к легкому, однако скважина ■■■ характеризуется более высокими значениями величины $\delta^{13}\text{C}$. К изотопно тяжелым нефтям среди всех проанализированных можно отнести образцы Смоляного и Южно - Тамбаевского месторождения (скважина ■■■).

Среди исследованных нефтей к изотопно легкой можно отнести и нефть Солоновского месторождения. Изотопный состав углерода парафино –

нафтеновой фракции нефти Южно - Табаганского месторождения скважины ■■■, ароматической фракции и сырой нефти этой залежи также является одним из легких.

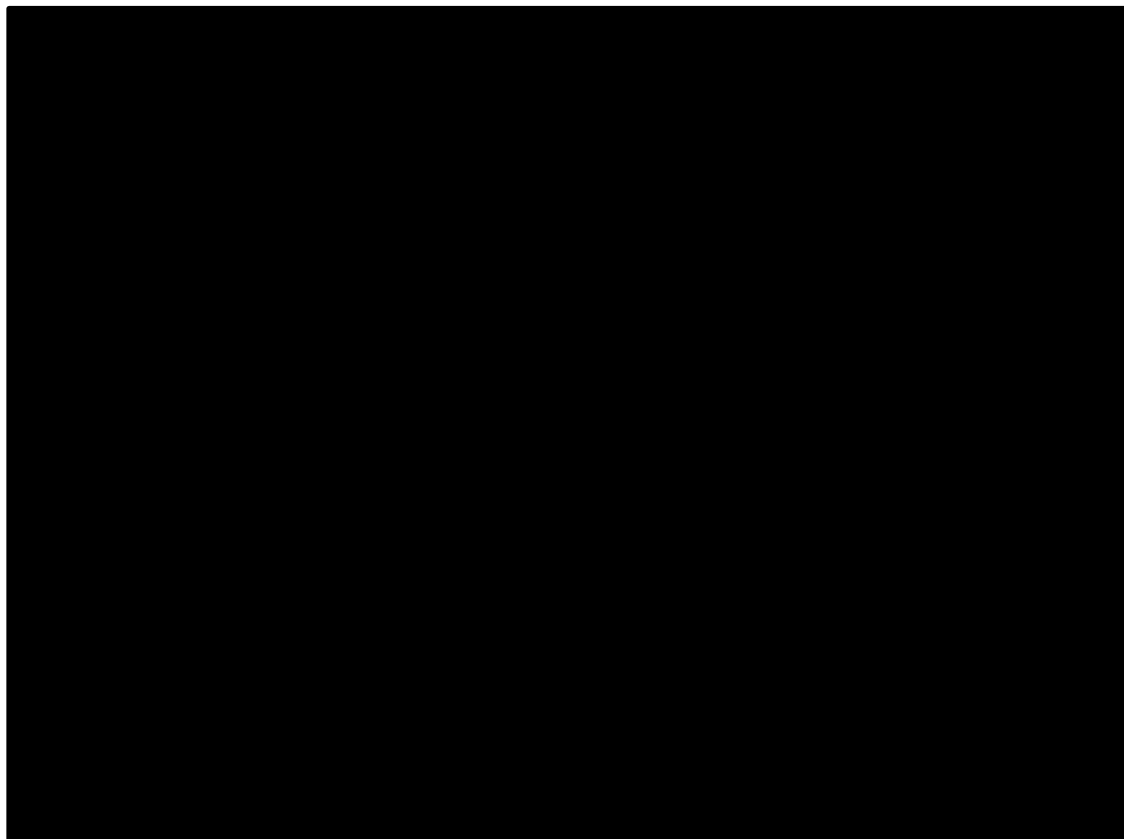


Рисунок 3.6 – Изотопный состав углерода нефтей и их хроматографических фракций

Нефти Арчинского месторождения занимают промежуточное положение по составу углерода нефтей и выделенных фракций. Наиболее легким изотопным составом обладает нефть из скважины ■■■ (северная часть месторождения), ■■■ скважина по значениям величины $\delta^{13}\text{C}$ немногим отличается от нее. Скважины ■■■ (южная часть месторождения) характеризуются очень близким изотопным составом.

Изотопный состав углерода нефтей Урманского месторождения близок по значениям к составу нефтей Арчинского месторождения из скважин северного блока (■■■■■■■■■■), а также Урманские нефти характеризуются близким между собой значениями величины $\delta^{13}\text{C}$.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений

Исследование особенностей палеозойских нефтей Томской области проводится с целью дальнейшего определения оптимальных условий для их переработки. Однако, помимо палеозойских нефтей, есть и другие типы нефтей, которые также используются для переработки. Автором [50] на юго-востоке западной Сибири были выделены следующие типы нефтей: баженовский, тогурский, палеозойский и смешанные нефти.

Проведем оценку сравнительной эффективности палеозойских нефтей с помощью оценочной карты, которая приведена в таблице 4.1. Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [57]:

$$K = \sum B_i B_i, \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таблица 4.1 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Bg	Tg	Pz	Bg	Tg	Pz
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Качество получаемых продуктов	0,2	4	4	3	0,80	0,80	0,60
Наличие действующих заводов по переработке	0,04	4	3	2	0,16	0,12	0,08
Экологичность переработки	0,15	4	4	3	0,60	0,60	0,45
Запасы нефти	0,18	3	3	5	0,54	0,54	0,90
Нефтедобыча	0,09	4	4	3	0,36	0,36	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность продукта	0,09	4	3	4	0,36	0,27	0,36
Финансирование научного исследования	0,07	4	3	5	0,28	0,21	0,35
Перспективность исследования	0,18	4	4	5	0,72	0,72	0,9
Итого	1				3,82	3,62	3,91

Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что переработка палеозойских нефтей является конкурентоспособной, качество получаемых продуктов соответствует стандартам, что гарантирует спрос на продукты их переработки. Кроме того, вовлекая в переработку палеозойские нефти решается вопрос роста объемов нефтедобычи и развития минерально-сырьевой базы.

4.1.3. SWOT-анализ

Проведем комплексный анализ научно-исследовательского проекта с целью исследования внешней и внутренней среды. Описание сильных и слабых сторон проекта, а также выявленные возможности и угрозы для реализации исследования особенностей палеозойских нефтей, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Комплексная оценка возможностей и угроз с учетом сильных и слабых сторон

	Сильные стороны:	Слабые стороны:
	С1. Экологичность технологии переработки нефтей	Сл1. Значительная обводненность нефтей
	С2. Наличие действующей установки по переработке палеозойской нефти	Сл2. Большой срок поставок материалов и комплектующих, используемых при проведении научного исследования
	С3. Наличие бюджетного финансирования	
	С4. Квалифицированный персонал, участвующий в исследовании образцов	
	С5. Наличие необходимого оборудования для проведения исследования образцов нефтей, мощная база технологий	
	С6. Богатый научный потенциал	

Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Использование инновационной инфраструктуры ОАО «ТомскНИПИнефть» В3. Перспективы наращивания минерально-сырьевой базы В4. Значительные запасы палеозойских нефтей В5. Улучшение качества переработки	Использование инфраструктуры ТПУ и ОАО «ТомскНИПИнефть» в совокупности с наличием квалифицированного персонала, необходимого оборудования и финансирования позволит профессионально исследовать палеозойские нефти и повысить качество переработки.	Использование инфраструктуры ТПУ позволит разработать методы разрушения эмульсии. Сокращение сроков поставок или смена поставщика
Угрозы: У1. Ужесточение государственных стандартов на продукты нефтепереработки У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3. Коррозионно-агрессивных подземная среда месторождений У4. Большие экономические затраты на исследование и разработку месторождений У5. Сложности при разработке месторождений и добыче палеозойских нефтей (отсутствие стандартных методик)	Наличие необходимого оборудования для исследования образцов покроет несвоевременное финансовое обеспечение, а квалифицированный персонал и богатый научный потенциал сможет разрешить сложности при разработке месторождений, что позволит вовлечь в переработку большие запасы нефти.	Слабые стороны проекта способствуют уменьшению спроса и развитию конкуренции. Ужесточение стандартов приведет к необходимости более полного обезвоживания нефти, что приведет к увеличению качества продуктов.

4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии жизненного цикла научной разработки полезно оценивать степень ее готовности к коммерциализации и уровень собственных знаний для ее проведения. В таблице 4.3 отразим показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

При проведении анализа по таблице по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле [57]:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Таблица 4.3 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	3
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	3

Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	5	5
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	3
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	3
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ	66	60

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так как в данном случае, значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации.

Успешное развитие разработки палеозойских отложений одинаково значимого для всех недропользователей дела. Они располагают мощной базой технологий, высококвалифицированными кадрами и богатым научным потенциалом. Однако каждой из компаний необходимо вкладывать значительные ресурсы в освоение докембрийских залежей, также не обойтись без участия государства в финансировании данной разработки.

4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Задача данного раздела магистерской диссертации – это выбор метода коммерциализации объекта исследования и обоснование его целесообразности.

При коммерциализации научно-технических разработок владелец объектов интеллектуальной собственности преследует вполне определенную цель, которая во многом зависит от того, куда в последующем он намерен

направить полученный коммерческий эффект. В нашем случае, исследование выполняется на базе ОАО “ТомскНИПИнефть”, соответственно владельцем выступает юридическое лицо и полученные средства с научно-технической разработки используются для продолжения научных исследований.

Выделяют следующие методы коммерциализации научных разработок: торговля патентными лицензиями, передача ноу-хау, инжиниринг, франчайзинг, организация собственного предприятия, передача интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия, организация совместного предприятия, т.е. объединение двух и более лиц для организации предприятия, организация совместных предприятий.

Проанализировав перечисленные методы коммерциализации, пришли к выводу, что инжиниринг является наиболее подходящим методом. В данном случае консультантом выступает ОАО “ТомскНИПИнефть”, который выполняет комплекс геохимических исследований для заказчиков (разных компаний), на основании которого делается вывод о формировании нефтегазоносности района исследования, что используется заказчиком для геолого-разведочных работ и разработки месторождений, а также распознаются особенности (характеристики) нефтей, что используется для определения оптимальных условий их переработки, обеспечения оптимальных режимов эксплуатации оборудования на промышленных объектах нефтегазопереработки и нефтегазохимии, с точки зрения энерго- и ресурсоэффективности.

4.2. Инициация проекта

Инициации проекта необходима для определения целей и содержания, а также первоначальных финансовых ресурсов проекта. Вся информация по проекту закрепляется в уставе проекта, который документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта имеет следующую структуру:

- **Цели и результат проекта.** В данном разделе приведем информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представим в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Заказчики исследования	Выполненный комплекс геохимических исследований
Консультант	Получение финансирования
Сотрудники ЛГиПН	Научные открытия

В таблице 4.5 представим информацию о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.5 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследование особенностей палеозойских нефтей Томской области
Ожидаемые результаты проекта:	Классификация нефтей по группам согласно их свойствам
Требования к результату проекта:	Требование:
	Физико-химические свойства нефтей
	Молекулярные параметры нефтей
	Изотопный состав нефтей
	Классификация палеозойских нефтей должна отражать различия в условиях их образования, залегания, отличие по физико-химическим параметрам.

- **Организационная структура проекта.** На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определена роль каждого участника в данном проекте, а также прописаны функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в

проекте. Эту информацию представим в следующей форме: ФИО, основное место работы, должность, Роль в проекте, Функции, трудозатраты.

- ✓ Гончаров И.В., ЛГиПН ОАО “ТомскНИПИнефть”, Заведующий лабораторией, Руководитель магистерской диссертации от ОАО “ТомскНИПИнефть, Координирует деятельность участников проекта, 30 часов.
- ✓ Кривцова Н.И., НИ ТПУ, доцент, Руководитель магистерской диссертации от НИ ТПУ, Координирует деятельность магистранта, 26 часов.
- ✓ Криницына З.В., НИ ТПУ, доцент, Эксперт проекта, Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела финансовый менеджмент, 8 часов.
- ✓ Чулков Н.А., НИ ТПУ, Доцент, начальник центра “Безопасность образовательного учреждения”, Эксперт проекта, Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела социальная ответственность, 8 часов.
- ✓ Сыскина А.А., НИ ТПУ, доцент, Эксперт проекта, Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела на иностранном языке, 8 часов.
- ✓ Климова Е.В., ОАО “ТомскНИПИнефть”, НИ ТПУ”, техник, студент, Магистрант, Выполняет работы по проекту, 480 часов.

Общее количество трудозатрат в проекте равно 560 часов.

- **Ограничения и допущения проекта.**

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованны в рамках данного проекта. Ограничениями проекта являются источник финансирования - ОАО ”ТомскНИПИнефть”, и сроки проекта: дата утверждения плана исследования - февраль 2016, дата завершения проекта - июнь 2016.

4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1. Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 4.2 представлена иерархическая структура работ по выполняемому исследованию.

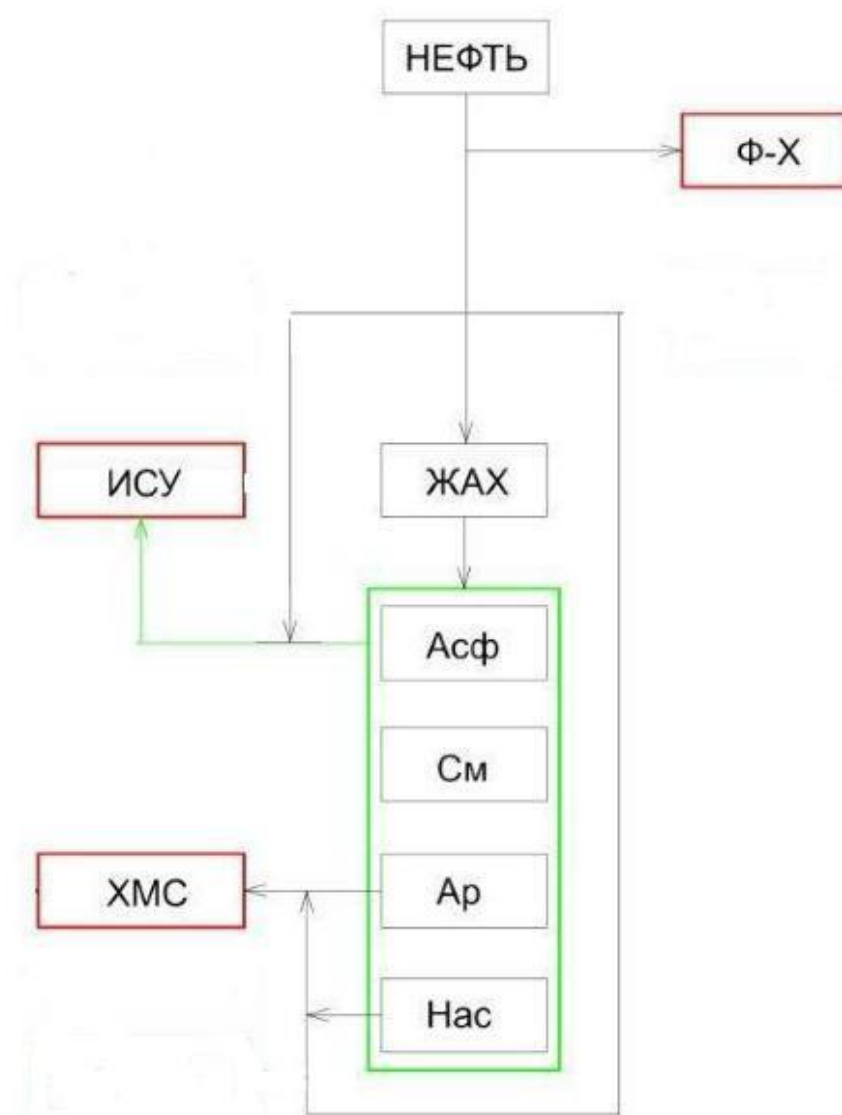


Рисунок 4.2 - Иерархическая структура работ по исследованию:

Ф-Х – физико-химические исследования; ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография; Асф – асфальтены; См – смолы; Нас – насыщенные углеводороды; ИСУ – Изотопный состав углерода нефтей ;ХМС – хромато-масс-спектрометрический анализ; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

4.3.2. Контрольные события проекта

В рамках данного раздела определим ключевые события проекта, их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты. Эту информацию сведем в таблицу 4.6.

Таблица 4.6 - Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат
1	Разработка задания на дипломную работу	11.02.2016	Утвержденное задание
2	Выбор направления исследования	29.02.2016	Составленный список нефтей, которые отобраны на исследование
3	Лабораторные исследования	30.04.2016	Физико-химические, молекулярные и изотопные параметры нефтей
4	Анализ полученных данных	31.05.2016	Разделение нефтей на группы

4.3.3. План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представим в виде таблицы 4.7.

Таблица 4.7 - Календарный план проекта

Код работы	Название	Длит-ть, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение задания	5	11.02.2016	15.02.2016	Гончаров И.В. Кривцова Н.И.
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	9	16.02.2016	24.02.2016	Климова Е.В.
	Выбор направления исследований	3	25.02.2016	27.02.2016	Гончаров И.В. Климова Е.В.
	Календарное планирование работ по теме	2	28.02.2016	29.02.2016	Гончаров И.В. Климова Е.В.
3	Определение кинематической и динамической вязкости нефтей	8	01.03.2016	08.03.2016	Климова Е.В.
	Определение плотности нефтей	9	09.03.2016	17.03.2016	Климова Е.В.
	Определение общего содержание серы в нефтях	7	18.03.2016	24.03.2016	Климова Е.В.

Продолжение таблицы 4.7

	Подготовка нефтей для ХМС и изотопного анализа	7	25.03.2016	31.03.2016	Климова Е.В.
	ХМС исследование нефтей	11	01.04.2016	11.02.2016	Климова Е.В.
	Расчет молекулярных параметров нефтей	9	12.02.2016	20.04.2016	Климова Е.В.
	Определение изотопного состава углерода нефтей	10	21.04.2016	30.04.2016	Климова Е.В.
4	Оценка эффективности полученных результатов	4	01.05.2016	04.05.2016	Гончаров И.В. Климова Е.В.
	Анализ результатов	11	05.05.2016	15.05.2016	Гончаров И.В. Климова Е.В.
	Оформление дипломной работы	16	16.05.2016	31.05.2016	Кривцова Н.И. Климова Е.В.
Итого:		111	11.02.2016	31.05.2016	

На основе таблицы 4.7 построим календарный план-график в таблице 4.8 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Таблица 4.8 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	T_{ki} , кал. дн	Продолжительность выполнения работ											
			февр		март			апрель			май			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Составление и утверждение задания	Руководитель	5	■											
Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Инженер	9	■	■										
Выбор направления исследований	Руководитель Инженер	3		■										
Календарное планирование работ по теме	Руководитель Инженер	2		■										
Определение кинематической и динамической вязкости нефтей	Инженер	8			■	■								
Определение плотности нефтей	Инженер	9				■	■							
Определение общего содержания серы в нефтях	Инженер	7					■	■						
Подготовка нефтей для ХМС и изотопного анализа	Инженер	7					■	■						

[illegible]

 – руководитель – инженер

4.3.4. Бюджет научного исследования

4.3.4.1. Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при исследовании нефти. Исходные образцы нефти предоставляются для исследования бесплатно на договорной основе. Результаты по данной статье занесем в таблицу 4.9.

Таблица 4.9 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Ед. Измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
CaCl ₂	кг	2	150	300
Вата	кг	1	20	20
Силикагель	кг	2	220	440
Гексан	л	5	320	1600
Этиловый спирт	л	1,5	180	270
Толуол	л	4	210	840
Хлороформ	л	5	165	825
Бензол	л	2	470	940
Фильтр синяя лента	шт	45	1	45
Ячейка измерительная	шт	10	110	1100

Продолжение таблицы 4.9

Пленка майларовая	рулон	0,5	2450	1225
Шприц	шт	45	15	675
Перчатки	шт	10	6	60
Бумага	пачка	1	250	250
Ручка	шт	1	50	50
Папка	шт	1	50	50
Всего за материалы				8690
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				260
Итого по статье C_m				8950

4.3.4.2. Специальное оборудование для экспериментальных работ

В ходе проведения работ по теме магистерской диссертации исследования проводились на имеющемся оборудовании, стоимость которого учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений. Все расчеты сведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Расчет бюджета затрат на использование спецоборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Срок полезного использования, мес	Время пользования, день	Амортизация оборудования за время пользования, руб.
1	Термостат жидкостный	90000	60	17	1275
2	Шкаф сушильный электрический	60000	48	5	313
3	Вискозиметр Штабингера SVM 3000	60500	36	8	672
4	Анализатор серы SLFA-20 HORIBA	36000	60	7	210
5	Хроматограф газовый "Кристалл-2000М"	260000	84	8	1238
6	«Hewlett Packard» 6890/5973	2500000	120	11	11458
7	«Bruker Scion 436-GC TQ»	3000000	144	5	5208
8	Delta V advantage	250000	84	10	1488
Итого:					21862

4.3.4.3. Основная заработная плата

Статья включает основную и дополнительную заработную плату работников, занятых выполнением исследования [57]:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (4.3)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле [57]:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (4.4)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.(таблица 19);

$З_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Так как инженер трудоустроен на предприятии, то его заработную плату будем рассчитывать по формуле 4.3. Расчет заработной платы руководителя от предприятия и инженера сведем в таблицу 4.11.

Таблица 4.11 – Расчет основной и дополнительной заработной платы руководителя от предприятия и инженера.

Исполнители	$З_{дн}$, р	$T_{раб}$, раб. дн.	$З_{осн}$, руб
Руководитель	3809	16	60944
Инженер	662	77	50974

Основная заработная плата руководителя от кафедры рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы: 1) оклад – определяется предприятием; 2) стимулирующие выплаты; 3) иные выплаты, районный коэффициент.

Основная заработная плата руководителя от кафедры за месяц рассчитывается по формуле [57]:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{о}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.5)$$

где $З_{\text{о}}$ – оклад в зависимости от занимаемой должности, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле [57]:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot М}{F_{\text{д}}}, \quad (4.6)$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

$М$ – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 48 раб. дней $М=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.12).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.13.

Таблица 4.12 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель
Календарное число дней	366
Количество нерабочих дней	
- выходные дни	105
- праздничные дни	14
Потери рабочего времени	
- отпуск	48
- невыходы по болезни	9
Действительный годовой фонд рабочего времени	190

Таблица 4.13 - Расчёт основной заработной платы руководителя от кафедры

Исполнители	Разряд	Оклад	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$, руб	$З_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$З_{\text{осн.}}$, руб.
Руководитель	доцент	27500	0,3	0,2	1,3	53625	2935	5	14675

Итоговая заработная плата складывается из заработной платы руководителя от кафедры, руководителя от предприятия и инженера:

$$З_{\text{зп}} = 60944 + 50974 + 14675 = 126593 \text{ руб.}$$

4.3.4.4. Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Расчет дополнительной заработной платы проводим по формуле [57]:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4.7)$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы. В таблице 4.14 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.14 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель 1	Руководитель 2	Инженер
Основная зарплата	60944	14675	50974
Дополнительная зарплата	6094	1468	5097
Зарплата исполнителя	67038	16143	56071
Итого по статье $З_{\text{зп}}$	139252		

4.3.4.5. Отчисления на социальные нужды

Величину отчислений во внебюджетные фонды определим исходя из следующей формулы [57]:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.8)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (ФСС, ПФ, ФФОМС)

Расчет отчисления во внебюджетные фонды предоставим в таблице 4.15.

Таблица 4.15 - Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная зарботная плата, руб.	Дополнительная зарботная плата, руб.
Руководитель проекта от предприятия	60944	6094
Руководитель проекта от кафедры	14675	1468
Студент-дипломник	50974	5097
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	30%	
Итого	41776	

4.3.4.6. Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений. Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы работников.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле [57]:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.9)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 139252 \cdot 0,8 = 111402 \text{ руб}$$

4.3.4.7. Бюджет затрат научно-исследовательского проекта

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составим калькуляцию плановой себестоимости НТИ, которую приведем в таблице 4.16.

Таблица 4.16 - Группировка затрат по статьям

Статьи, руб						
Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (эксперимент альных) работ	Основна я зарботн ая плата	Дополните льная зарботная плата	Отчисле ния на социальн ые нужды	Накладн ые расходы	Итого плановая себестоимо сть
8950	21862	126593	12659	41776	111402	323242

4.3.5. Организационная структура проекта

В качестве организационной структуры магистерской диссертации выберем проектную структуру. Проектные структуры управления комплексными видами деятельности требуют непрерывной координации квалифицированных сотрудников различных функциональных и линейных подразделений при жестких ограничениях по срокам, качеству работ и затратам на материальные, финансовые и трудовые ресурсы. На рисунке 3 отразим организационную структуру проекта.



Рисунок 4.3 – Проектная структура научного исследования

4.3.6. Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта сформируем матрицу ответственности (таблица 4.17).

Таблица 4.17 - Матрица ответственности

Этапы проекта	Роль/должность		
	О, У	С	И
1	Гончаров И.В.	Кривцова Н.И.	Климова Е.В.
2	У Гончаров И.В.	И Климова Е.В.	
3	И Климова Е.В.		
4	О, С Гончаров И.В.	У Кривцова Н.И.	И Климова Е.В.

Степень участия в проекте характеризуется следующим образом:

Ответственный (О)– лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).

Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

4.3.7. План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (таблица 4.18).

Таблица 4.18 - План управления коммуникациями

Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
Составленное задние	Руководитель проекта 1	Руководителю проекта 2, Инженеру	2 декада февраля 2016
Выбранное направление исследования	Инженер	Руководителю проекта 1	3 декада февраля 2016
Информация по проекту	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Март-апрель 2016, не позже сроков к.точек
Результаты исследования	Исполнитель проекта	Руководителям проекта	Не позже дня контрольного события по календарному плану

4.3.8. Реестр рисков проекта

Риски проекта представляют собой события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать нежелательные последствия. Информацию по данному разделу сведем в таблицу 4.19.

Таблица 4.19 - Реестр рисков

Риск	Вероятность наступления	Влияние риска	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
Поломка стеклянного оборудования	5	1	низкий	Концентрация внимания	Человеческий фактор
Выход из строя оборудования	2	5	высокий	Установка источников бесперебойного питания	Перебои в сети электропитания
Работа программного обеспечения	1	3	средний	Своевременная проверка компьютерного оборудования	Поломка компьютерного оборудования

4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

4.4.1. Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Определение интегрального финансового показателя производится по формуле [57]:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (4.10)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель для нашего метода исследования:

$$I_{\text{огд}}^{\text{эп.}i} = \frac{323242}{600000} = 0,5$$

Интегральный показатель для конкурента: $I_{\text{дейд}}^{\text{эни.2}} = \frac{400000}{600000} = 0,7$

Исходя из максимально возможного бюджета НТИ, более дешевым будет способ представленный в данной разработке, так как интегральный финансовый показатель у конкурентной разработке больше.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования определяется следующим образом [57]:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.11)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для нашей разработки и разработки конкурента, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности, представлен в таблице 4.20.

Таблица 4.20 - Сравнительная оценка характеристик разработки и конкурента

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исследуемый метод, $I_{p-учн1}$	Конкурентная разработка, $I_{p-учн2}$
Качество получаемых продуктов	0,20	5	5
Параметры эксплуатации	0,15	4	3
Сложность подготовки	0,30	4	5
Влияние на экологию	0,20	5	4
Низкая материалоемкость	0,15	5	3
Итого	1	4,55	4,2

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определим на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\tilde{e}\tilde{n}\tilde{i}} = \frac{I_{\delta-\tilde{e}\tilde{n}\tilde{i}}^1}{I_{\delta\tilde{e}\tilde{i}\tilde{\delta}}^1} = \frac{4,55}{0,5} = 9,1$$

$$I_{\tilde{e}\tilde{n}\tilde{i}} = \frac{I_{\delta-\tilde{e}\tilde{n}\tilde{i}}^2}{I_{\delta\tilde{e}\tilde{i}\tilde{\delta}}^2} = \frac{4,2}{0,7} = 6,0$$

Зная интегральные показатели эффективности, можно определить сравнительную эффективность исследования по отношению к конкуренту:

$$\dot{Y}_{\tilde{n}\tilde{\delta}} = \frac{I_{\tilde{e}\tilde{n}\tilde{i}}^1}{I_{\tilde{e}\tilde{n}\tilde{i}}^2} = \frac{9,1}{6,0} = 1,5$$

В таблице 4.21 отразим сравнительную эффективность разработки.

Таблица 4.21 - Сравнительная эффективность разработки

Показатель	Разработка	Конкурент
Интегральный финансовый показатель разработки	0,5	0,7
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,55	4,2
Интегральный показатель эффективности	9,1	6,0
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,5	

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что используемая методика по определению особенностей палеозойских нефтей наиболее эффективна по сравнению с методикой конкурента с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

С развитием науки условия труда человека не становятся безопаснее, напротив, появляются новые, неизвестные ранее опасные факторы. Современная химия немыслима без широкого использования электрической энергии, высокого давления и глубокого вакуума, высоких и низких температур, агрессивных или токсичных соединений, большинство которых обладают взрывопожароопасными свойствами. Понятие социальная ответственность, введенное в 2011 году, возлагает на разработчиков ответственность перед обществом и окружающей средой за воздействие на них их деятельности и определяет их поведение, способствующее устойчивому развитию здоровья и благосостояния общества [58].

В данной работе проводится исследование физико-химических, молекулярных и изотопных особенностей палеозойских нефтей Томской области, знание которых впоследствии позволит определить условия их переработки и наиболее оптимальный режим работы оборудования, что обеспечит большую глубину переработки нефти и, соответственно, повысит эффективность использования ресурсов, что позволит произвести гораздо больше конечного продукта. Работы по исследованию нефтей методами физико – химического, хромато-масс-спектрометрического и изотопного анализа проводились на базе ОАО “ТомскНИПИнефть” в лаборатории геохимии и пластовых нефтей.

Анализы нефти проводятся с использованием электрооборудования и легковоспламеняющихся жидкостей, поэтому необходимо разработать комплекс мероприятий технического, организационного, режимного и правового характера, минимизирующих негативные последствия с точки зрения безопасности для работников, общества и окружающей среды. Целью данного раздела является анализ и разработка вопросов по технике безопасности, индивидуальной защиты и обоснование мер предосторожности при работе с токсичными и агрессивными веществами.

5.1. Техногенная безопасность.

Проанализируем факторы рабочей зоны на предмет выявления их вредных проявлений. В данном исследовании к факторам рабочей зоны относятся вредные вещества, производственные метеоусловия, электромагнитные излучения, производственное освещение.

5.1.1. Вредные вещества

Вредные вещества при контакте с организмом человека могут вызывать нарушения индивидуальной чувствительности. В ходе исследования применялись органические растворители, ПДК и класс опасности которых определены в соответствии с [59-60]. Их характеристика представлена в следующем порядке: наименование вещества, величина ПДК (в числителе максимальная разовая, а в знаменателе – среднесменная ПДК), класс опасности.

- Три-хлор-метан CHCl_3 , 10/5 мг/м³, класс опасности – 2;
- Гексан C_6H_{14} , 900/300 мг/м³, класс опасности – 4;
- Этанол $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 2000/1000 мг/м³, класс опасности – 4;
- Метил-бензол C_7H_8 , 150/50 мг/м³, класс опасности – 3.

Для защиты человека от вредных веществ, поступающих в органы дыхания или на кожные покровы, в лабораториях растворители держат в толстостенной стеклянной таре с притертой пробкой. Запрещается производить какие-либо работы с органическими растворителями вне вытяжного шкафа.

К коллективным средствам защиты в лаборатории можно отнести приточно-вытяжную вентиляцию и вытяжные шкафы. Средствами индивидуальной защиты (СИЗ), которыми необходимо пользоваться в химической лаборатории, являются СИЗ органов дыхания - респираторы, СИЗ кожи – халаты, прочные резиновые перчатки, СИЗ глаз – очки, маски. При этом СИЗ должны соответствовать ТР ТС 019/2011 [61].

В ЛГиПН проводилась специальная оценка условий труда, в связи с этим был произведен комплекс мероприятий по идентификации вредных и опасных

факторов и выполнена оценка их воздействия на организм работника, позволяющая определить класс условий труда, согласно которому условия труда в лаборатории являются оптимальными. Благодаря применению знаний по физико-химической природе применяемых веществ, соблюдению техники безопасности и использованию коллективных и индивидуальных средств защиты воздействие вредных и опасных факторов не превышают уровня, установленного нормативами и обеспечивается высокий уровень работоспособности работников [62].

5.1.2. Микроклимат помещений

В ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть» (кабинет №204) проводилась оценка условий труда по показателям микроклимата. Средства измерения: термоанемометр цифровой TESTO-415, термогигрометр ИВА-6АП, прибор контроля воздушной среды МЭС-2007. Результаты измерения приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты измерений [59]

Наименование фактора	Холодный период года		Теплый период года	
	Фактическое значение	Значение по нормам	Фактическое значение	Значение по нормам
Кабинет №204		Ia		Ia
Температура воздуха, °С	21,7	20-25	26,3	19-28
Скорость движения воздуха, м/с	0,02	0-0,1	0,04	0-0,1
Влажность воздуха, %	34,6	15-75	43,9	15-75

Температура в помещении устанавливается и поддерживается при помощи водяного отопления и системы кондиционирования воздуха. Приток воздуха обеспечивается за счет искусственной и естественной вентиляции.

Учитывая показатели микроклимата на рабочих местах, можно сделать вывод о том, что метеоусловия в лаборатории являются оптимальными, они обеспечивают нормальное функциональное и тепловое состояние организма без напряжения реакции терморегуляции и создают предпосылки для высокого уровня работоспособности [63].

5.1.3. Производственное освещение

Для обеспечения в химической лаборатории (комната № 204) ОАО «ТомскНИПИнефть» естественного освещения имеется два окна, шириной 1,5 м и высотой 2 м, что соответствует стандартам [64].

В качестве источника искусственного освещения установлены светильники, которые состоят из двух люминесцентных ламп мощностью 200 Вт каждая. Светильники размещены по всей площади комнаты (в два ряда по четыре светильника). Длина светильника 1 м, а расстояние между ними составляет 0,5 м.

В лаборатории ОАО «ТомскНИПИнефть» (кабинет №204) проводилась оценка освещения рабочих мест [10]. В качестве средств измерений использовали пульсметр-люксметр ТКА-ПУЛЬС, люксметр ТКА-ЛЮКС, фотометр-яркометр ЯРГУС-02. Результаты измерения приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Показатели освещения на рабочем месте [65-66]

Наименование измеряемых параметров, рабочей поверхности	Фактическое значение	Значение по нормам	Класс условий труда	Тип ламп
Кабинет №204		ПЭВМ и ВДТ		ЛЛ
Освещенность (общая), лк	566	300	2	
Яркость белого поля, кд/м ²	118	>35	2	
Коэффициент пульсации, %	9	10	2	

5.1.4. Шумы и вибрация

Шумы и вибрации, сопровождающие в ряде случаев работу оборудования лаборатории, неблагоприятно действуют на здоровье человека.

Шум – это звуковой процесс, который мешает разговорной речи и отрицательно влияет на здоровье человека. Если шум воздействует длительное время, то наблюдается снижение остроты слуха, нарушение сердечно-сосудистой, центральной системы, координации движений.

Нормальный уровень громкости не оказывающий вредного воздействия на органы слуха для звуков с частотой 1000 Гц соответствует давлению 75 дБ [67-68].

В лаборатории геохимии и пластовых нефтей с помощью прибора шумомер «Октава 101А» было произведено измерение уровня шума, показатель которого составил 48 дБ, что не превышает максимальные показатели по уровню шума [68]. Также для устранения источников шума в лаборатории используются глушители, которые маскируют шум в месте его возникновения.

Вибрация является причиной расстройств нервной системы, суставов, крови (тромбы). Вредное воздействие вибрации выражается в виде повышенного утомления, головной боли, болей в суставах. Длительное воздействие вибрации приводит к развитию вибрационной болезни, степень тяжести и характер развития которой определяются продолжительностью действия и интенсивностью вибрации.

Допустимый уровень вибрации в производственных помещениях находится в пределе 1 - 63 Гц или 110-70 дЦ [69-70]. В лаборатории борьба с вибрациями осуществляется с помощью эластичных прокладок, которые устанавливаются под машины и приборы.

5.2. Характеристика опасных факторов производственной среды

К опасным проявлениям факторов рабочей зоны в химической лаборатории относят механическое и термическое травмирование, электробезопасность, пожаровзрывобезопасность.

5.2.1. Механическое травмирование

Источниками механического травмирования выступают стеклянная посуда, аппараты и приборы из стекла. К средствам индивидуальной защиты (СИЗ) от механических травм относятся защитные очки, маска, специальная защитная одежда и средства индивидуальной защиты рук от механических воздействий.

Основными мерами защиты от механического травмирования являются [71]:

- Аккуратное и осторожное обращение со стеклянной посудой, проверка соответствия марки стекла характеру проводимой работы;
- Перед использованием посуды обязателен визуальный осмотр посуды при хорошем освещении на целостность;
- Посуду, имеющую сколы, пузырьки, царапины, трещины использовать для работы запрещается;
- Перенося посуду с горячей жидкостью, нужно держать ее двумя руками: одной рукой держать за дно посуды, другой – за горловину, при этом использовать полотенце.

5.2.2. Термическое травмирование

Термические ожоги возможны из-за отсутствия или неисправности изоляции, вследствие чего может перегреваться корпус прибора или лабораторная посуда, от контакта с открытым огнем при пожаре. В процессе проведения экспериментальной части исследования используются приборы, предполагающие нагревание в процессе эксплуатации, однако их устройство

выполнено таким образом, что обеспечивает безопасность проведения эксперимента, в том числе отсутствием открытого доступа к нагретым элементам прибора [72].

К СИЗ при воздействии термического фактора относится специальная защитная одежда и перчатки от конвективной теплоты, теплового излучения.

5.2.3. Электробезопасность

Исследование нефти проводится на установках, работающих от электричества. Возникновение электротравм возможно при прикосновении к металлическому оборудованию, оказавшемуся под напряжением из-за отсутствия или неисправности заземления, источников электрического питания или зануления. Следовательно, с целью избегания поражения электрическим током и возникновения пожара необходимо соблюдать общие требования безопасности. В таблице 5.3 приведена характеристика используемых электрических приборов.

Таблица 5.3 – Характеристика используемых электрических приборов

Наименование прибора	Источник питания, В	Частота, Гц	Потребляемая мощность, не более Вт
Электронные аналитические весы	220	48 – 60	1
Вискозиметр Штабингера SVM 3000	100 - 240	50 - 60	75
Термостат жидкостный	220±22	50 ±1	3500
Шкаф сушильный электрический	220 ±22	50	800
Анализатор серы SLFA-20 HORIBA	220	50	100
Хроматограф газовый "Кристалл-2000M"	220	25	до 2500
«Hewlett Packard» 6890/5973	220	50-60	До 4000
“Bruker Scion 436-GC TQ”	220	50-60	До 3500
Delta V advantage	220±22	50 ±1	До 6000

Для защиты персонала, эксплуатирующего электрические приборы и устройства, все электроприборы заземлены с использованием стандартного заземления, оборудование и аппаратура выполнены в электробезопасном исполнении. Перед началом работы необходимо проводить внешний осмотр электрических приборов, проводов, розеток, вилок и убедиться в их исправности.

5.2.4. Пожаровзрывобезопасность

Пожаром называют любой вид загорания, который вышел за пределы полезного действия. Возникновение пожаров возможно при внесении в пожароопасную среду источников зажигания и от перегрева обращающихся в лаборатории пожароопасных веществ, а также неправильное обращение с химическими реактивами, электрическими приборами.

Согласно [73], в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожаровзрывоопасности помещение лаборатории ОАО «ТомскНИПИнефть» относится к категории А, то есть к помещениям с применением горючих веществ.

Профилактическим средством устранения пожаров в лаборатории является строгое соблюдение инструкции внутреннего распорядка. В лаборатории проводят пожарную профилактику, которая предусматривает правила обращения с горючими веществами, недопущение утечки вредных продуктов переработки, соблюдение правил пожарной безопасности и проверку наличия первичных средств пожаротушения.

Для обеспечения пожарной безопасности лаборатория оборудована первичными средствами пожаротушения: ящик с песком для тушения ЛВЖ; асбестовое одеяло для тушения загораний с малой площадью тушения; углекислотный огнетушитель марки ОУ-2 для тушения твердых и жидких веществ, материалов, электроустановок с напряжением до 1000 V. Так же разработана схема эвакуации людей в случае пожара, предусмотрены 2 эвакуационных выхода, пожарный кран. Помещение оборудовано по всему

периметру автоматической пожарной сигнализацией. Для предотвращения при пожаре короткого замыкания имеется рубильник, с помощью которого можно обесточить всю лабораторию.

5.3. Региональная безопасность

Источниками загрязнения атмосферы в лаборатории при исследовании особенностей палеозойских нефтей являются выбросы вредных веществ. Однако химическая лаборатория оснащена техническими средствами защиты от выбросов в атмосферу – фильтрами с гибкими пористыми перегородками с нанесенным на их поверхность активированным углем. Таким образом, улавливается до 99 % тонкодисперсной пыли, вредные пары адсорбируются на поверхности угля и не загрязняют окружающую среду.

Источниками загрязнения гидросферы являются отработанные вещества, используемые при исследовании нефти (толуол, бензол, растворители), а также сама нефть и полученные из нее фракции. Однако утилизация этих отходов производится на специальные химические полигоны, где происходит нейтрализация вредных веществ с дальнейшим их захоронением с соблюдением требований безопасности и охраны окружающей среды. Сточные воды после мытья лабораторной посуды, уборки помещений сливаются в сток и направляются на очистные сооружения.

При исследовании нефти остаются и твердые отходы – битая посуда, отработанные фильтры, использованные шприцы. Битая посуда отправляется на стекольные предприятия для повторного изготовления лабораторного стекла, отработанные фильтры и использованные шприцы собираются специальные сборники и увозятся на полигоны для уничтожения.

5.4. Организационные мероприятия обеспечения безопасности

Правильное расположение и компоновка рабочего места, удобная поза и свобода движений, обеспечивают наиболее продуктивную трудовую

деятельность, снижают утомляемость и обеспечивают безопасность при проведении работ.

Необходимые предметы должны быть разделены на предметы постоянного и временного пользования, и располагаться в определенном порядке согласно необходимой зоне досягаемости. Предметы, которые берутся левой рукой необходимо расположить слева, правой, — справа, материалы и инструменты, которые берутся обеими руками, располагаются с той стороны, куда во время работы обращен корпус рабочего [74].

Большое значение имеют размеры и компоновка знаков на приборах. Кнопки управления необходимо делать разными по форме и размеру, их цвета и фон также должны отличаться, либо необходимо наносить маркировку или соответствующие надписи.

Рабочая мебель должна соответствовать антропометрическим данным и полу работника, кресла должны быть регулируемые по высоте и углу наклона спинки.

В научно – исследовательских лабораториях разрешается работать не более 8 часов, при этом каждые 45-50 минут работы необходимо делать перерыв не менее 15 минут и после 4 часов работы обеденный перерыв не менее 1 часа [75].

5.5. Особенности законодательного регулирования проектных решений

Во время исследования нефти выполнялась работа по квалификации отвечающая лаборанту химического анализа. Согласно проведенной специальной оценке условий труда, рабочее место лаборанта химического анализа в ЛГиПН соответствуют установленным правилам и нормам и не является вредным и опасным для сотрудников, поэтому сокращенный рабочий день не предусмотрен. Однако, работодатель обязан обеспечить приобретение и выдачу за счет собственных средств специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты, смывающих и обезвреживающих

средств в соответствии с установленными нормами работникам. Также за счет работодателя осуществляется обучение безопасным методам и приемам выполнения работ по охране труда и оказанию первой помощи при несчастных случаях на производстве, инструктаж по охране труда, стажировка на рабочем месте и проверка знаний требований охраны труда, безопасных методов и приемов выполнения работ [75].

5.6. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одним из важнейших факторов безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям. Чрезвычайные ситуации можно квалифицировать следующим образом:

1. ЧС, связанная с производственными авариями (пожары, взрывы, выброс вредных веществ в окружающую среду);
2. ЧС, связанная со стихийными бедствиями (землетрясения, наводнения, ураганы, смерчи, снежные бури, заносы, оползни, обвалы, эпидемии, лесные и торфяные пожары).
3. ЧС конфликтного характера (вооруженное нападение, волнения в отдельных районах, вызванные выступлениями экстремистских групп).

В химической лаборатории при исследовании палеозойской нефти возможна чрезвычайная ситуация, связанная с производственными авариями, а именно высока вероятность возникновения взрыва и пожара, вследствие неправильного обращения с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями, при неисправной приточно-вытяжной вентиляции возможно массовое отравление ядовитыми парами людей, находящихся в помещении лаборатории. В основе чрезвычайной ситуации могут лежать как технические причины, так и человеческий фактор. Для того чтобы избежать возникновения аварии, необходимо знать физико-химические свойства веществ, с которыми будет производиться работа, выполнять работы строго по методике, не покидать рабочее место, не оставлять без присмотра включенные

нагревательные приборы, то есть действовать строго согласно инструкции по охране труда и пожарной безопасности.

Географическое расположение города Томска таково, что многие опасные явления, приводящие к нарушению нормальной деятельности, гибели людей и разрушению материальных ценностей, такие как оползни, лавины, ураганы в подобной местности исключены. Также на территории Томской области отсутствуют войны, конфликты, забастовки, массовые беспорядки, поэтому чрезвычайная ситуация социального характера не возникнет и, соответственно, не помещает исследованию. Тогда как возможно возникновение пожаров, взрывов, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, землетрясений.

Для защиты от прямых ударов молнии на здания устанавливают молнеприемники, воспринимающие разряд на себя, заземлители, служащие для отвода тока в землю и токопровода, соединяющие молнеприемники и заземлители. Для обеспечения безопасности людей рекомендуется ограждать заземлители или во время грозы не допускать людей к заземлителям на расстояние ближе 5-6 метров.

В случае стихийного бедствия (землетрясения) необходимо отключить воду, электричество и покинуть помещение согласно плану эвакуации (рисунок 5.1).

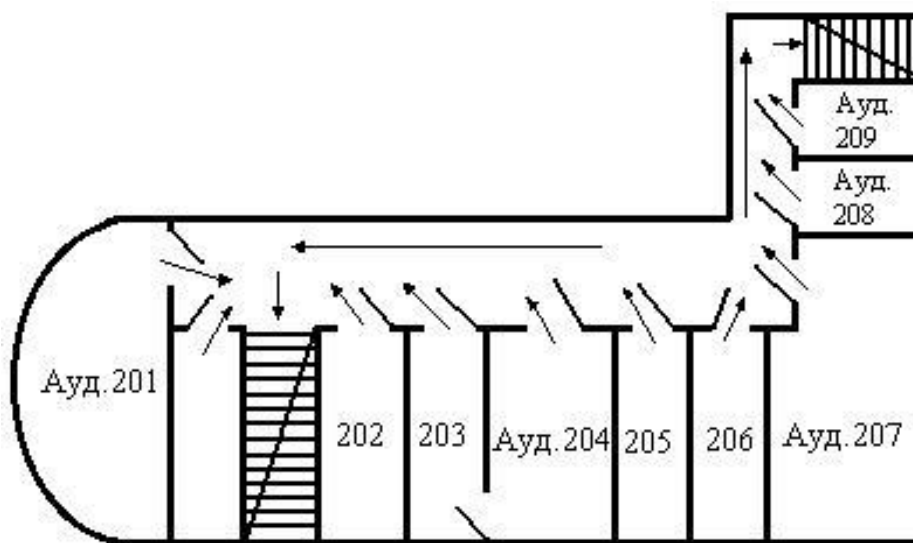


Рисунок 5.1 – План эвакуации

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение особенностей нефтей является неотъемлемой частью среди задач, которые должны быть решены в ходе процессов подготовки и переработки нефти. Ни один из методов в отдельности не может дать всю необходимую информацию, поэтому проводилось комплексное исследование свойств флюидов. Сочетание хроматомасс-спектрометрического анализа с изотопными исследованиями углерода нефтей, а также с методами исследования физико-химических свойств нефтей позволяют получить полную характеристику изучаемых объектов.

На исследуемой территории Парабельского района Томской области основная часть залежей генетически связана с нефтематеринскими породами палеозоя. В ходе исследования палеозойских нефтей было выяснено, что помимо возраста, общим для них является определенный набор молекулярных параметров, который указывает на преобладание в материнском органическом веществе морских биопродуцентов, резко восстановительные условия осадконакопления и высокую степень катагенеза. Однако, изучаемые нефти между собой имеют ряд существенных отличий в молекулярных показателях, что также отражается на физико-химических свойствах и изотопном составе и подтверждается различием в значениях этих показателей.

На основе выполненного исследования нефтей Томской области была выделена группа, отличающаяся по своим свойствам от остальных изучаемых палеозойских нефтей. В нее были отнесены нефти Кулгинского, Южно-Тамбаевского и Солоновского месторождений, которые характеризуются отличным от остальных палеозойских нефтей морским источником образования ОВ, накопление которого происходило также в восстановительном режиме. Эти нефти образовались из ОВ, которое сформировалось в несколько другой фациальной обстановке, что возможно из-за длительного периода накопления палеозойских отложений (более 300 млн. лет). Поэтому правильнее говорить не о палеозойской нефти, а о семействе палеозойских нефтей.

Детальные исследования Арчинских нефтей показали, что они разделяются на две группы: одна группа представлена образцами из скважин северной части месторождения, другая – скважинами южного блока. Различия наблюдаются как по биомаркерным параметрам, так и в физико-химических свойствах нефтей: нефти с более высокими значениями П/Ф характеризуются меньшим содержанием серы. Изотопный состав Арчинских нефтей подтвердил их дифференциацию. Нефти южной части блока более изотопно тяжелые (выше катагенез), чем нефти северной части месторождения.

Кроме того, отмечается близость свойств палеозойских нефтей северной части Арчинского месторождения и нефтей Урманского месторождения, что подтверждается и молекулярным и изотопным составом нефтей.

С использованием молекулярных и изотопных параметров показано, что различия в составе изученных нефтей обусловлены типом и условиями накопления исходного ОВ, а также степенью их катагенетической преобразованности. Таким образом, методы определения физико-химических свойств нефтей, хроматомасс-спектрометрический и изотопный анализ являются независимыми друг от друга инструментами, которые позволяют определить состав и генезис нефтей и используются для их дифференциации. Различия в значениях исследуемых особенностей нефтей обуславливают их разный состав и, соответственно, разные пути добычи, сбора, промысловой подготовки и переработки нефти.

Список публикаций

1. Зайцева Е.В. Физико-химические и молекулярные параметры нефтей Арчинского месторождения// Материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». – Том 2. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 394 с.
2. Климова Е.В. Физико-химические, молекулярные и изотопные параметры нефтей Парабельского района Томской области// Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». – Том 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 246 с.

Список использованных источников

1. ТиссоБ., ВельтеД. Образование и распространение нефтей. Пер. с англ. / Под ред. ВассоевичаН.Б, Сейфуль-МульковаР.Б. – М.:Мир, 1981. – 502с.
2. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов/ А.И. Богомолов, А.А. Гаайле, В.В. Громова и др.; Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
3. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа / Под ред. Н. Б. Вассоевича, А. Я. Архирова. – М.: Мир, 1982. – 703с.
4. Frank Theobald, Hans-Joachim Huebschmann. Analysis of molecular fossils: crude oil steroid biomarker characterization using triple quadrupole GC-MS/MS // Thermo fisher scientific - 2010
5. Yasser M. Moustafa, Rania E. Morsi. Biomarkers // Chromatography and Its Applications – Egypt, 2012 – P. 165 – 186
6. Mobarakabad A., Bechtel A., Gratzner R. Geochemistry and origin of crude oils and condensates from the central Persian Gulf, offshore Iran // Journal of Petroleum Geology – 2011- Vol. 34-P. 261–275.
7. Maioli O. L., Rodrigues K. C. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems // Continental Shelf Research – 2011 - Vol. 31 – P. 1116–1127.
8. Peters K., Walters C., Moldowan, J. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history, Vol. 2, 2nd edition: Cambridge university press, New York - 2005 – 698 p.
9. Grahl-Nielsen O., Lygre T. Identification of samples of oil related to two spills // Marine Pollution Bulletin – 1990 – Vol.21 – P. 176–183.
10. Volkman J. K., Alexander R., Kagi R. I., Rullkotter J. GC-MS characterization of C27 and C28 triterpanes in sediments and petroleum // Geochimica Cosmochimica Acta – 1983 – Vol. 47 – P. 1033–1040.

11. . Volkman J. K., Alexander R., Kagi R. I., Woodhouse G. W. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry // *Geochimica Cosmochimica Acta* – 1983 – Vol. 47 – P. 785–794.
12. Zhendi Wang , Scott Stout. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill: Characterization and Source Identification // *Environmental Forensics* – 2006 – Vol. 7:2 – P. 105-146.
13. Gallegos E. J. Identification of new steranes, terpanes, and branched paraffins in Great River Shale by combined capillary GC and MS // *Analytical Chemistry* – 1971 – Vol. 43 – P. 1151–1160.
14. Kilopps S. D., V. J. Howell. Complex series of pentacyclic triterpanes in a lacustrine sourced oil from Korea Bay Basin // *Chemical Geology* – 1991 – Vol. 91 – P. 65–79.
15. Duan Y., Ma L. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet Plateau, China) // *Organic Geochemistry* – 2001 - Vol. 32 – P. 1429-1442.
16. Peters K., Moldowan J. The biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. - Prentice hall, Englewood cliffs - 1993, NJ, 363 p.
17. Gonzalez-Villa F.J. Alkane Biomarkers. Geochemical significance and application in oil shale geochemistry.: Spain – 2002 - 18 page.
18. Tissot P., Welte D. Petroleum formation and occurrence, 2nd ed.: Springer Verlag, Berlin – 1984 – 699 p.
19. Moustafa Y. Environmental assessment of petroleum contamination of Gamasa Damiette Beaches // *Oriental journal of chemistry* – 2004 - Vol. 20, No. 2 – P. 219-226.
20. Hunt J. Petroleum geochemistry and geology, 2nd ed.: Freeman and Company, New York - 1996 – 743 p.
21. Lijmbach G. On the origin of petroleum: Proceedings of the 9th world petroleum congress, Applied science publishers, London – 1975 - Vol. 2 – P. 357-369.

22. Waples, D. Geochemistry in petroleum exploration: International Human Resources development corporation, Boston – 1985 – 232 p.
23. Yui C., Hirosh, K., Naohiko O. An improved method for isolation and purification of sedimentary porphyrins by high–performance liquid chromatography for compound–specific isotopic analysis // *Chromatography* – 2007 - Vol. 1138 – P. 73 - 83.
24. Doukhali A., Saoiabi A., Zrineh A., Hamad M. Separation and identification of petroporphyrins extracted from the oil shales of tarfaya // *Fuel* -2002 - Vol. 81 – P. 467-472.
25. Chikaraishi Y., Matsumoto K., Ogawa N. Hydrogen, carbon and nitrogen isotopic fractionations during chlorophyll biosynthesis in higher plants // *Phytochemistry* – 2005 - Vol. 66 – P. 9-11.
26. Ohkouchi N., Kashiyaama Y., Kuroda J. The importance of diazotrophic cyanobacteria as primary producers during Cretaceous Oceanic Anoxic Event // *Biogeosci. Discuss.* - 2006 - Vol. 3 – p. 575.
27. Faramawy S., El-Sabagh S., Moustafa Y. Mass spectrometry of metalloporphyrins in egyptian oil shales from red sea area // *Petroleum science and technology* – 2010 - Vol. 28 – P. 603—617.
28. Aquino F., Trendel J., Restle A., Connan J. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum // *Advances in organic geochemistry*, Wiley, chichester - 1983 – P. 659-667.
29. Van Graas G. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold // *Organic geochemistry* – 1990 - Vol. 16 – P. 1025-1032.
30. Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. The microbial origin of fossil fuels // *Scientific American* - 1984 - Vol. 251 – P. 44-51.
31. Peters K., Moldowan J. Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum // *Organic geochemistry* – 1991 - Vol. 17 – P. 47-61.

32. Sinninghe-Damste J., Kenig F., Koopmans M. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification // *Geochimica et Cosmochimica Acta* - 1995 - Vol. 59 – P. 1895-1900.
33. Connan J., Bouroullec J., Dessort D., Albrecht P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of sabkha palaeoenvironment from Guatemala, A molecular approach // *Advances in organic geochemistry* – 1986 - Vol. 10 – P. 29-50.
34. Mello M., Gaglianone P., Brassell S., Maxwell J. On geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils // *Marine and petroleum Geology* – 1988 - Vol. 5 – P. 205-223.
35. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М: Стандартинформ, 2006. – 24 с.
36. ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
37. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М: Стандартинформ, 2006. – 11 с.
38. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и приложения : пер. с англ. / Р. Экман [и др.]. — Москва: Техносфера, 2013. — 352 с.
39. Waples D.W., Michihara T. Biomarkers for geologist: American association of petroleum geologist method in exploration. – 1992. – 91p.
40. Peters K., Walters C., Moldowan J. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history Vol. 1, 2nd edition: Cambridge university press, New York – 2005 – 488p.
41. Карасек Ф. Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. -М.: Мир, 1993. - 237 с.
42. Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих элементов/ под ред. Севастьянова; Ин-т геохимии и элементов химии им. В.И. Вернадского РАН. – 2011. – 240 с.

43. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – М: Стандартинформ, 2004. – 17 с.
44. Петров, Ал.А. Углеводороды нефти / Ал.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
45. Петров Ал.А. Геохимическая типизация нефтей / Ал.А. Петров // Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 876-891.
46. Гончаров, И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири / И.В. Гончаров. М.: Недра, 1987. – 181 с.
47. Grandtham P.G., Wakefield L.L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geologic time // Organic Geochemistry. – 12. – 1988. – p.61-73
48. Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock // AAPG Bull. – 1985. – Vol.69. – P. 1255-1268
49. Oblasov N.V., Goncharov I.V., Ostroukhov S.V., Samoylenko V.V., Fadeeva S.V. Alkylbenzenes composition as a possible age-related indicator// Abstract of the communications presented to the 24th International Meeting on Organic Geochemistry. – Bremen, 2009 – Abstract No. P – 320
50. Гончаров, И.В. Генетические типы нефтей Томской области / И.В. Гончаров, С.В. Носова, В.В. Самойленко // Химия нефти и газа: Материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003а. – С. 10-13.
51. Гончаров И.В., Фадеева С.В., Обласов Н.В., Самойленко В.В. Информативность молекулярных параметров при генетической типизации нефтей. // Научно-технический вестник ОАО “НК-Роснефть”. – 2013. - №4. – с20-29.
52. Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Нечитайло Г.С. Геохимия и генезис нефтей Ванкорского месторождения // Геология нефти и газа. - №5. – 2009. – С.30-37.

53. Rullkoterr J, Spiro B, Nissenbaum A. Biomarker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel // The american association of petroleum geologist builetin - Vol.49 - P. 1357-1370.

54. Остроухов, С.Б. К вопросу происхождения н-алкилбензола состава C_{21} в нефтях / С.Б. Остроухов // Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции / Отв. ред. Р.С. Мин. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009. – С. 189-190.

55. Покорение палеозоя или трудности разработки недр // Недра и ТЭК Сибири - Июль 2012 - №7 - с 9-11.

56. Запывалов Н.П. Палеозойская нефть Западной Сибири – большие перспективы // ПРИРОДНЫЕ РЕСУРСЫ ГОРНОГО АЛТАЯ. Геология, геофизика, гидрогеология, гео- экология, минеральные и водные ресурсы – 2004 - №2.

57. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Криницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 72 с.

58. Международный стандарт IC CSR 26000:2011. Социальная ответственность организации. Требования / Междунар. комитет по корпорат. соц. ответственности. 2011.

59. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М: Стандартиформ, 2004. – 50 с.

60. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России, 2003.

61. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты» (ТР ТС 019/2011), принятый решением

Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 878 «О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты», вступил в силу с 1 июня 2012 г. – 103с.

62. Федеральный закон от 28.12.2013 N 426-ФЗ (ред. от 01.05.2016) "О специальной оценке условий труда"

63. СанПиН 2.2.2.548-96 "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений" - 1996, 103 с.

64. ГОСТ 54944-2012 Здания и сооружения. Методы измерения освещенности. – М: Стандартинформ, 2012. – 23 с.

65. СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. -54с.

66. СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав России, 2010. – 38с.

67. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – М: Стандартинформ, 2015. – 27 с.

68. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1996. -8 с.

69. ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ. Вибрационная болезнь. Общие требования. – М: Стандартинформ, 2004. – 20 с.

70. СН 2.2.4/2.1.8.566. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. – М.: Госкомсанэпиднадзора, 1996. – 31 с.

71. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химической в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1985. – 98с.

72. Технический регламент о безопасности машин и оборудования N 753-ФЗ от 15.09.2009 г.

73. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности N 123-ФЗ от 22.07.2008 г.

74. Мунипов В.М., Зинченко В.П. Эргономика: человекоориентированное проектирование техники, программных средств и среды: Учебник. - М.: Логос, 2001. - 356 с.

75. Трудовой кодекс Российской Федерации (ТК РФ) № 197 - ФЗ от 30.12.2001 г.

Приложение А

Раздел 1

Факторы, контролирующие состав и свойства нефти

Биомаркеры

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4Б	Климова Евгения Васильевна		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент, инженер-проектировщик	Кривцова Н.И.	к.т.н		

Консультант – лингвист кафедры ИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н.		

A.1 Factors that control the composition and properties of oil

The formation of oil deposits occurred under the influence of physical, chemical and biochemical conditions in the sediments, which in its turn are composed of mineral parts of dead organic material (collectively autochthonous, allochthonous and processed), and also many living organisms. The composition of dead organic material contains components of both vegetable and animal origin, but the contribution of animal organic matter is very low.

Thus, the composition and properties of oil mainly depend on the type of original organic matter source rock and the extent of its thermal (catagenetic) conversion, geochemical conditions in the conversion of OM in sediments. The secondary oil changes also influence in the formation of its deposits, such as migration and accumulation of oil, biodegradation, water washing.

A.1.1 Type of organic matter

Original type of kerogen is the most important factor which forms the composition and accordingly properties of oil. Kerogen type is determined based on the type of the organic substances involved in its formation. Kerogen is a polycondensed structure formed under the mild temperature and pressure condition that is neither soluble in aqueous alkaline solvents nor in the common organic solvents [1].

The composition of the kerogen is determined by various factors depending on the type of the original organic materials, conditions of its accumulation and transformation at the stage of diagenesis to oil formation.

The authors [1] identify three types of kerogen based on the classification by structural - chemical feature. Van Krevelen diagram shows these types of kerogen corresponding curves (Figure A.1.1).

Type I refers to kerogen with a high initial H/C atomic (ca. 1.5 or more) and a low initial O/C ratio (generally smaller than 0.1). The small amount of oxygen present is mainly found in ester bonds. The potential for oil and gas generation is also

high. Such kerogen comprises much lipid material, particularly aliphatic chains. This type of kerogen is either mainly derived from algal lipids or from organic matter enriched in lipids by microbial activity. The occurrence of type I kerogen is relatively rare compared to the other types.

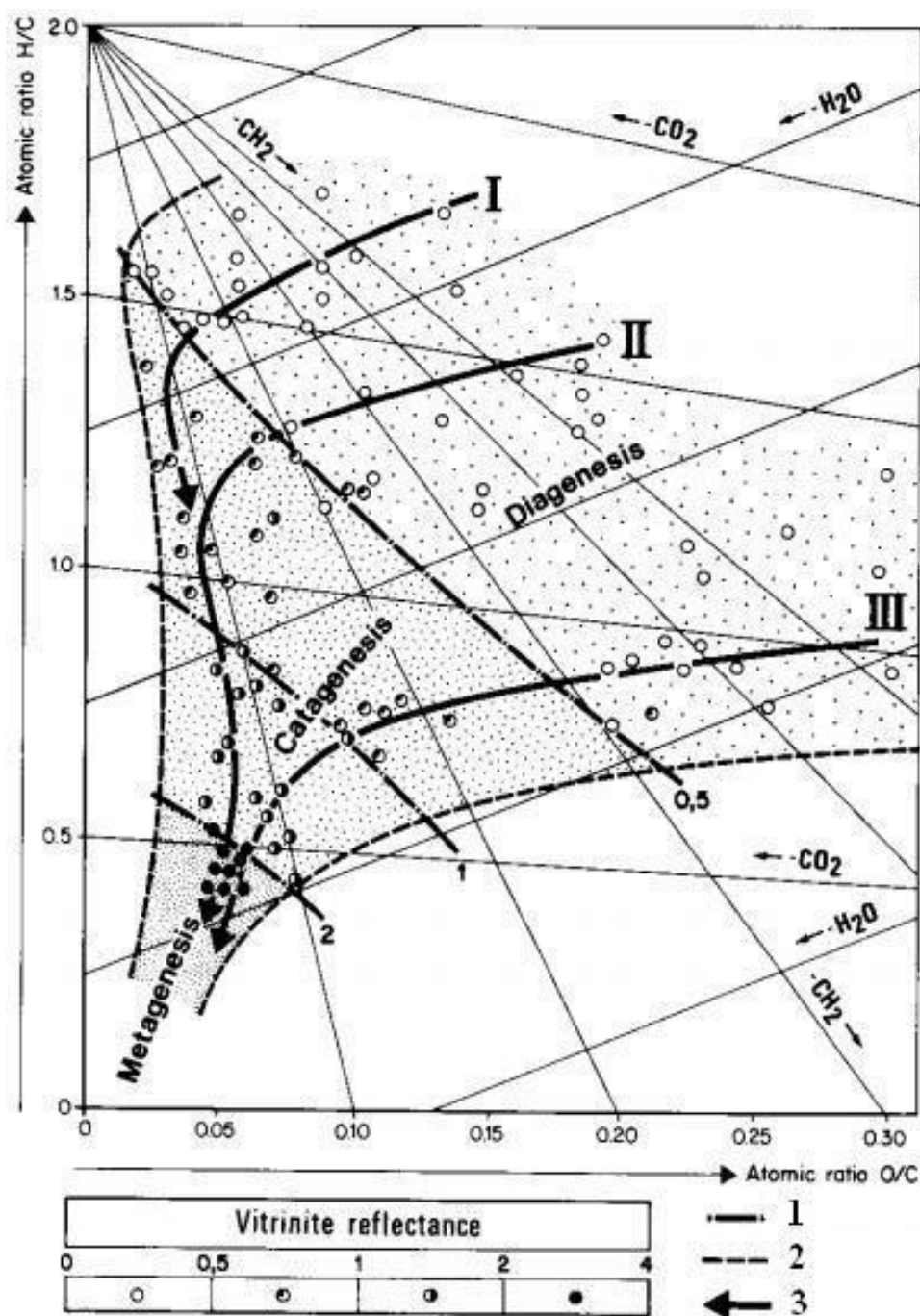


Figure A.1 - General scheme of kerogen evolution from diagenesis to metagenesis in the van Krevelen diagram: 1 – Approximate iso-values of vitrinite reflectance, 2 - Boundaries of the field of kerogen, 3 - Evolution paths of the principal types of kerogen [1]

Type II is particularly frequent in many petroleum source rocks and oil shales, with relatively high H/C and low O/C ratios. The oil and gas potential are lower than observed for type-I kerogen but still very important. The polyaromatic nuclei and the heteroatomic ketone and carboxylic acid groups are more important than they are in type I, but less than in type III. Sulfur is also present in substantial amounts, located in heterocycles and probably also as sulfide bond. Type II kerogen is usually related to marine sediments, has been deposited in a reducing environment.

Type II kerogen forms paraffin-naphthenic and aromatic-mixed type of oil. Saturated hydrocarbon content of 40-75% [1]. Aromatic compound account for up to 25-60% of the hydrocarbons that greatly exceeds their content in oils derived from non-marine organic material. The same applies for the sulfur content that in certain types of marine oil can be very high. Asphaltenes and resins are also contained in a relatively small amount in the young immature oils.

Type III refers to kerogen with a relatively low initial H/C ratio (usually less than 1.0) and a high initial O/C atomic ratio (as high as 0.2 or 0.3). The H/C ratio is low, and oil potential is only moderate, although this kerogen may still generate abundant gas at greater depths. This type of kerogen comprises an important proportion of polyaromatic nucleic and heteroatomic ketone and carboxylic acid groups, but no ester group. Type III kerogen is derived essentially from continental plants.

Paraffin or sometimes paraffin-naphthenic type of oil generated from terrestrial organic matter. The content of saturated hydrocarbon is 70-90% [1]. Total aromatics content is 10-30% of hydrocarbons. The sulfur content is low, usually less than 0.5%. Asphaltenes and resins typically constitute less than 10%, but in some cases, their content in young immature oils may reach 20%.

A.1.2 Migration and accumulation of oil

In most cases, oil and hydrocarbon gases are generated not in the rocks, which are their clusters, this involves their migration.

Migration - the movement of hydrocarbons from the source rock to the place of their accumulation (forming oil and / or gas pool). This process connects the source and possible accumulation area. A necessary condition for the occurrence of the migration process is the availability of the pore space through which hydrocarbons can move (unclosed communicating pores).

The release of petroleum compounds from solid organic particles (kerogen) in source beds and their transport within and through the capillaries and narrow pores of a fine-grained source bed has been termed primary migration [3]. In the result of generation of low molecular weight hydrocarbon from polymeric kerogen increased pressure in the source rock, which leads to formation of microscale rock fracturing that promote movement of hydrocarbon phase.

The movement of petroleum compounds from the source rock to the reservoir rock is controlled by adsorption and desorption phenomena along the migration paths. A comparison of the gross chemical composition between crude oils and source rock bitumen shows that most oils are enriched in saturated hydrocarbons and depleted in polar N, S, O compounds (Figure A.2). It is in agreement with the observed adsorption behavior of the different groups of compounds.

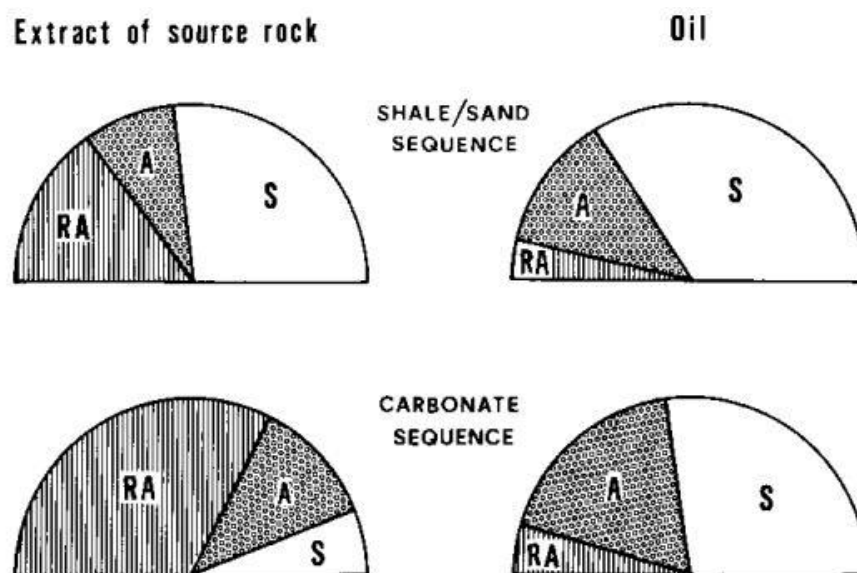


Figure A.2 - Comparison in terms of gross chemical composition between crude oils and source rock bitumens in a shale/sand and carbonate sequence: RA – resins and asphaltenes, A – aromatic hydrocarbons, S – saturated hydrocarbons [1]

Secondary migration is defined as the movement of petroleum compounds through more permeable and porous carrier beds and reservoir rocks, as opposed to primary migration [3]. Secondary migration terminates in hydrocarbon pools but under the influence of tectonic events such as folding, faulting or uplifting accumulation may not occur, that may cause the next phase - tertiary migration i.e. the movement of fluids as a result of the reorganization of deposits. However, this step occurs in the presence of structural rearrangements of the pool only.

These chemical changes occur in the composition of the oils due to secondary migration: increase in the content of nonpolar hydrocarbons and reduction of asphaltenes, resins, porphyrins and other compounds. Moreover, lower boiling hydrocarbons are washed due to the constant contact of oil with the surrounding water vapor.

The end of secondary migration and the final stage in the formation of oil and gas pool is the concentration in the highest available part of a trap. y. Oil and gas will form a pool whenever their further, generally upward movement is retarded by a less permeable layer of rock.

Conversion of the oil in the reservoir

Petroleum is a very complex mixture of organic compounds, whose composition continues to change and after the collector contact. Genetic (type and conditions of sedimentation of organic matter) factors are the main factors controlling the composition of the oils, but

The ultimate composition of petroleum may be influenced strongly by alteration subsequent to the process of accumulation. The three major alteration processes are thermal maturation. deasphalting and degradation associated with the action of surface-derived formation waters. A general scheme of these alteration processes presented in figure A.3.

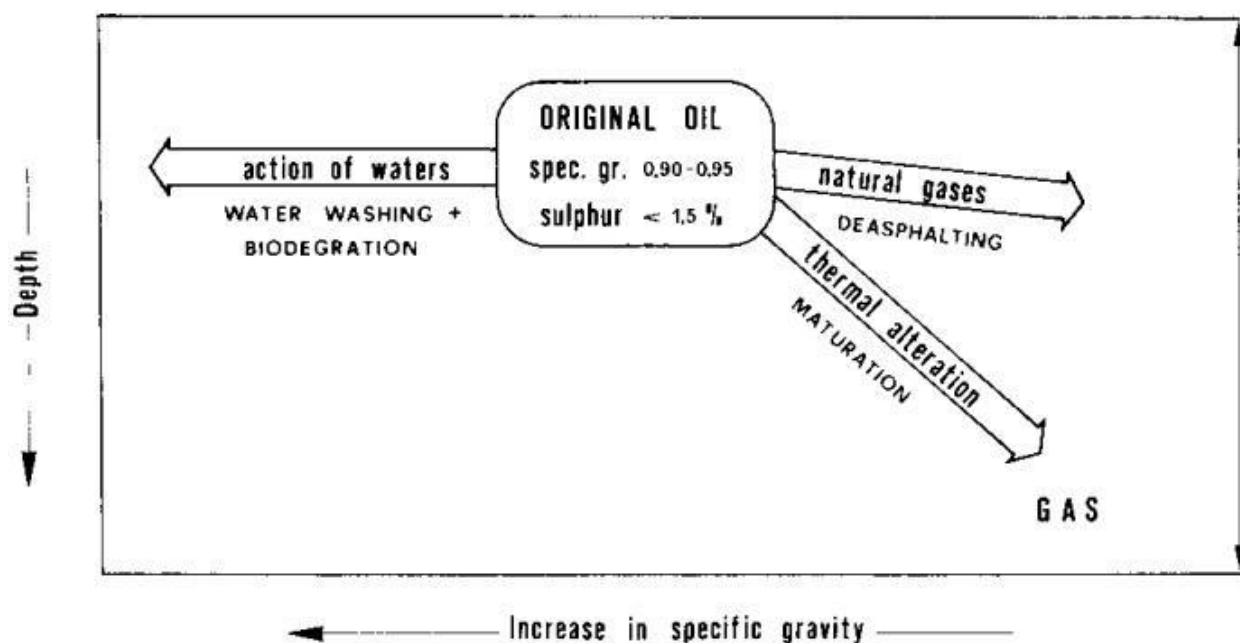


Figure A.3 – General scheme of main crude oil alteration processes

Thermal alteration of pooled petroleum, as with the maturation of kerogen, proceeds under the influence of heat in the subsurface. With increasing depth and rising temperature, there is a tendency for crude oils in reservoirs to become specifically lighter and contain an increasing amount of low molecular weight hydrocarbons at the expense of high molecular weight constituent.

Another relatively common alteration is deasphalting, the precipitation of asphaltenes from heavy to medium crude oils by the dissolution in the oil of large amounts of gas and/or other light hydrocarbons in the range from C_1 to C_6 . Deasphalting occurs as a natural process among heavy to medium oils whenever considerable amounts of hydrocarbon gas are either generated in larger quantities in a pool due to thermal alteration of the oil or due to gas injection from outside as a result of secondary migration.

Gas deasphalting is difficult to distinguish from thermal maturation, because both processes often occur concomitantly and the net change in oil composition goes in the same direction. i. e., oils become lighter.

The microbial alteration of crude oil, i. e. biodegradation. and the alteration due to water washing, i. e. the removal of water-soluble compounds, are commonly observed in oil pools, located in areas invaded by surface-derived, meteoric formation

waters. Both alteration processes are not necessarily coupled, but in essence they are frequently observed in combination.

The term biodegradation means the decomposition of oil components as a result of vital activity of living organisms. Biodegradable organisms have specific order of preference of compounds that they are removed from the oil and gas. Progressive degradation of oils by microorganisms leads to removal of normal and slightly branched alkanes, naphthenes, and aromatics, and contribute to increased concentrations of heavy polar compounds and asphaltenes in the residual oil [3]. Some groups of biomarkers - diasterany, tri-steroids and porphyrins are considered the most resistant to biodegradation among the identifiable oil components. Low reservoir temperature (less than 70 °S) is one of the main conditions of occurrence of biodegradation process, it determines the possible existence of microorganisms.

Water washing has less impact on the composition of crude oil. Water washing result in a removal of more soluble hydrocarbons from crude oils. It is include low boiling point aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene.

Certainly, changing the oils as a result of biodegradation and water washing leads to a change of physicochemical characteristics. Most light oil that have the lowest viscosity, low sulfur content, the highest yield of light ends, a higher content of paraffin and lower resin content deposited in formations in deep-tanks, where the temperature is sufficiently high. Composition and properties of oil is change in the direction of weighting due to reduce the depth of occurrence of deposits, it proximity to the surface where infiltration of water can easily penetrate it, and increasing the degree of biodegradation as a result of disposal of microorganisms more low-boiling fractions.

A.2 Biomarkers

Crude oils compositions vary widely depending on the oil sources, the thermal regime during oil generation, the geological migration and the reservoir conditions.

Chemical structure of most oil components changes with time because of the effect of several factors among which there are the biodegradation and weathering. Relative to other hydrocarbon groups in oil, there are some compounds that are more degradation-resistant in the environment, for example: *Pristane*, *phytane*, *steranes*, *triterpanes* and *porphyrins*. These undegradable compounds are known as *Biomarkers*. Petroleum biomarkers are more resistant to biodegradation but concentrations steadily decrease as petroleum matures [4].

Due to the variety of geological conditions and ages under which oil was formed, every crude oil exhibits a unique biomarker fingerprint. Because of this, biological markers are the most important hydrocarbon groups in petroleum because they can be used for chemical fingerprinting, which provides unique clues to the identity of source rocks from which petroleum samples are derived, the biological source organisms which are generated from the organic matter, the environmental conditions that prevailed in the water column and sediment at the time, the degree of microbial biodegradation and the thermal history (maturity) of both the rock and the oil [5].

Petroleum biomarkers can thus be defined as complex organic compounds derived from biochemicals, particularly lipids, in once-living organisms [6]. They show little or no changes in their structure from the parent organic molecules and this distinguishes biomarkers from other compounds [7].

Because biological markers can be measured in both crude oils and extracts of petroleum source rocks, they provide a method to relate the two (correlation) and can be used by geologists to interpret the characteristics of petroleum source rocks. Biomarkers are also useful because they can provide information on the organic matter in the source rock (source), environmental conditions during its deposition and burial (diagenesis), the thermal maturity experienced by rock or oil (catagenesis), the degree of biodegradation, some aspects of source rock mineralogy (lithology), and age [8].

Biomarkers can be used to determine source and maturity, even for biodegraded oils. Ranking systems are based on the relative loss of n-alkanes, acyclic isoprenoids, steranes, terpanes, and aromatic steroids during biodegradation.

The information from biomarker analysis can be used also to determine the migration pathways from a source rock to the reservoir for the correlation of oils in terms of oil-to-oil and oil-to-source rock and the source potential, ranking of the relative thermal maturity, as well as possible secondary alteration processes. Because of their general resistance to weathering, biodegradation, evaporation, and other processes, biomarkers are commonly retained as indicators of petroleum contamination in the environment.

A.2.1 Characteristic Fragment Ions of Biomarkers

Characterization of major biomarker groups is largely achieved using the following MS fragment ions, which are shown in Table A.1. Figure A.1 shows mass spectrometric fragmentation of common biomarkers.

Table A.1 - Fragment ions [12]

Biomarker groups	Fragment ions
Alkyl-Cyclohexanes	m/z 83
Methyl-Alkyl-Cyclohexanes	m/z 97
Isoalkanes And Isoprenoids	m/z 113, 127, 183
Sesquiterpanes	m/z 123
Adamantanes	m/z 135, 136, 149, 163, 177, and 191
Diamantanes	m/z 187, 188, 201, 215 and 229
Tri-, Tetra-, Penta-Cyclic Terpanes	m/z 191
25-Norhopanes	m/z 177
28,30-Bisnorhopanes	m/z 163, 191
Steranes	m/z 217, 218

Biomarker groups	Fragment ions
5 α (H)-Steranes	m/z 149, 217, 218
5 β (H)-Steranes	m/z 151, 217, 218
X Diasteranes	m/z 217, 218, 259
Methyl-Steranes	m/z 217, 218, 231, 232
Monoaromatic Steranes	m/z 253
Triaromatic Steranes	m/z 231

The m/z 191 fragment is often the base peak of mass spectra of cyclic terpanes. It is derived from rings (A + B) of the molecule (Figure 5), but rings (D + E) may also be the source. The m/z 177 fragment is most likely derived from rings (A + B) of triterpane molecules that have lost a methyl group from position 10, that is 25-norhopanes [9-11].

The notable feature of mass spectra for 25-demethylated hopanes is that the m/z 177 fragment has higher intensity than the m/z 191 fragment. Demethylated triterpanes contain different information than the triterpanes and have been suggested as markers for biodegradation [11]. The other triterpanes also give the m/z 177 fragment on electron impact in the mass spectrometer but in lower abundance than the m/z 191 fragment. The fragment is formed by the loss of CH₂ from the m/z 191 fragment, and can be seen in all mass spectra of triterpanes. C₂₉18 α , 21 β -30-norneohopane (C₂₉Ts), which elutes immediately after C₂₉ $\alpha\beta$ -hopane, has a greater abundance of the m/z 177 ion than of the m/z 191 ion. The proposed mechanism is that m/z 177 ion is derived from the (D + E) ring fragment and stabilized by methyl group at position 14 [13, 14]. By a similar mechanism, C₂₉17 β , 21 α -30-norhopane (normoretane) also shows significantly greater abundance of the m/z 177 ion than of the m/z 191 ion. The m/z 217 and 218 fragment ions are derived from rings (A + B + C) of most 14 α (H)- and 14 β (H)- steranes. The $\beta\alpha\alpha$ and $\alpha\alpha\alpha$ steranes have a base peak at m/z 217, whereas the base peak of $\alpha\beta\beta$ steranes is m/z 218. The relative intensities of m/z 149 to m/z 151 fragment ions in the mass spectra of steranes have been used to determine and

distinguish between 5α - and 5β -stereoisomers. If the ratio of the m/z 149 ion to the m/z 151 ion is greater than 1, it is 5α -sterane; otherwise, it is 5β -sterane.

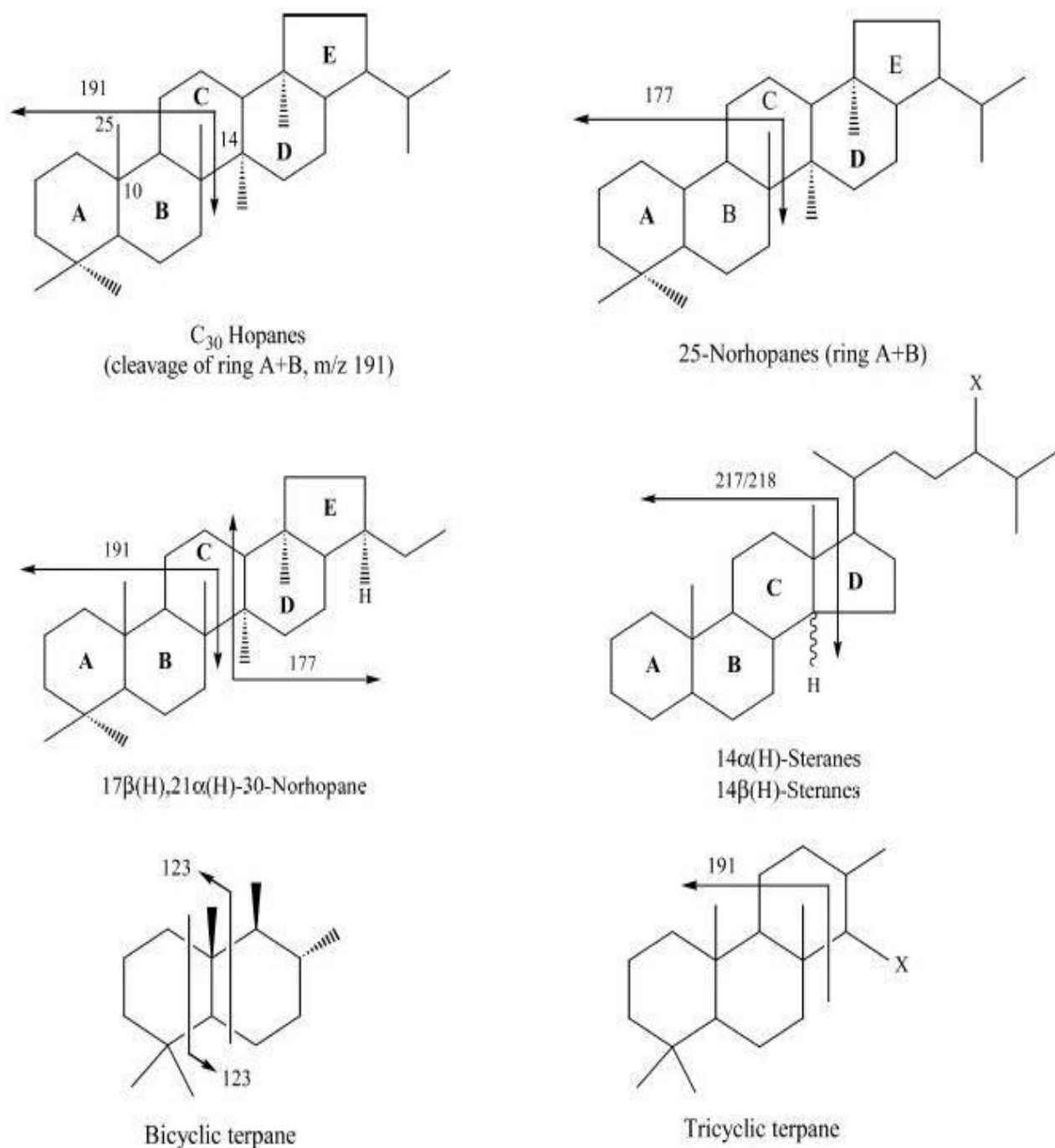


Figure A.4 - Mass spectrometric fragmentation of common biomarkers [12]

In general, GC/MS chromatograms of terpenes (m/z 191) are characterized by the terpene distribution in a wide range from C_{19} to C_{35} with C_{29} $\alpha\beta$ - and C_{30} $\alpha\beta$ -pentacyclic hopanes and C_{23} and C_{24} tricyclic terpenes being often the most abundant.

As for steranes (at m/z 217 and 218), the dominance of C₂₇, C₂₈ and C₂₉ homologues [5].

A.2.2 Diagnostic ratios of biomarkers

Biomarker diagnostic parameters have been long established and are widely used by geochemists for oil correlation; determination of organic input and precursors, depositional environment, assessment of thermal maturity and evaluation of in-reservoir oil biodegradation [8]. Diagnostic ratios (DRs) can either be calculated from quantitative (i.e., compound concentrations) or semi-quantitative data (i.e., peak areas or heights). Also, many diagnostic ratios currently used in oil spill and environmental studies. Oil–oil correlations are based on the concept that the composition of biomarkers in spill samples does not differ from those of the candidate source oils, accordingly, its biomarker parameters are identical. An important benefit of comparing diagnostic ratios of spilled oil and suspected source oils is that concentration effects are minimized. In addition, the use of ratios (rather than absolute values) tends to induce a self-normalizing effect on the data because the variations due to the fluctuation of instrument operating conditions day-to-day, operator, and matrix effects are minimized. Therefore, comparison of diagnostic ratios reflects more directly differences of the target biomarker distribution between samples.

Table A.2 - Examples of some frequently used diagnostic ratios of biomarkers [5]

Biomarker classes	Diagnostic ratios
<i>Acyclic Isoprenoids</i>	pristane/phytane
	pristane/n-C17
	phytane/n-C18
<i>Terpanes</i>	C21/C23 tricyclic terpane
	C23/C24 tricyclic terpane
	C23 tricyclic terpane/C30 $\alpha\beta$ hopane
	C24 tricyclic terpane/C30 $\alpha\beta$ hopane

Biomarker classes	Diagnostic ratios
<i>Terpanes</i>	C24 tetracyclic/C26 tricyclic (S)/C26 tricyclic (R) terpane
	C27 18 α , 21 β -trisorhopane/C27 17 α , 21 β -trisorhopane
	C28 bisnorhopane/C30 $\alpha\beta$ hopane
	C29 $\alpha\beta$ -25-norhopane/C30 $\alpha\beta$ hopane
	C29 $\alpha\beta$ -30-norhopane/C30 $\alpha\beta$ hopane
	oleanane/C30 $\alpha\beta$ hopane
	moretane(C30 $\beta\alpha$ hopane)/C30 $\alpha\beta$ hopane
	gammacerane/C30 $\alpha\beta$ hopane
	tricyclic terpanes (C19-C26)/C30 $\alpha\beta$ hopane
	C31 homohopane (22S)/C31 homohopane (22R)
	C32 bishomohopane (22S)/C32 bishomohopane (22R)
	C33 trishomohopane (22S)/C33 trishomohopane (22R)
	Relative homohopane distribution
	(C31-C35)/C30 $\alpha\beta$ hopane
	homohopane index
<i>Steranes</i>	Relative distribution of regular C27-C28-C29 steranes
	C27 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ steranes (at m/z 218)
	C27 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) (at m/z 218)
	C28 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ steranes (at m/z 218)
	C28 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) (at m/z 218)
	C29 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) (at m/z 218)
	C30 sterane index: C30/(C27 to C30) steranes selected diasteranes/regular steranes
	Regular C27-C28-C29 steranes/C30 $\alpha\beta$ -hopanes
<i>Monoaromatic steranes</i>	C27-C28-C29 monoaromatic steranes (MA) distribution.

Biomarker classes	Diagnostic ratios
<i>Triaromatic steranes</i>	$C20\ TA / (C20\ TA + C21\ TA)$
	$C26\ TA\ (20S) / \text{sum of } C26\ TA\ (20S) \text{ through } C28\ TA\ (20R)$
	$C27\ TA\ (20R) / C28\ TA\ (20R)$
	$C28\ TA\ (20R) / C28\ TA\ (20S)$
	$C26\ TA\ (20S) / [C26\ TA\ (20S) + C28\ TA\ (20S)]$
	$C28\ TA\ (20S) / [C26\ TA\ (20S) + C28\ TA\ (20S)]$

A.2.2.1 Normal alkanes characteristics

N-alkanes are trace constituents of biological lipids. However, these compounds have excellent preservation characteristics and may therefore be regarded as biomarkers. The distribution of n-alkanes in crude oils can be used to indicate the organic matter source [15]. Input of terrigenous source material is indicated by a strong predominance of high molecular weight odd-numbered alkanes (n-C27 *n*-C29 and n-C31). The increase in the n-C15 to n-C20 suggests marine organic matters with contribution to the biomass from algae and plankton [16]. Freshwater algae synthesize longer chain length n-alkanes, with a predominance similar to that in higher land plants. Studies of bacteria have shown them to produce n-alkanes in the n-C15 to n-C28 region with no marked odd/even preference [17].

Maturity and biodegradation can also influence the distribution of n-alkanes. Thus, as maturity increases the odd/even or even/odd predominance decreases. Bacterial degradation of crude oils causes progressive removal of n-alkanes beginning from the low molecular weight homologues.

A.2.2.2 Carbon preference index (CPI)

Carbon preference index, obtained from the distribution of n-alkanes, is the ratio obtained by dividing the sum of the odd carbon-numbered alkanes to the sum of the even carbon numbered alkanes. CPI is affected by both source and maturity of

crude oils [18]. CPI of petroleum oils ranging about 1.00 generally shows no even or odd carbon preference indicates mature samples [7].

A.2.2.3 Pristane/phytane ratio

Both pristane (2,6,10,14- tetramethyl pentadecane) and phytane (2,6,10,14-tetramethyl hexadecane) are derived from the phytol side chain of chlorophyll, either under reducing conditions (phytane) or oxidizing conditions (pristane). Also both pristane and phytane became dominant saturated hydrocarbon components of highly weathered crude oils until they are degraded [19].

The pristane/phytane (Pr/Ph) ratio is one of the most commonly used correlation parameters which have been used as an indicator of depositional environment [8]. It is believed to be sensitive to diagenetic conditions. Very high Pr/Ph ratios (more than 3) are associated with terrestrial sediments. Pr/Ph ratios ranging between 1 and 3 reflect oxidizing depositional environments [20].

According to Lijmbach [21] low Pr/Ph values (< 2) indicate aquatic depositional environments including marine, fresh and brackish water (reducing conditions), intermediate values (2–4) indicate fluviomarine and coastal swamp environments, whereas high values (up to 10) are related to peat swamp depositional environments (oxidizing conditions).

A.2.2.4 Isoprenoids/n-alkanes

Waples [22] stated that by increasing maturity, n-alkanes are generated faster than isoprenoids in contrast to biodegradation. Accordingly, isoprenoids/n-alkanes (Pr/n-C17 and Ph/n-C18) ratios provide valuable information on biodegradation, maturation and diagenetic conditions. The early effect of microbial degradation can be monitored by the ratios of biodegradable to the less degradable compounds. Isoprenoid hydrocarbons are generally more resistant to biodegradation than normal alkanes. Thus, the ratio of the pristane to its neighboring n-alkane C17 is provided as a rough indication to the relative state of biodegradation.

A.2.2.5 Steranes (m/z 217) distribution

The distribution of steranes is best studied on GC/MS by monitoring the ion $m/z=217$ which is a characteristic fragment in the sterane series. It is agreed that the relative amounts of C27-C29 steranes can be used to give indication of source differences [21].

For example, predominance of C28, C29 and C30 steranes indicate an origin of the oils derived mainly from mixed terrestrial and marine organic sources, while oils show slightly low abundance of C28 and C29 and relatively higher concentrations of C27 steranes indicate more input of marine organic source.

A.2.2.6 Metalloporphyrins

Porphyrins are the tetrapyrrole compounds; the porphyrin nucleus consists of four pyrrole rings joined by four methine bridges giving a cyclic tetrapyrrole structure. The majority of these compounds are thought to originate from various chloropigments produced by phototrophic organisms of the geological past [23]. Metalloporphyrins has become a valuable tool in the determination of the origin and maturity of the organic matter [24-26]. The porphyrin structure consists of a porphyrin nucleus with various groups of side chains occupying some or all of its peripheral positions.

Metalloporphyrins were extracted from asphaltene and maltene fractions using adsorption column chromatography [27]. Porphyrins occur as etioporphyrin (Etio), Benzo-etio, deoxophylloerythroetioporphyrin (DPEP), Benzo-DPEP and tetrahydrobenzo- DPEP (THBD). The distribution of different types of metalloporphyrins is useful for interpreting transformation of kerogen into bitumen, depositional environments and maturation levels of deposited organic matters.

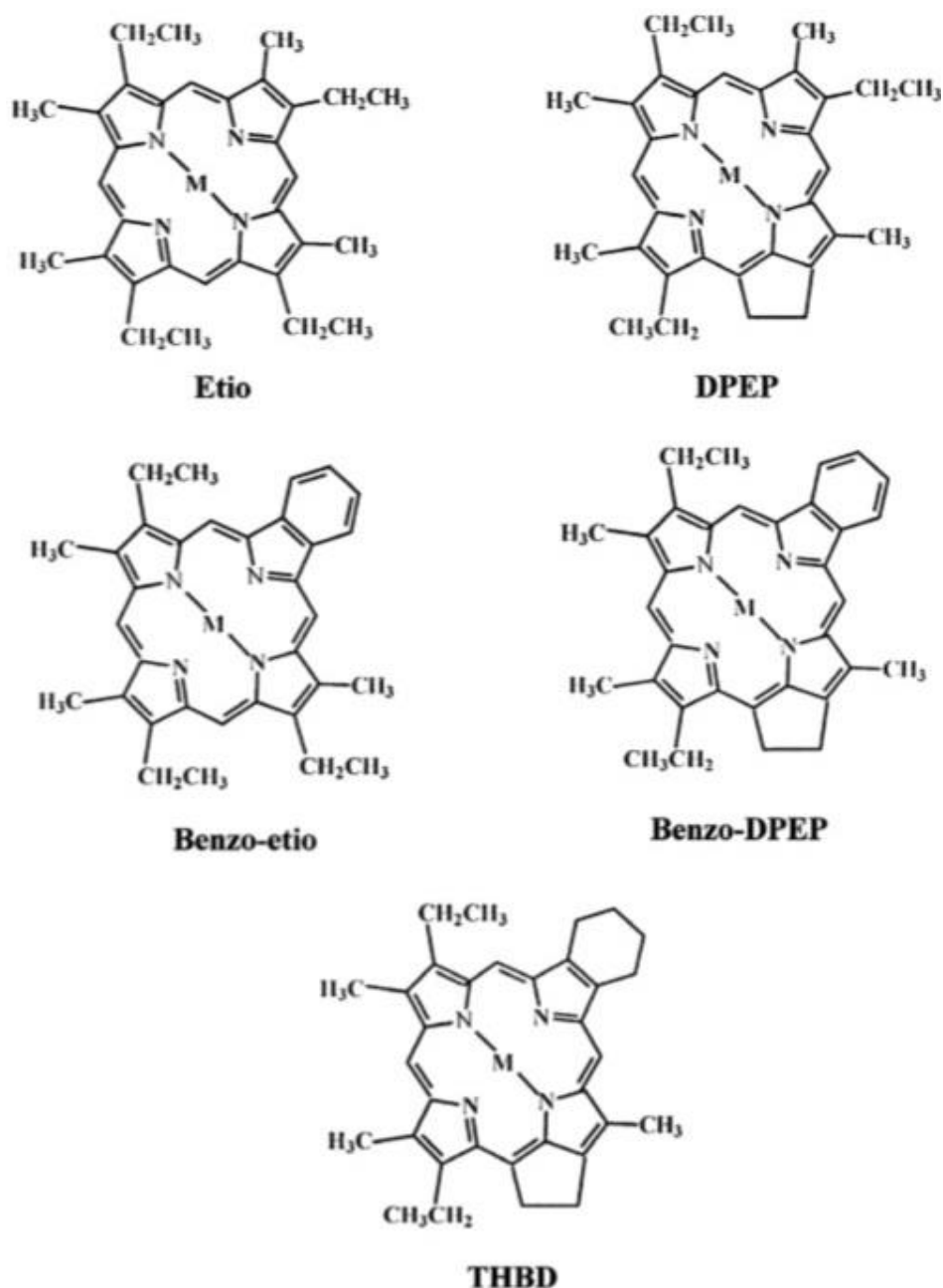


Figure A.5 - Structures of different types of metalloporphyrins [5]

A.2.2.7 Triterpanes (m/z 191) distribution

Together with steranes, triterpanes belong to the most important petroleum hydrocarbons that retain the characteristic structure of the original biological compounds. Tricyclic, tetracyclics hopanes and other compounds contribute to the terpene fingerprint mass chromatogram (m/z=191) are commonly used to relate oils and source rocks [20]. Mass fragmentogram at m/z=191 can be used to detect triterpanes in the saturate hydrocarbon fraction.

Tricyclic terpanes

Aquino [28] indicated that tricyclic terpanes are normally associated with marine source. In addition it has been used as a qualitative indicator of maturity [29], which is determined on the basis of the variation in the relative amount of tricyclic terpanes to hopanes, and changes observed in the isomers stereochemistry. In high mature oils, the tricyclic terpanes is dominated more than in low mature oils.

Homohopanes

The homohopanes (C31 to C34) are believed to be derived from bacteriopolyhopanol of prokaryotic cell membrane. C35 homohopane may be related to extensive bacterial activity in the depositional environment [30]. Homohopane index can be used as an indicator of the associated organic matter type, as it can also be used to evaluate the oxic/anoxic conditions of source during and immediately after deposition of the source sediments [31].

Gammacerane

Gammacerane, originally thought to be as hypersalinity indicator [32], is associated with both marine and lacustrine environments of increasing salinity [22, 31].

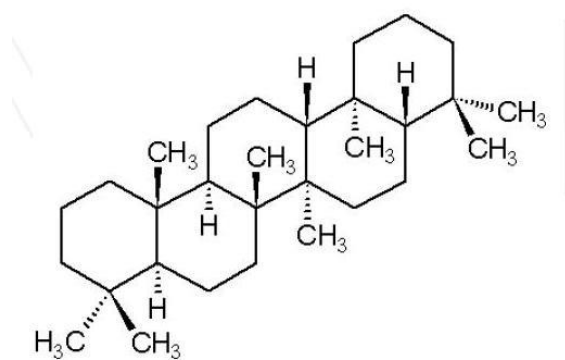


Figure A.6 - Gammacerane chemical structure [5]

Ts/Tm

The ratio of Ts (trisnorhopane) to Tm (trisnorhopane) reflects the degree of catagenetic transformation oils. It is considered that Tm-Gopan - biologically formed structure, and Ts- Gopan originated from Tm or by diagenetic or thermal processes, or through those and others.

C29/C30 hopanes ratios

C29/C30 hopanes ratios are generally high (>1) in oils generated from organic rich carbonates [33].

Steranes/17 α (H)-hopanes ratio

The regular steranes /17(H)-hopanes ratio reflects input of eukaryotic (mainly algae and higher plants) versus prokaryotic (bacteria) organisms to the source rock. The sterane/hopane ratio is relatively high in marine organic matter with values generally approaching unity or even higher. In contrast, low steranes and sterane/hopane ratios are more indicative of terrigenous and/or microbially reworked organic matter.

Bisnorhopanes

It is believed that sediments containing large amounts of bisnorhopane were deposited under anoxic conditions [34]. Bisnorhopanes are types of pentacyclic triterpanes present in significant concentrations in oil. Bisnorhopanes are observed in Guatemalan evaporites and frequency reported in other biogenic siliceous rocks of the Asian -Pacific region.

Приложение Б

Масс-фрагментограммы типичной палеозойской нефти

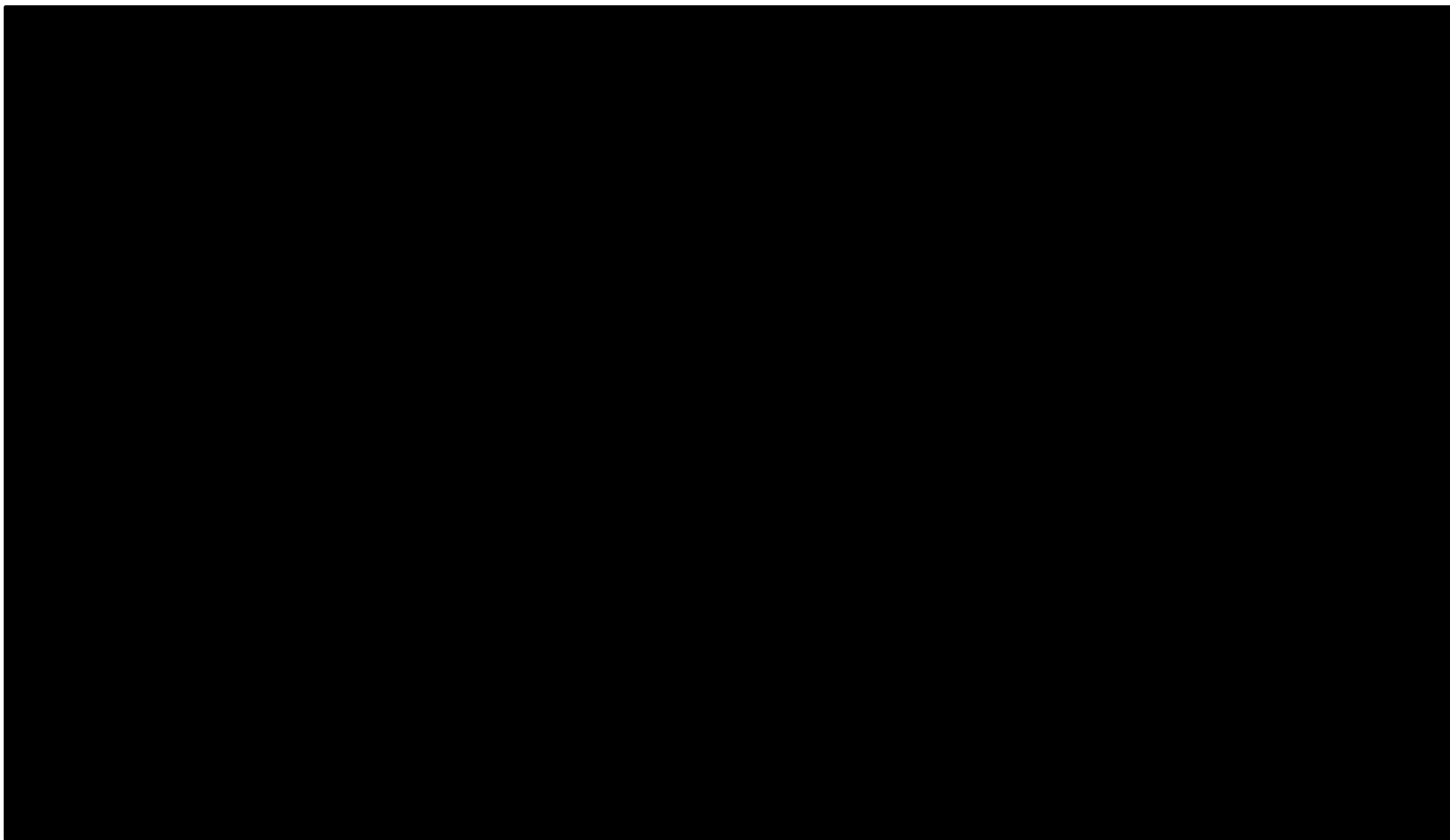


Рисунок Б.1 – Масс-хроматограмма полного ионного тока нефти Арчинского месторождения из скважины 

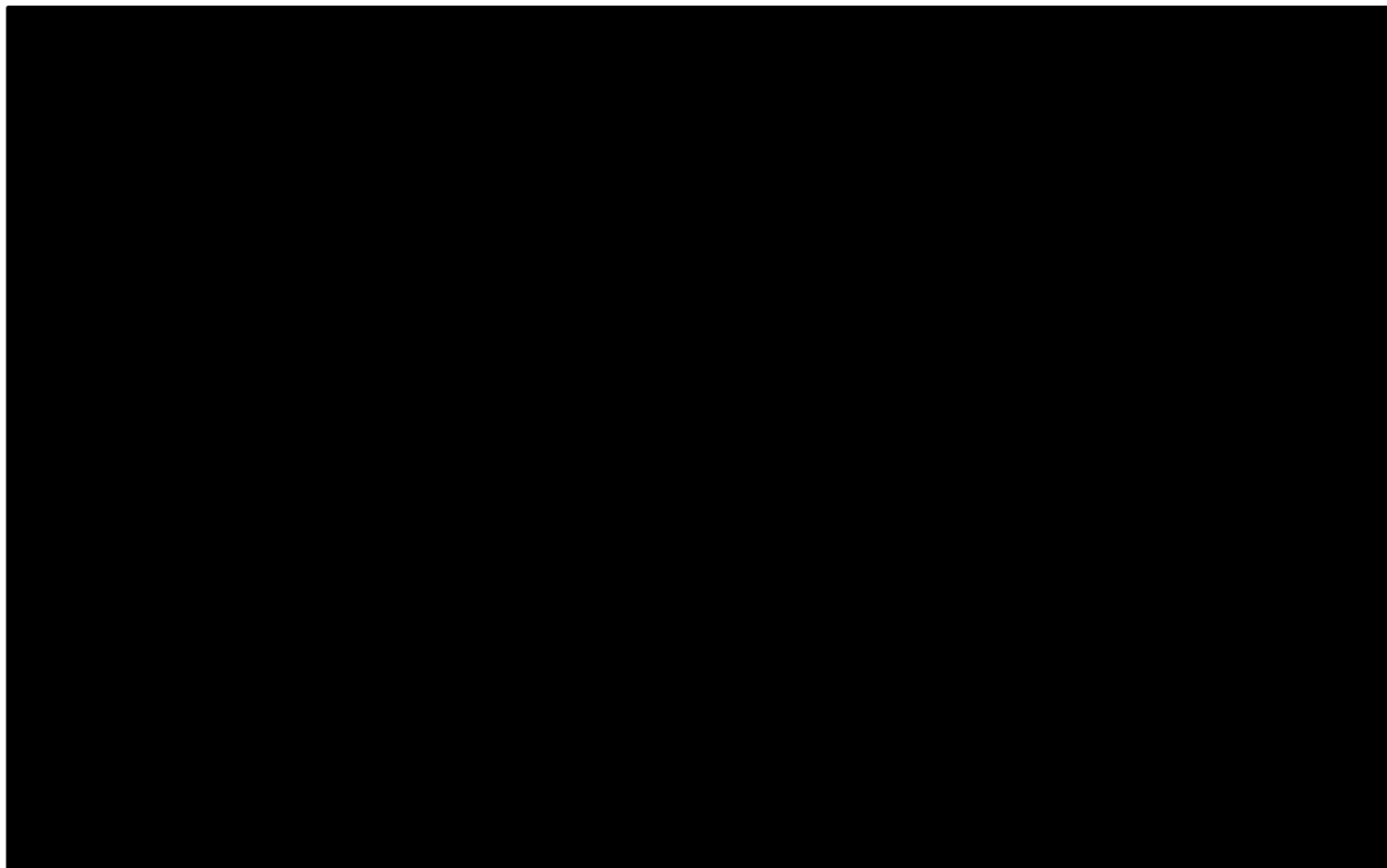


Рисунок Б.2 – Масс-хроматограмма по m/z 57 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(nC17 – гептадекан, Pr – пристан, nC18 - октадекан, Ph – фитан)

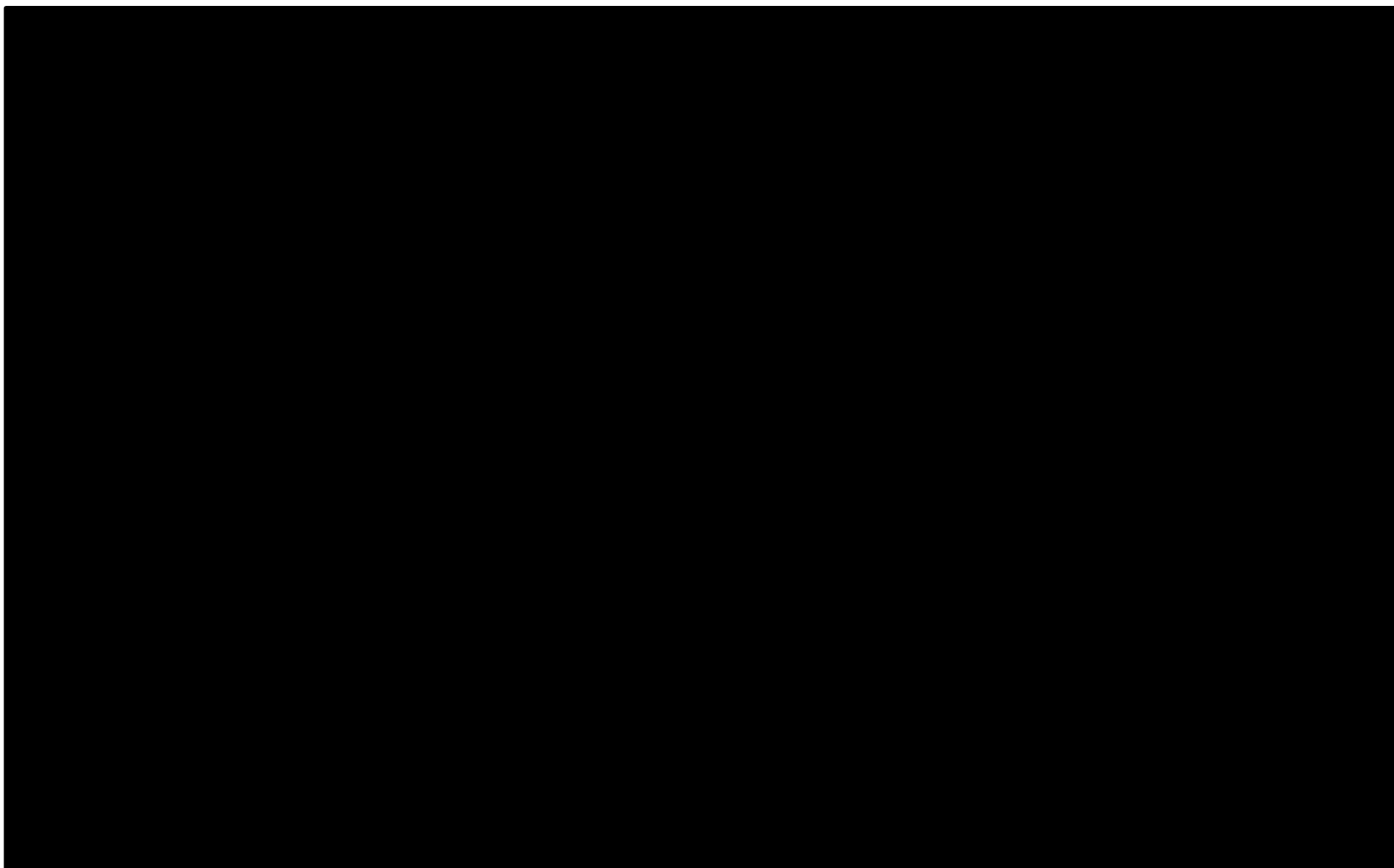


Рисунок Б.3 – Масс-хроматограмма по m/z 142 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(**2-MN** - 2-Methylnaphthalene, **1-MN** - 1-Methylnaphthalene, **2-EN** + **1-EN** - 2-Ethylnaphthalene+1-Ethylnaphthalene, **2,6-DMN** - 2,6-Dimethylnaphthalene, **2,7-DMN** - 2,7-Dimethylnaphthalene, **1,3- +1,7-DMN** - 1,3+1,7-Dimethylnaphthalene, **1,6-DMN** - 1,6-Dimethylnaphthalene, **2,3- +1,4+1,5-DMN** - 2,3+1,4+1,5-Dimethylnaphthalene, **1,2-DMN** - 1,2-Dimethylnaphthalene)

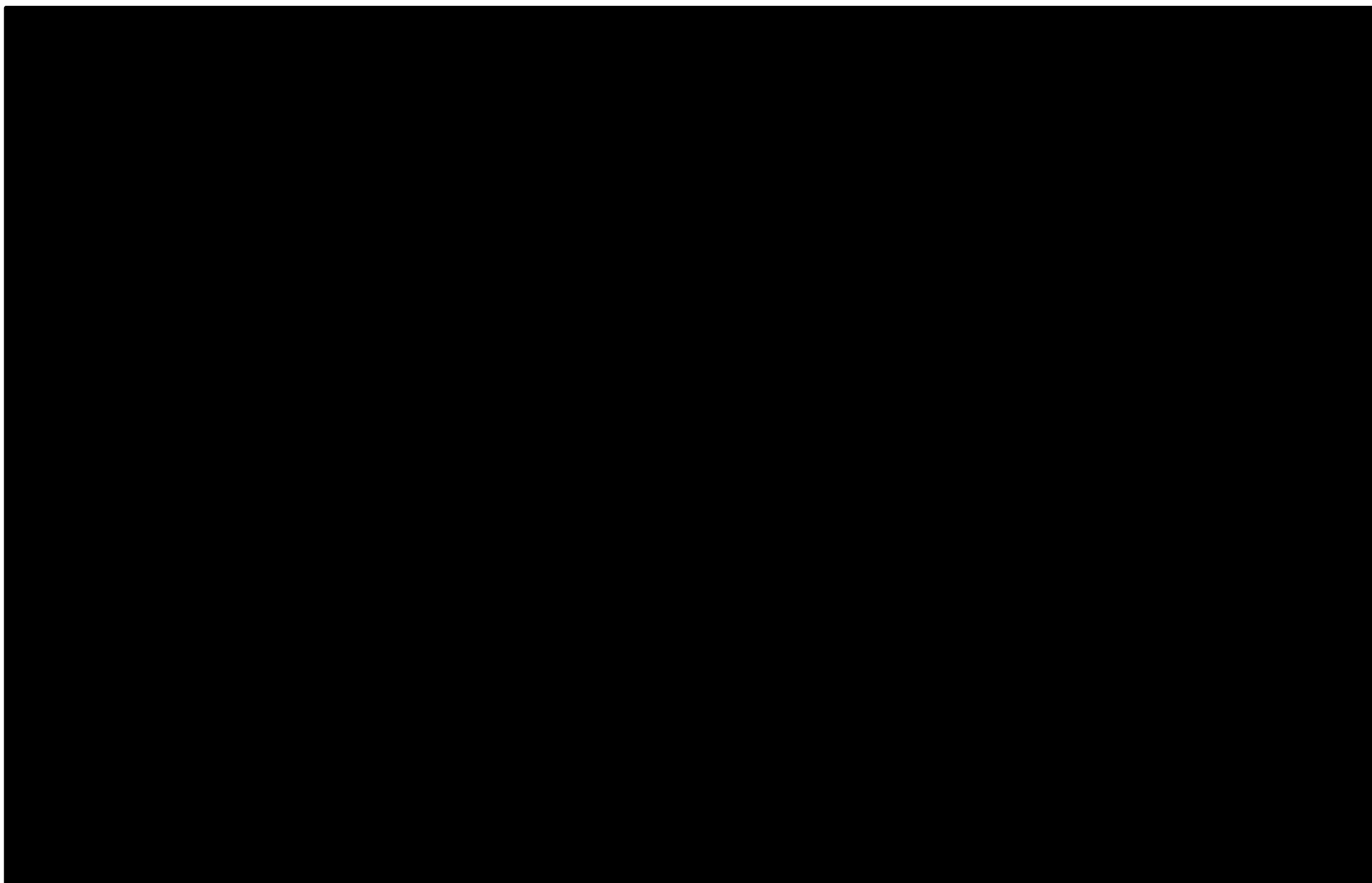


Рисунок Б.4 – Масс-хроматограмма по m/z 178+192 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(**P** – фенантрен, **3MP** – 3-метилфенантрен, **2MP** – 2-метилфенантрен, **9MP** – 9-метилфенантрен, **1MP** – 1-метилфенантрен)

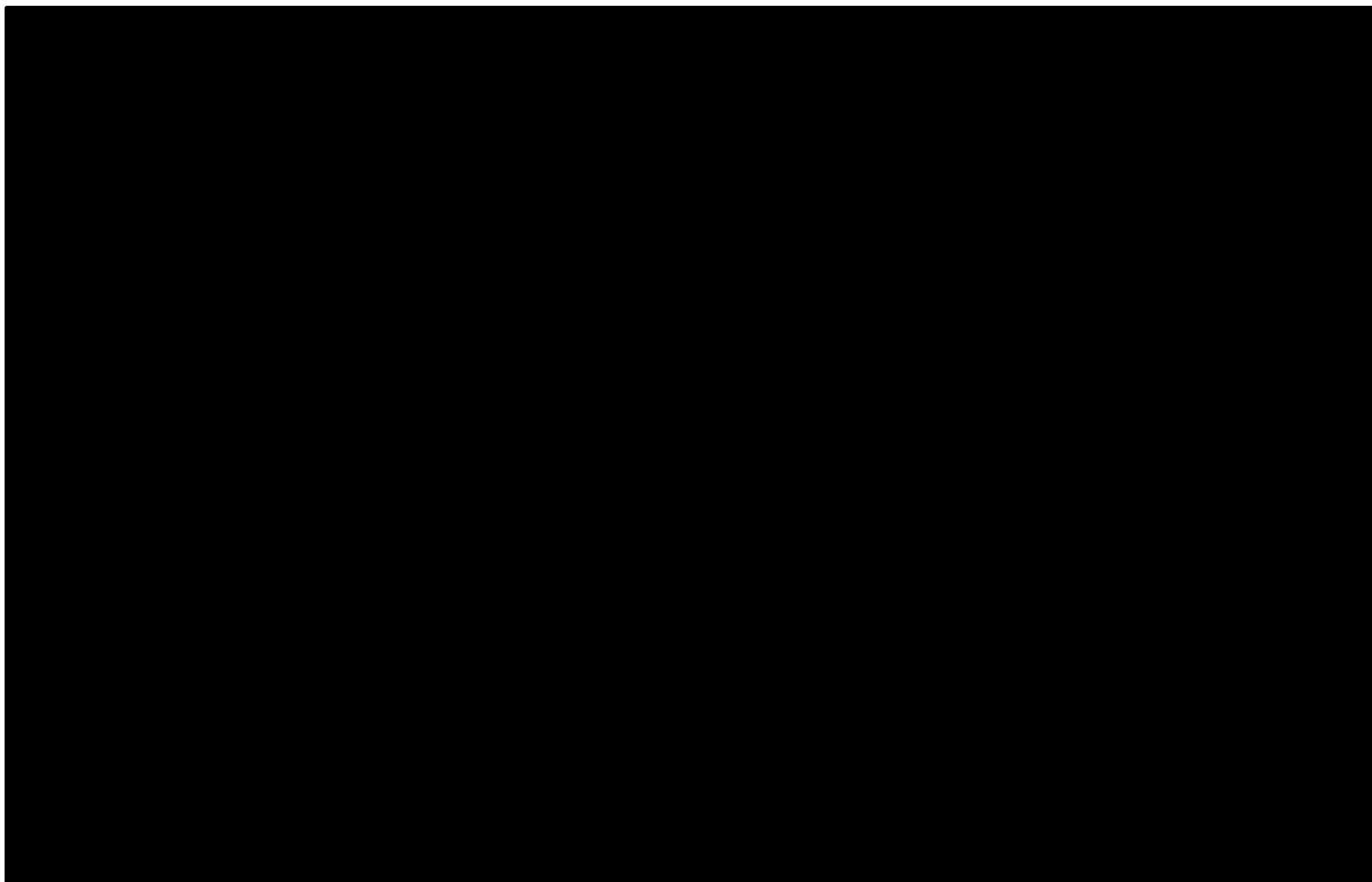


Рисунок Б.5 – Масс-хроматограмма по m/z 184+198 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(**DBT** – дибензтиофен, **4-MDBT** – 4-метилдибензтиофен, **3-MDBT** – 3-метилдибензтиофен, **2-MDBT** – 2-метилдибензтиофен, **1-MDBT** – 1-метилдибензтиофен)

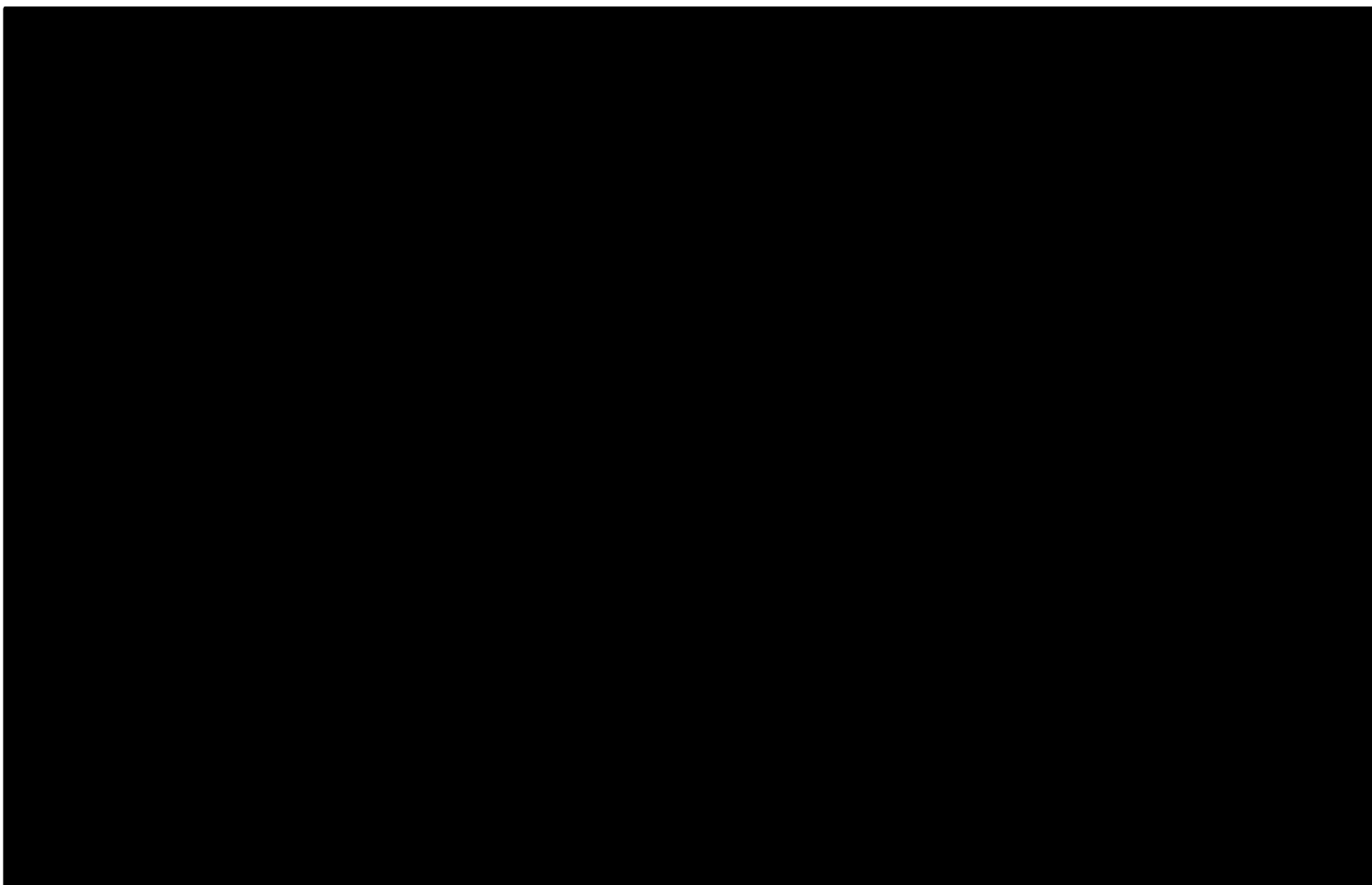


Рисунок Б.6 – Масс-хроматограмма по m/z 191 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(**23/3** – C₂₃H₄₂ трициклический терпан, **24/3** – C₂₄H₄₄ трициклический терпан, **25/3R** и **25/3S** – S и R изомеры C₂₅H₄₆ трициклического терпана, **24/4** – C₂₄H₄₂ трициклический терпан, **26/3R** и **26/3S** – S и R изомеры C₂₆H₄₈ трициклического терпана, **27Ts** – 18 α (H)-22,29,30-Триснорнеогопан, **27Tm** – 17 α (H)-22,29,30-Трисноргопан, **27 β** – 17 β (H)-22,29,30- Трисноргопан, **29 $\alpha\beta$** – 17 α (H), 21 β (H)-30-норгопан, **29Ts** – 18 α (H)- 30-норнеогопан, **30d** – 15 α -метил-17 α (H)-27- норгопан (диагопан), **29 $\beta\alpha$** – 17 β (H), 21 α (H)-30-норгопан (норморетан), **30 $\alpha\beta$** – 17 α (H), 21 β (H)- гопан, **30D13** – C₃₀H₅₄ $\Delta^{13(18)}$ – гопен, **30 $\beta\alpha$** – 17 β (H), 21 α (H)- гопан (моретан), **31 $\alpha\beta$ S** и **31 $\alpha\beta$ R** – 22S и 22R изомеры 17 α ,21 β (H)-29-Гомогопана, **30G** – гаммацеран, **31 $\beta\alpha$** – 17 β (H), 21 α (H)- гомогопан, **32 $\alpha\beta$ S** и **32 $\alpha\beta$ R** – 22S и 22R изомеры 17 α ,21 β (H)-29-Бисгомогопана, **33 $\alpha\beta$ S** и **33 $\alpha\beta$ R** – 22S и 22R изомеры 17 α ,21 β (H)-29-Трисгомогопана, **34 $\alpha\beta$ S** и **34 $\alpha\beta$ R** – 22S и 22R изомеры 17 α ,21 β (H)-29-Тетракисгомогопана, **35 $\alpha\beta$ S** и **35 $\alpha\beta$ R** – 22S и 22R изомеры 17 α ,21 β (H)-29-Пентакисгомогопана)

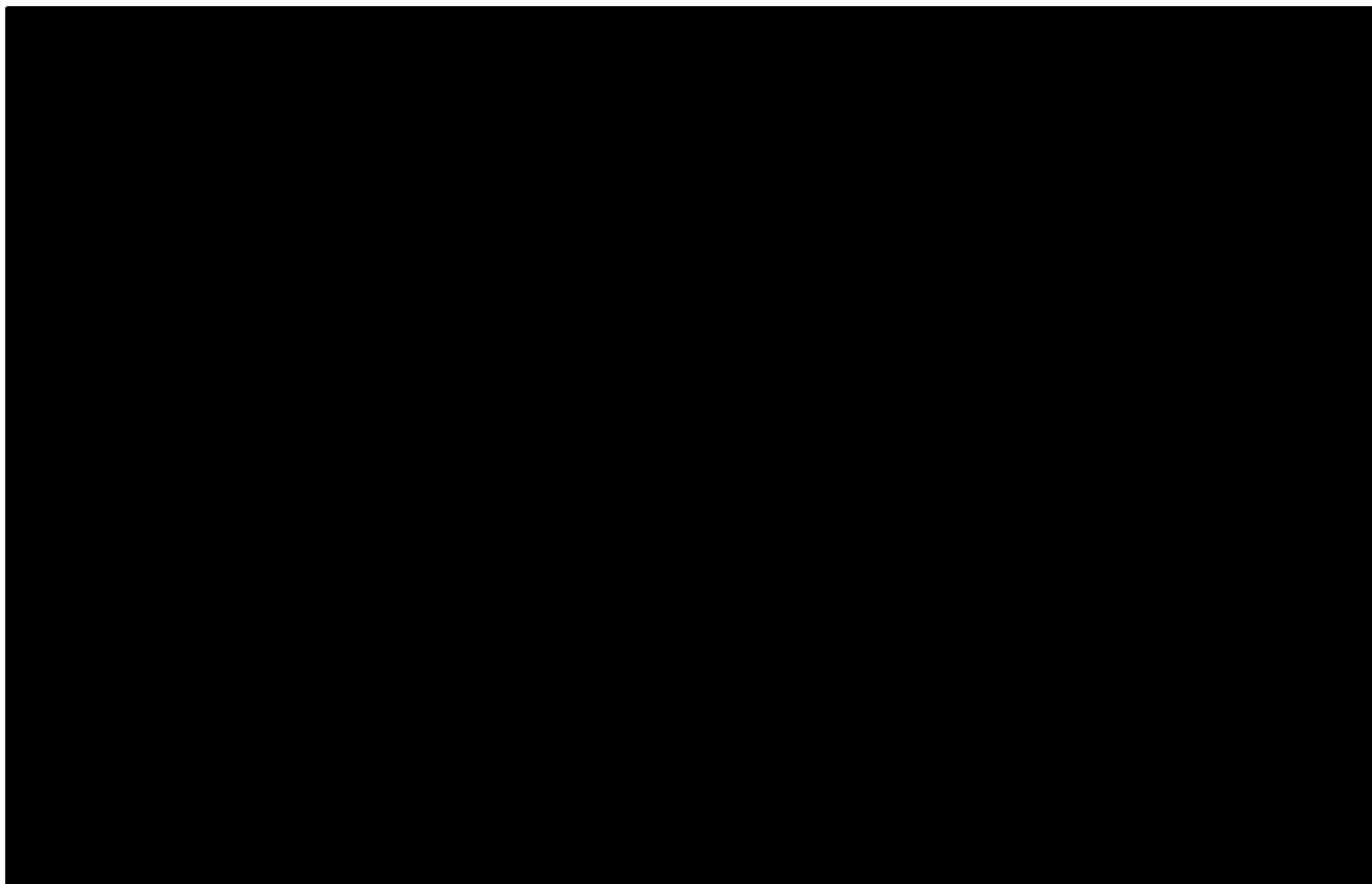


Рисунок Б.7 – Масс-хроматограмма по m/z 217 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(**27dbS** – 13 β ,17 α (H)-Холестан 20S (Диастеран), **27dbR** – 13 β ,17 α (H)-Холестан 20R (Диастеран), **27aaS** – 5 α ,14 α ,17 α (H)-Холестан 20S, **29dbS** – 24-этил-13 β (H), 17 α (H), 20(S) – Холестан, **27bbR** – 5 α ,14 β ,17 β (H)-Холестан 20R, **27bbS** – 5 α ,14 β ,17 β (H)-Холестан 20S, **27aaR** – 5 α ,14 α ,17 α (H)-Холестан 20R, **28aaS** – 5 α ,14 α ,17 α (H)-Эргостан 20S, **28bbR** – 5 α ,14 β ,17 β (H)-Эргостан 20R, **28bbS** – 5 α ,14 β ,17 β (H)-Эргостан 20S, **28aaR** – 5 α ,14 α ,17 α (H)-Эргостан 20R, **29aaS** – 5 α ,14 α ,17 α (H)-Стигмастан 20S, **29bbR** – 5 α ,14 β ,17 β (H)-Стигмастан 20R, **29bbS** – 5 α ,14 β ,17 β (H)-Стигмастан 20S, **29aaR** – 5 α ,14 α ,17 α (H)-Стигмастан 20R)

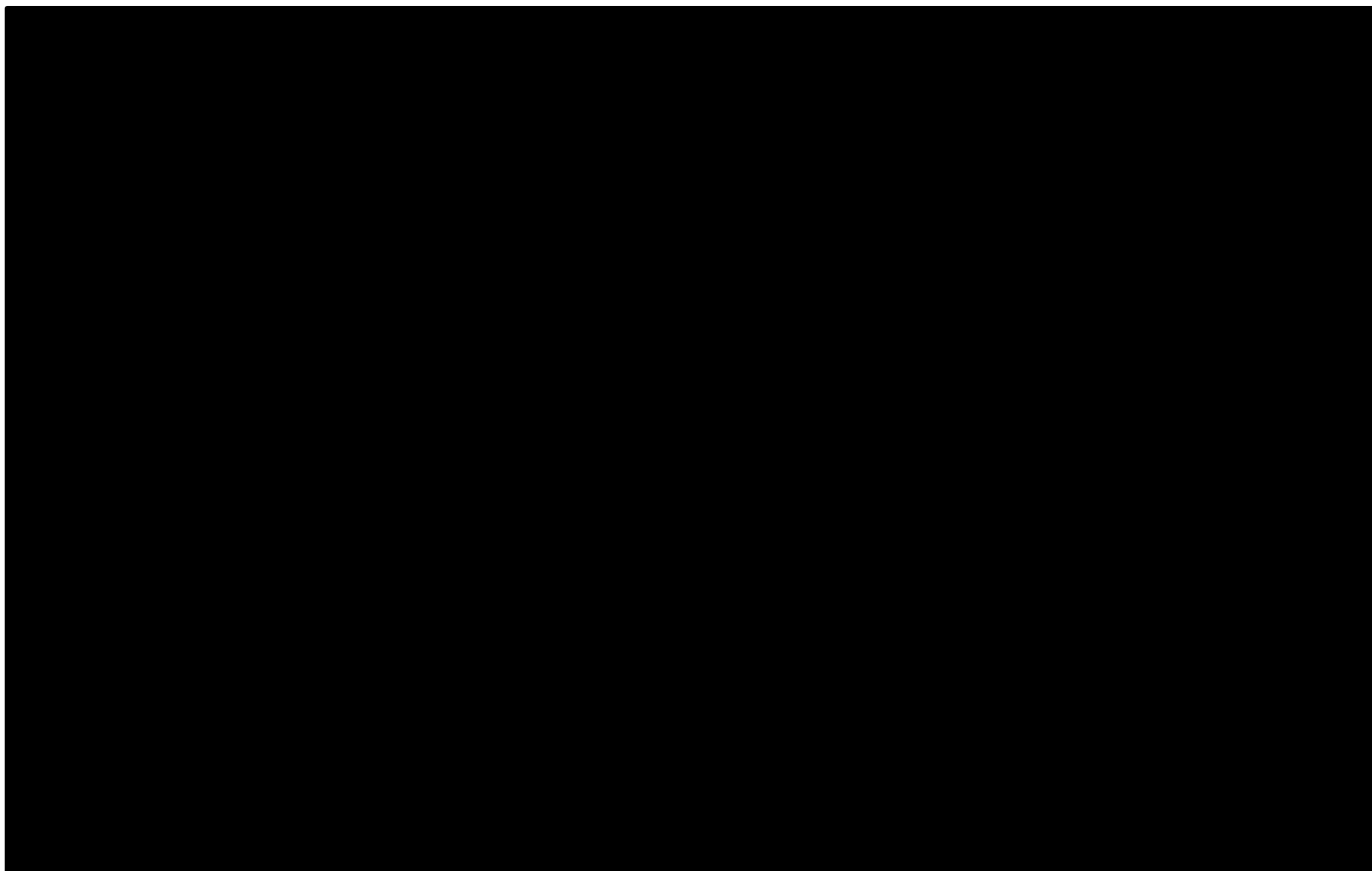


Рисунок Б.8 – Масс-хроматограмма по m/z 218 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(**27bbR** – $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Холестан 20R, **27bbS** – $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Холестан 20S, **28bbR** – $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Эргостан 20R, **28bbS** – $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Эргостан 20S, **29bbR** – $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Стигмастан 20R, **29bbS** – $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Стигмастан 20S)

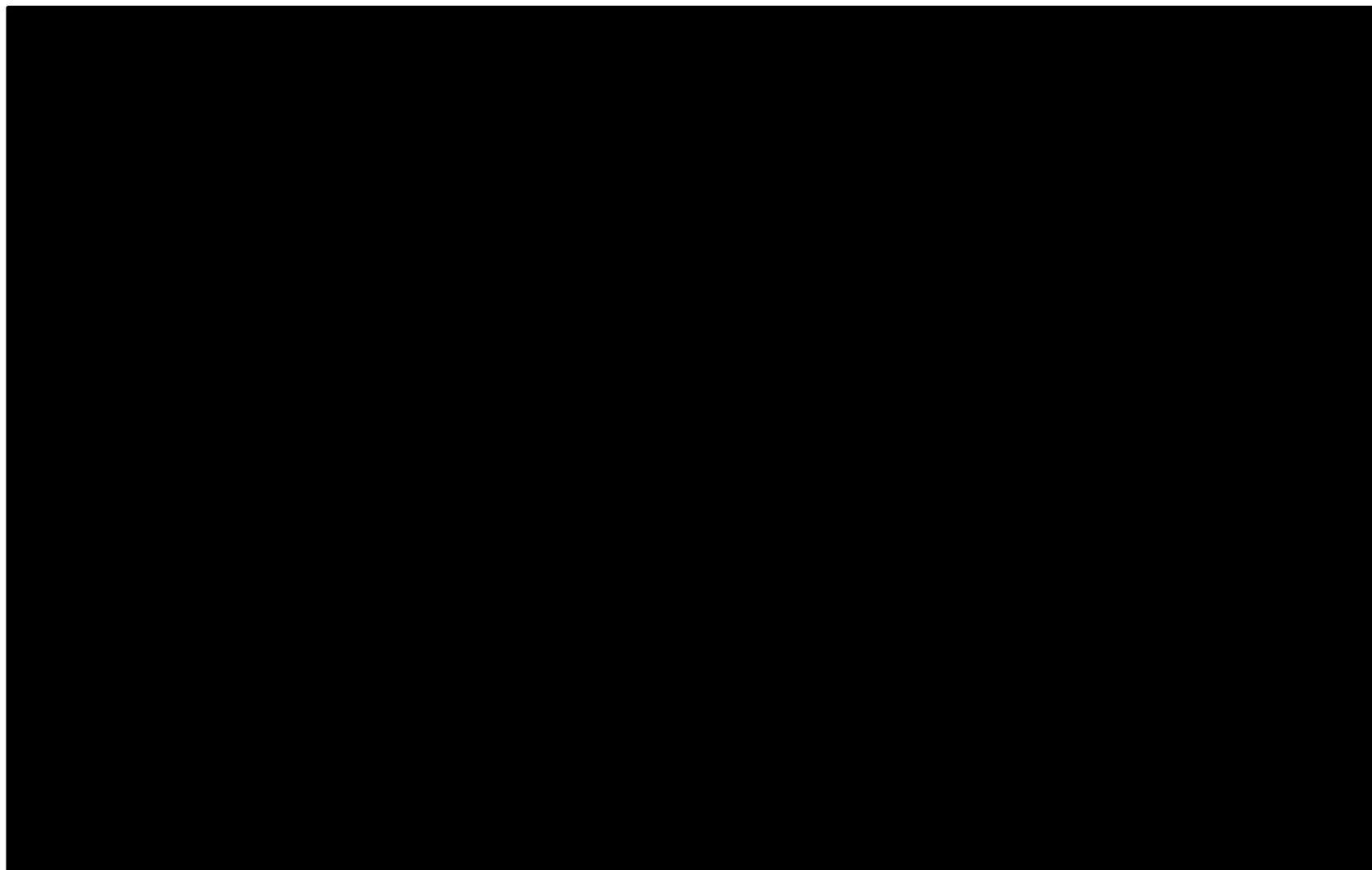


Рисунок Б.9 – Масс-хроматограмма по m/z 231 нефти Арчинского месторождения из скважины [REDACTED]

(C20TA – прегран, C21TA – 20-метилпрегнан, SC26TA – холестеран 20S, RC26TA – холестеран 20R, SC27TA – эргостан 20S, SC28TA – стигмастан 20S, RC27TA – эргостан 20R, RC28TA – стигмастан 20R)

Приложение В

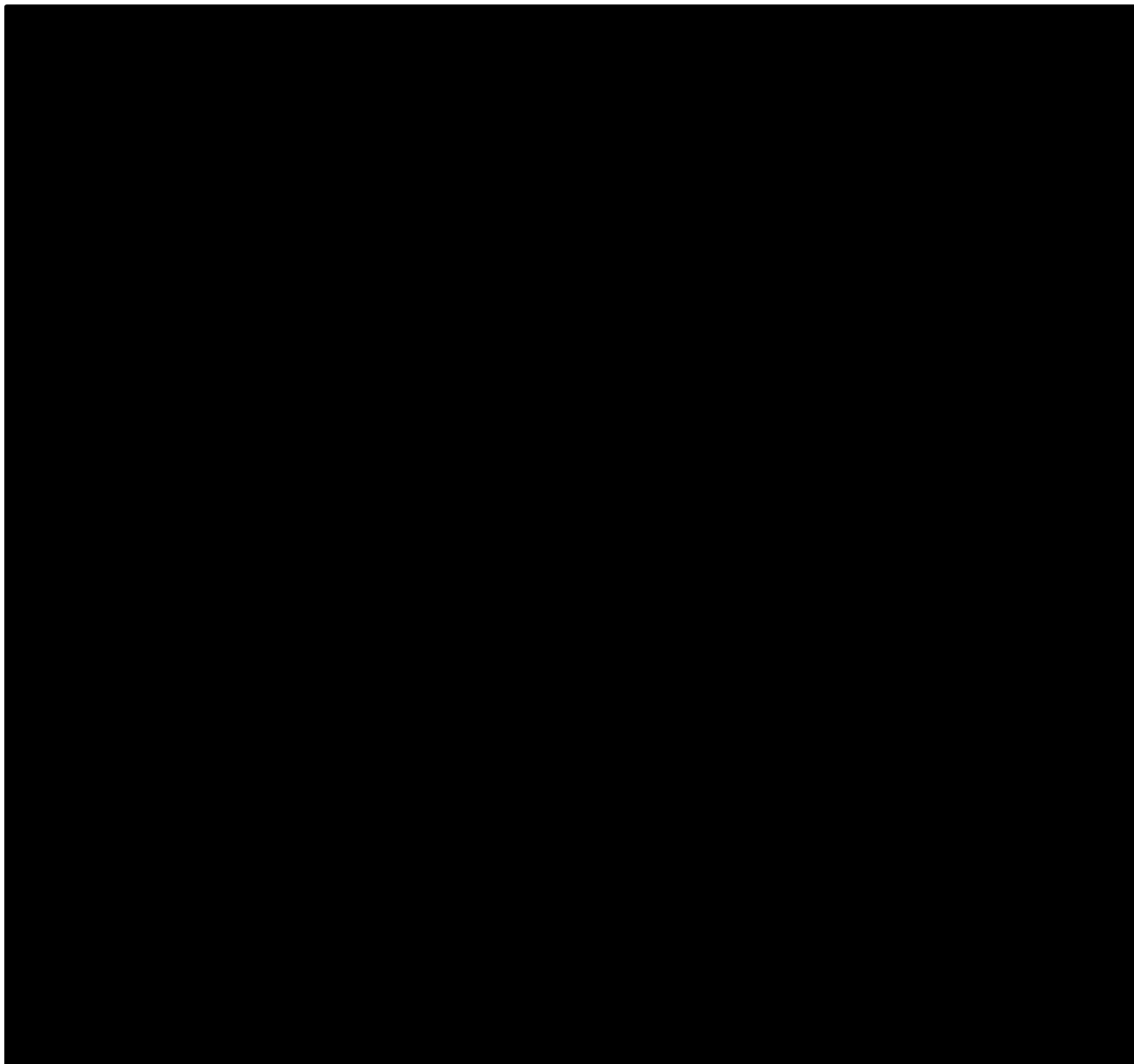


Рисунок В.1 – Типичные масс-фрагментограммы насыщенной фракции по переходам для стеранов (GC/MS/MS-MRM)

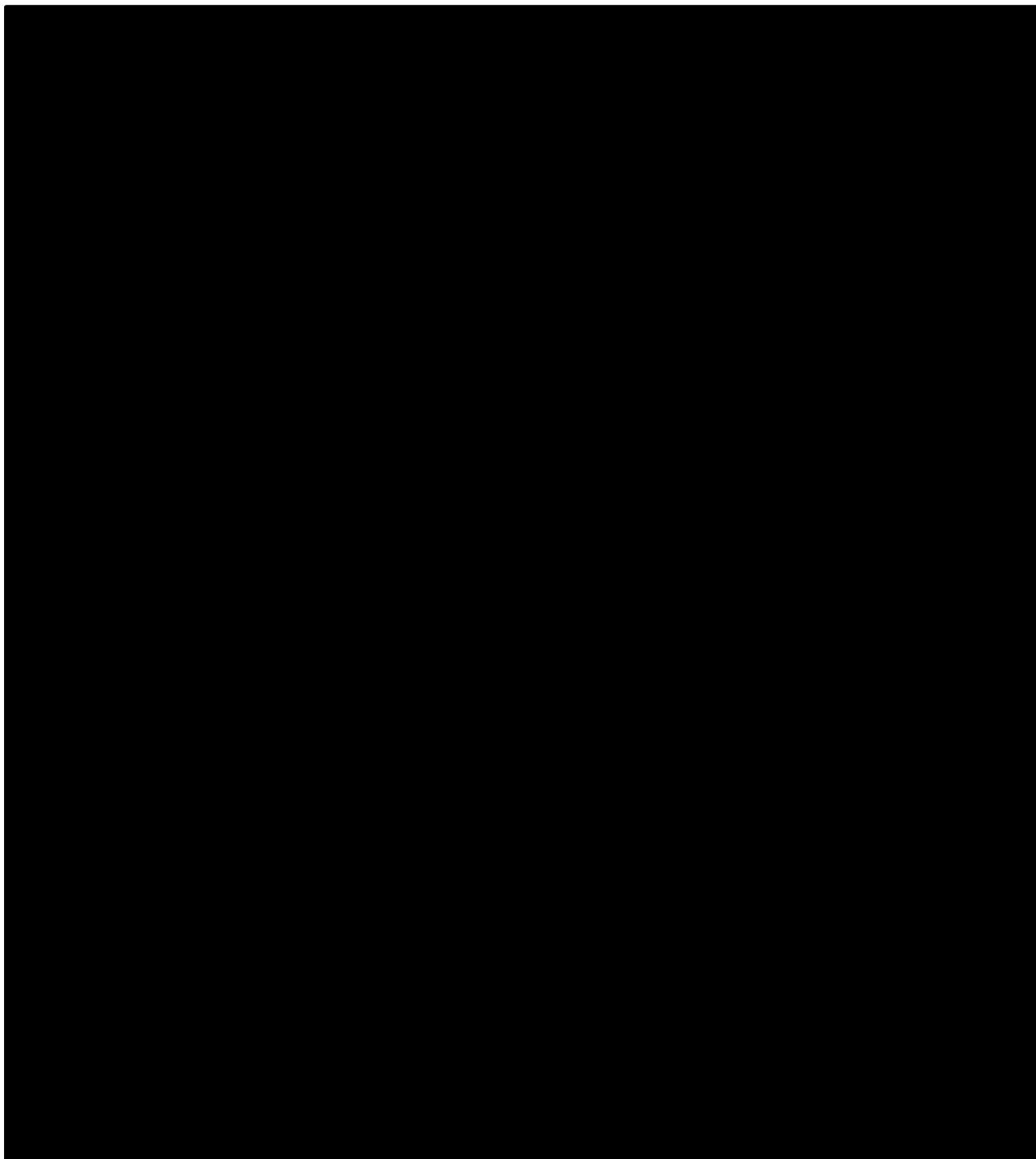


Рисунок В.2 – Типичные масс-фрагментограммы насыщенной фракции по переходам для хейлантанов состава C19-C24 (GC/MS/MS-MRM)

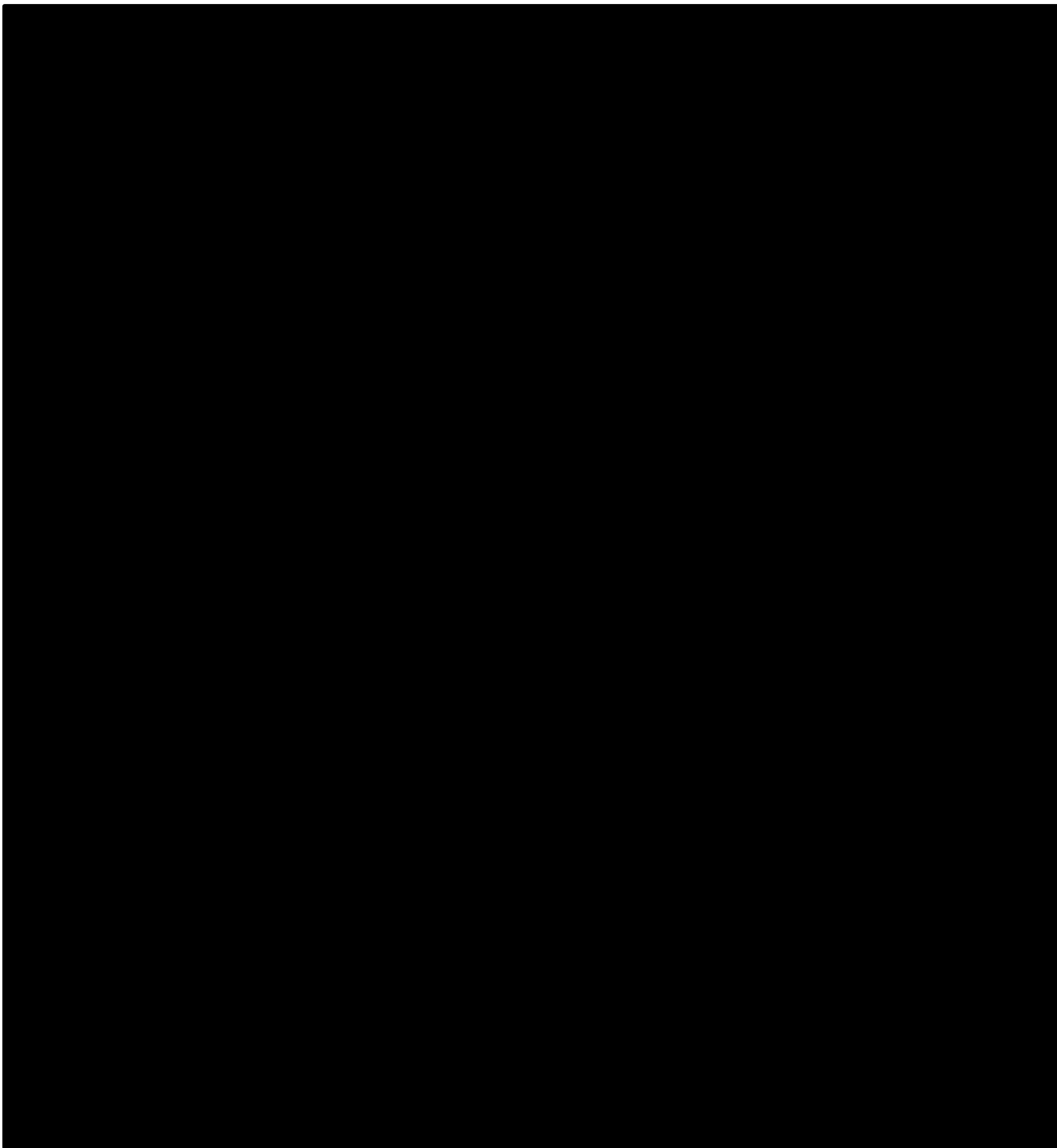


Рисунок В.3 – Типичные масс-фрагментограммы насыщенной фракции по переходам для хейлантанов состава C25-C30 (GC/MS/MS-MRM)

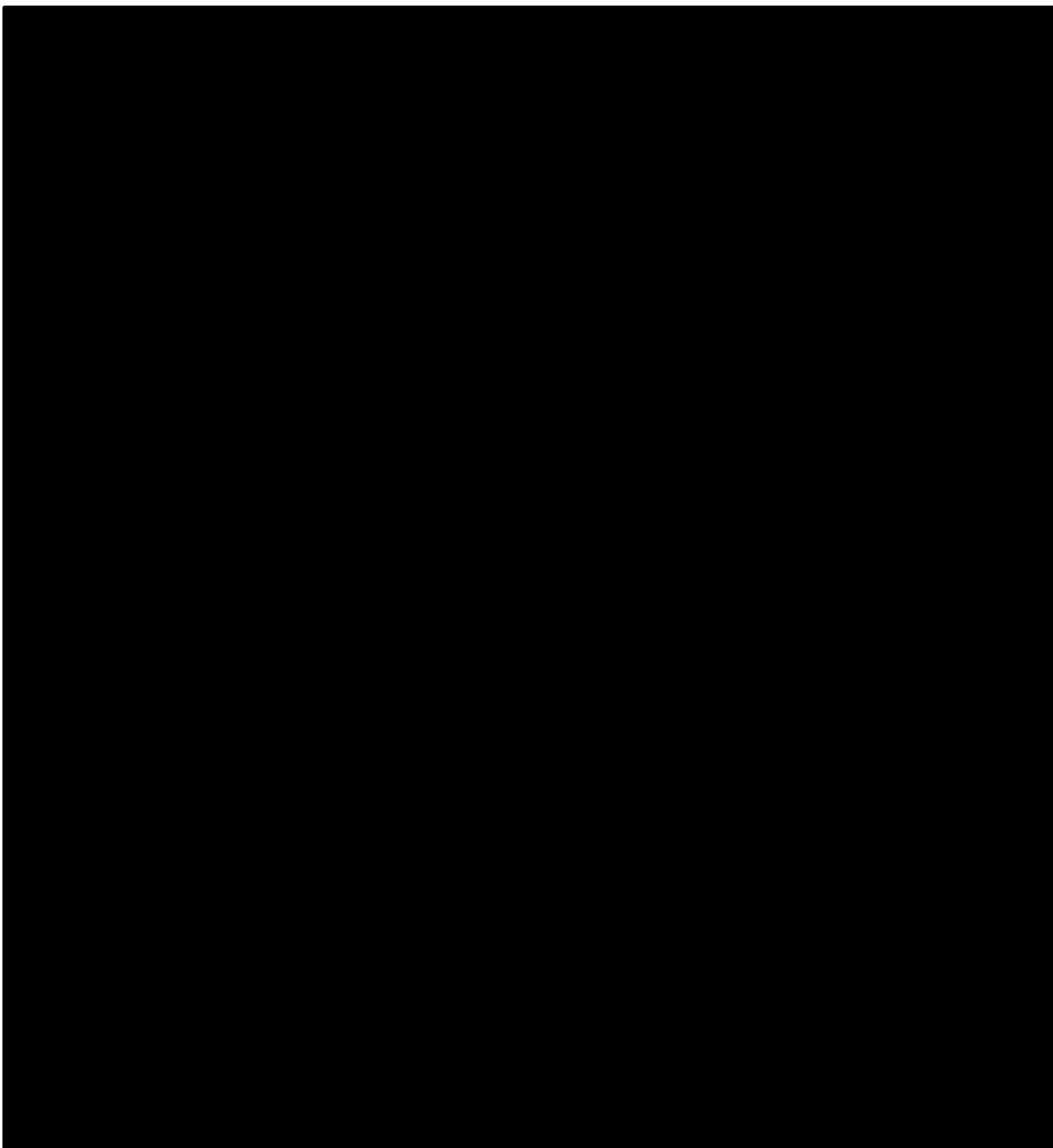


Рисунок В.4 – Типичные масс-фрагментограммы насыщенной фракции по переходам для пентациклических гопанов состава C27-C30 (GC/MS/MS-MRM)

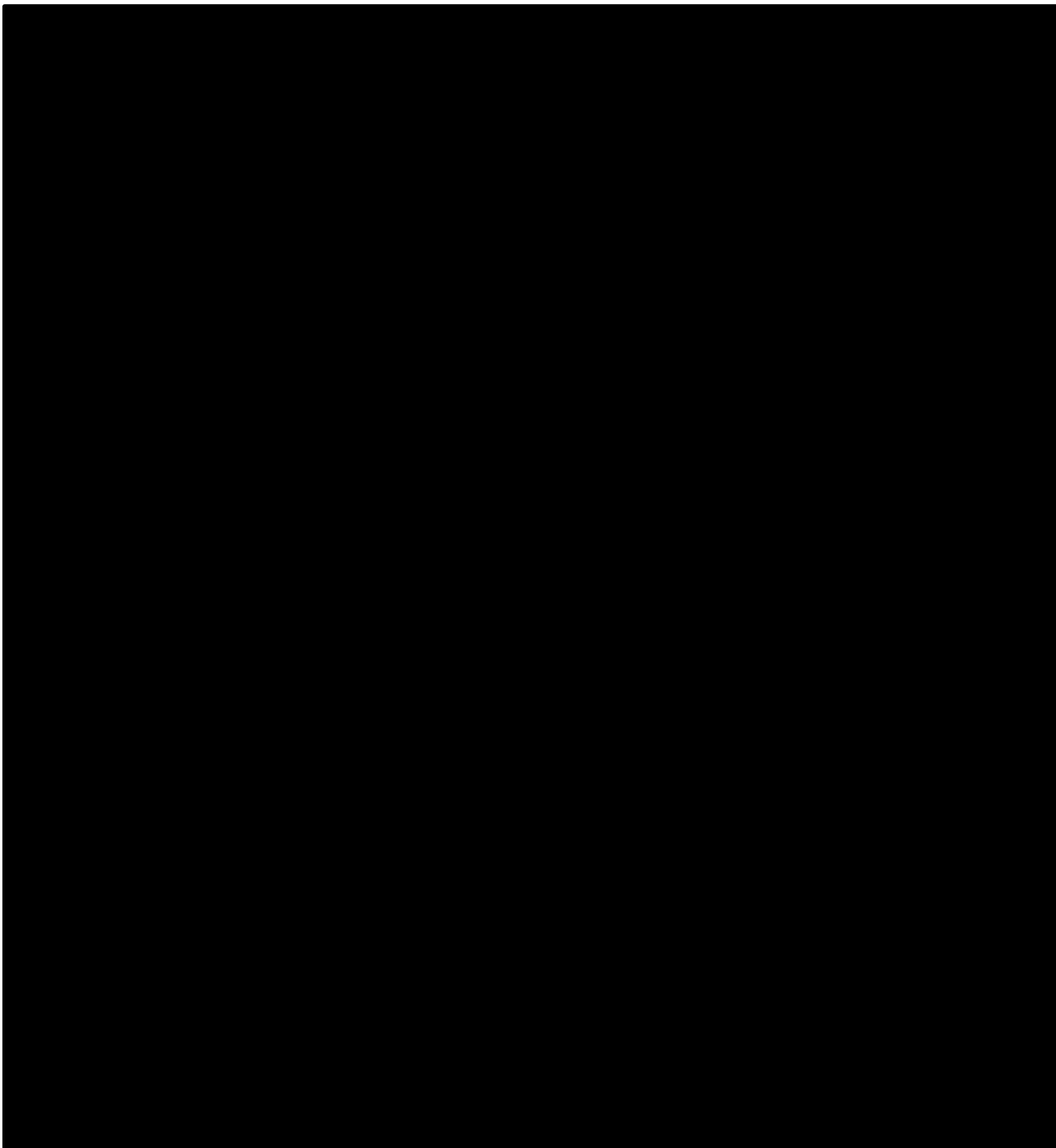


Рисунок В.5 – Типичные масс-фрагментограммы насыщенной фракции по переходам для пентациклических гопанов состава C31-C35 (GC/MS/MS-MRM)