

УДК 665.613+617:550.84

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Торломоева Алтынай Эженовна,

магистрант кафедры биотехнологии и органической химии
Института физики высоких технологий Национального исследовательского
Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, д. 30. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Чешкова Татьяна Викторовна,

канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории гетероорганических
соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.
E-mail: chtv12@mail.ru

Коваленко Елена Юрьевна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений
нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии
наук, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна,

д-р хим. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических
соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.
E-mail: dissovvet@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения детальной информации о составе углеводородов и структуре молекул смолисто-асфальтеновых компонентов нефти Крапивинского месторождения для решения проблем, возникающих при ее добыче, транспортировке и переработке, а также для рационального использования нефтепродуктов, получаемых на ее основе. **Цель работы:** установление состава и строения масляных компонентов и смолисто-асфальтеновых веществ нефти Крапивинского месторождения.

Методы исследования: элементный анализ, жидкостно-адсорбционная хроматография, ИК-Фурье- и ПМР-спектроскопии.

Результаты. Установлено, что изученная нефть Крапивинского месторождения по своим физико-химическим характеристикам, структурно-групповому составу смол и асфальтенов, индивидуальному составу насыщенных углеводородов масляных компонентов и относительному распределению природных биомаркеров является типичным представителем верхнеюрских нефтей на территории Томской области. Она характеризуется средней плотностью, значительным количеством смолисто-асфальтеновых веществ и серы. Средние молекулы ее асфальтенов отличаются от средних молекул смол большим числом связанных воедино структурных блоков, большим размером их полиареновых ядер и меньшей средней длиной алифатических заместителей. В составе масляных компонентов присутствуют алканы нормального и разветвленного строения, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, прегнаны, диахолестаны, холестаны, хелайтаны и гопаны. Наличие в высоких концентрациях прегнанов C_{21} и C_{22} говорит о преимущественно морском типе исходного органического вещества. Присутствие максимума распределения *n*-алканов в низкомолекулярной области указывает на существенный вклад в исходное органическое вещество водорослевого материала. Повышенные значения отношения T_g/T_m свидетельствуют о том, что исследуемая нефть генерирована органическим веществом, накапливающимся в глинистых отложениях.

Ключевые слова:

Нефть, смолы, асфальтены, алканы, моно- и полициклоалканы, структурно-групповой анализ, распределение, состав.

Введение

Крапивинское нефтяное месторождение является одним из наиболее крупных месторождений Томской области, запасы которого оцениваются в 36,5 млн т [1]. Залежь приурочена к верхам васюганской свиты (горизонт Ю₁) в пределах юга Каймысовского свода (Каймысовский нефтегазоносный район) и активно эксплуатируется только с 2010 г. Для решения проблем, связанных с добычей, транспортировкой и переработкой данной нефти необходимо накопление информации об ее

химической природе и физико-химических свойствах. Особое значение имеют работы по изучению структуры молекул смол и асфальтенов и состава масел. Это связано с тем, что смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) являются важным резервом углубленной переработки нефтяных систем [2–4], а масла – основой для производства товарных нефтепродуктов. САВ, кроме того, участвуют в образовании асфальтосмолопарафиновых отложений, снижающих эффективность процессов добычи и транспорта нефтей [5], а на основании данных об

индивидуальном составе углеводородов (УВ) масляных компонентов можно получить представление о процессах образования и условиях существования нефтяной залежи.

Целью настоящей работы является установление состава и строения масляных компонентов и смолисто-асфальтеновых веществ нефти Крапивинского месторождения.

Экспериментальная часть

Плотность определяли по ГОСТ 3900–85.

Для разделения нефти на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, которая соответствует ГОСТ 11858–66.

Экспериментальные данные получены на оборудовании центра коллективного пользования Томского научного центра.

Элементный состав образцов определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube».

Молекулярные массы компонентов измеряли методом криоскопии в бензоле по методике, описанной в [6].

ИК-спектры регистрировали с помощью FT-IR спектрометра «Nicolet 5700» в диапазоне $4000...400\text{ см}^{-1}$. Образцы масел снимали в тонком слое. В случае смол анализировали пленки, полученные из раствора CHCl_3 , в случае асфальтенов – таблетки с KBr.

Для описания молекулярной структуры выделенных асфальтенов и смол использовали метод структурно-группового анализа (СГА), разработанный в ИХН СО РАН [7, 8]. На основе данных о молекулярных массах, элементном составе нативных САВ и распределении протонов между различными фрагментами их молекул, установленном с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии, рассчитывали средние структурные характеристики смол и асфальтенов нефти. При этом во внимание принималось допущение, что в их структуре содержится единый центральный полициклический ароматический блок. В ходе расчетов определены следующие параметры: 1) число углеродных атомов разного типа в средней молекуле: C_a , C_n , C_{α} – количество атомов С в ароматических, парафиновых и нафтеновых структурах, соответственно; C_{α} – количество атомов С, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах C_{β} ; 2) кольцевой состав: K_o , K_a , K_n – число общее, ароматических, нафтеновых циклов в средней молекуле; 3) m_a – число ароматических блоков в средней молекуле.

Спектры ЯМР ^1H получали с использованием ЯМР-Фурье спектрометра «AVANCE AV 300» фирмы Bruker при 300 МГц в растворах CDCl_3 . Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах определено по площади пиков сигналов в соответствующих областях спектра: H_{ar} (доля протонов, содержащихся в ароматических

структурах) – 6,6...8,5 м.д.; H_{α} (доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2,2...4,0 м.д.; H_{β} и H_{γ} (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1,1...2,1 и 0,3...1,1 м.д. [9].

Состав УВ исследовали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием DFS прибора «Thermo-scientific». Газовый хроматограф с кварцевой капиллярной колонкой фирмы «Thermo Scientific» (внутренний диаметр 0,25 мм, длина 30 м, толщина фазы 0,25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS, газ-носитель – гелий). Температура испарителя – 250 °С, интерфейса – 250 °С. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{\text{нач}} = 80\text{ °С}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 град/мин до $T_{\text{макс}} = 300\text{ °С}$. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных [10] и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02, насчитывающей более 163 тыс. наименований. Относительную распространенность каждого гомолога внутри определенного класса соединений оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех гомологов этого класса.

Результаты и их обсуждение

Согласно общим характеристикам (табл. 1), исследуемая нефть Крапивинского месторождения является типичным представителем нефтей главной фазы нефтеобразования на территории Томской области. Она характеризуется средней плотностью, значительным количеством смолистых компонентов и серы [11].

Таблица 1. Характеристика нефти Крапивинского месторождения

Table 1. Characteristic of oil of Krapivinskoe oilfield

Тип нефти* Oil type*	Плотность, кг/м³ Density, kg/m³	Содержание, мас. % Content, wt. %						
		C	H	N	S	асфальтены asphaltenes	смолы resins	макра oils
А (метано-нафтеновый) (methane-naphthene)	867	83,27	11,02	0,35	1,05	2,6	8,8	85,10

* по классификации Ал.А. Петрова [10].

* by classification of Al.A. Petrov [10].

Анализ ИК-спектров масел, смол и асфальтенов крапивинской нефти позволил получить ин-

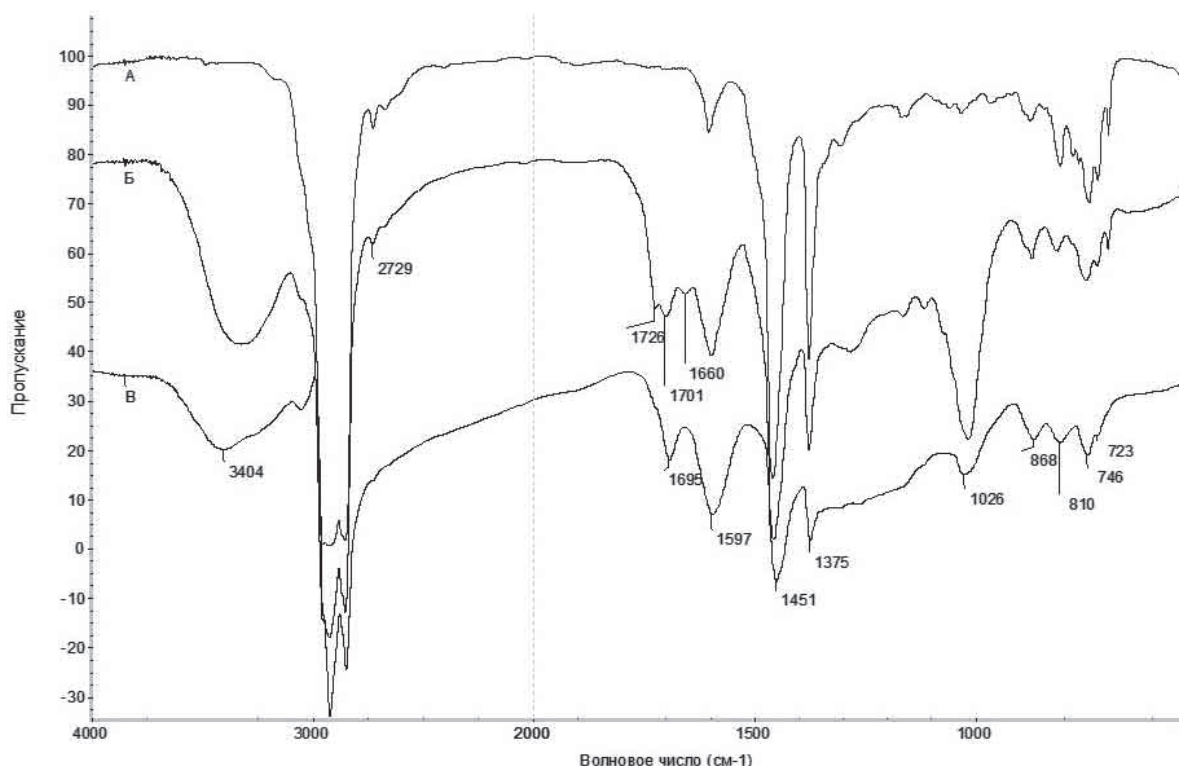


Рис. 1. ИК-спектры масел (А), смол (Б) и асфальтенов (В) нефти Крапивинского месторождения

Fig. 1. IR-spectra of oils (A), resins (B) and asphaltens (B) of petroleum in Krapivinskoe oilfield

формацию о качественном составе ее компонентов. Согласно полученным данным (рис. 1), для них характерно наличие высококонденсированных сильнозамещенных ароматических структур (3030 , 1598 , $868\ldots746$ см^{-1}), в том числе с короткоцепочечными алкильными заместителями (723 см^{-1}), и насыщенных фрагментов (2921 , 2851 , 1452 , 1375 см^{-1}) [12]. Наиболее ярко полосы поглощения ароматических структур проявляются в ИК-спектре асфальтенов (рис. 1, В).

Особенностью ИК-спектров смол и асфальтенов (рис. 1, Б, В) является достаточно высокая интенсивность полос поглощения в области $3470\ldots3430$, $1730\ldots1700$ и при 1026 см^{-1} , отвечающих колебаниям связей в функциональных группах О-Н, N-H, C=O, S=O. Это указывает на то, что фрагментами САВ могут быть фенолы, карбазолы, карбоновые кислоты и сульфоксиды. В ИК-спектре смол дополнительно проявляется полоса поглощения при 1660 см^{-1} , соответствующая колебаниям C-O-группы амидов. Хотя по данным элементного анализа в составе масел присутствуют сернистые ($S=1,04$), азотистые ($N=0,16$) и кислородсодержащие ($O_{\text{по разнице}}=1,75$ мас. %) соединения, в ИК-спектре масляных компонентов (рис. 1, А) четко фиксируется только полоса поглощения амидов (1660 см^{-1}).

Измеренные значения молекулярных масс асфальтенов значительно превышают значения молекулярных масс смол (табл. 2). В асфальтенах, по сравнению со смолами, выше содержание азота и ниже содержание серы и кислорода.

Для получения информации о химической природе смол и асфальтенов применяют метод СГА [13–15], позволяющий рассчитать среднее распределение атомов углерода между структурными элементами молекул САВ. Такое распределение дает представление о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

По данным СГА (табл. 2), средние молекулы асфальтенов содержат больше углеродных атомов (С), чем смолы, за счет большего их количества в ароматических (C_a) и нафтеновых (C_n) циклах. В средних молекулах асфальтенов они образуют два, а в средних молекулах смол – один структурный блок ($m_a=2,18$ и $1,21$, соответственно). Блоки представляют собой полициклические системы, в которых ароматические кольца сконденсированы с насыщенными [7, 8]. Структурные блоки в молекулах асфальтенов крупнее ($C^*=30$ углеродных атомов), чем в смолах ($C^*=25$ углеродных атомов). Повышенные габариты структурных блоков асфальтенов обусловлены их большей общей циклическостью ($K_o^*=7,87$). В структурный блок асфальтенов входит два или три ареновых ($K_a^*=2,78$) и пять насыщенных ($K_n^*=5,09$) колец. Структурный блок смол состоит из четырех циклов ($K_o^*=4,00$), два или три из которых приходится на насыщенное кольцо ($K_n^*=2,50$) и один или два – на ароматическое ($K_a^*=1,50$). Вследствие больших размеров полиареновых ядер асфальтены характеризуются и более высокой, чем смолы, долей ароматического углерода ($f_a=39,19$ против $25,38$ %).

Таблица 2. Структурные параметры компонентов нефти Крапивинского месторождения**Table 2.** Structural parameters of oil components in Krapivinskoe oilfield

Показатель Index		Компоненты Components	
		асфальтены asphaltenes	смолы resins
Средняя молекулярная масса, а.е.м. Average molecular mass, amu		940	480
Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt. %	C	83,56	75,69
	H	7,62	9,03
	N	0,88	0,54
	S	2,39	3,43
	O	5,55	11,31
Число атомов в средней молекуле Amount of atoms in an average molecule	C	65,46	30,28
	C _a	25,65	7,68
	C _n	36,66	12,32
	C _n	3,15	10,27
	C _α	9,79	3,79
	C _γ	3,15	2,38
Кольцевой состав Annular composition	K _o	17,16	4,85
	K _a	6,06	1,82
	K _n	11,10	3,03
Число блоков в молекуле Amount of blocks in a molecule	m _a	2,18	1,21
Фактор ароматичности Aromaticity factor	f _a	39,19	25,38
Параметры средних структурных блоков Parameters of average structural blocks	K _o *	7,87	4,00
	K _a *	2,78	1,50
	K _n *	5,09	2,50
	C*	30,02	24,99
	C _a *	11,77	6,35
	C _n *	16,82	10,18
	C _n *	1,44	8,48
	C _α *	4,49	3,13
	C _γ *	1,44	1,96

* относится к структурной единице.

* refer to a structural unit.

На долю алифатических фрагментов в структурных блоках асфальтенов приходится от одного до двух углеродных атомов ($C_n^*=1,44$), в то время как в смолах – от восьми до девяти ($C_n^*=8,48$). Алкильные заместители в структурном блоке асфальтенов представлены только метильными группами ($C_n^*=C_\gamma^*=1,44$). Относительное количество метильных групп в структурном блоке смол не превышает 23 % ($C_\gamma^*/C_n^*\cdot 100$). Большая часть парафиновых атомов углерода находится в длинных алкильных заместителях. Незначительная разница в значениях C_α^* (4,49 – для асфальтенов и 3,13 – для смол) может свидетельствовать о том, что в структурных блоках смол и асфальтенов практически равное количество алкильных (метильных) заместителей связано с ароматическими циклами. Результаты, отражающие структурные отличия асфальтенов от смол нефти Крапивинского месторождения, находятся в соответствии с данными, полученными для САВ из распространенных в Западной Сибири типов нефтей [8].

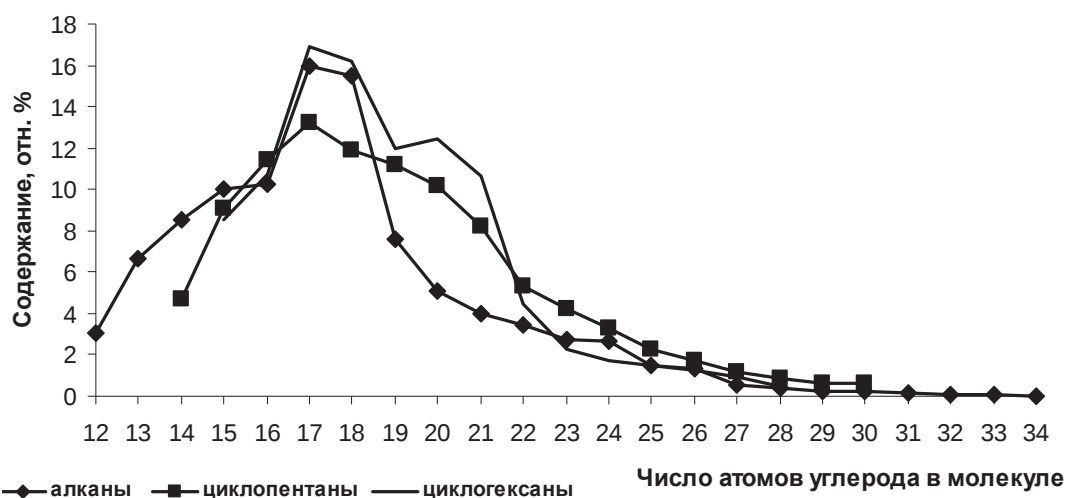
По данным хромато-масс-спектрометрического анализа масел большую часть УВ крапивинской нефти составляют насыщенные соединения. В их составе присутствуют алканы, моно- и полициклоалканы.

Среди алканов (m/z 57) идентифицированы гомологические ряды нормальных и разветвленных структур состава C_{12} – C_{34} и C_{13} – C_{27} , соответственно.

Моноциклоалканы представлены циклопентанами (m/z 68) от C_{14} до C_{30} и циклогексанами (m/z 82,83) от C_{15} до C_{28} , полициклоалканы – стеранами (m/z 217) и терпанами (m/z 191).

Для установленных алканов и моноциклоалканов характерно унимодальное молекулярно-массовое распределение с максимумами на C_{17} и C_{18} (рис. 2).

Среди стеранов (рис. 3) присутствуют C_{21} и C_{22} прегнаны, C_{27} , C_{28} диахолестаны с максимальным содержанием $13\beta(H), 17\alpha(H)$ -диахолестана (20S) и холестаны от C_{27} до C_{29} с максимумом на C_{27} . В со-

**Рис. 2.** Молекулярно-массовое распределение насыщенных УВ в маслах нефти Крапивинского месторождения**Fig. 2.** Molecular-mass distribution of saturated hydrocarbons in oils of petroleum in Krapivinskoe oilfield

ставе терпанов (рис. 4) идентифицированы хелайтаны от C_{23} до C_{26} с максимумом на C_{23} и гопаны от C_{27} до C_{35} с максимумом на C_{30} .

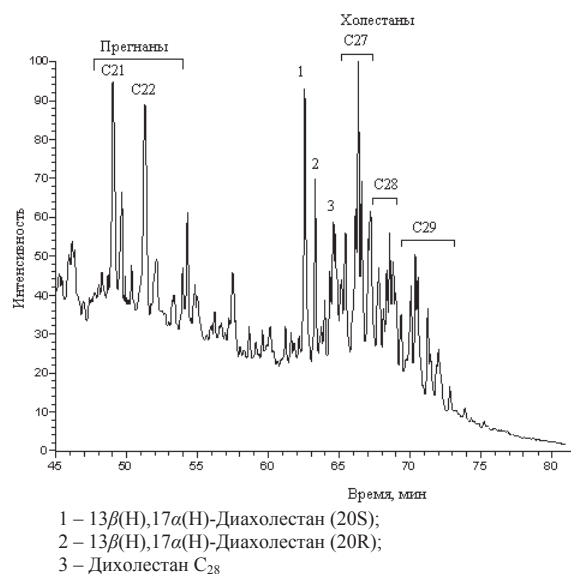


Рис. 3. Масс-фрагментогамма масел нефти Крапивинского месторождения по иону с m/z 217 (стераны)

Fig. 3. Mass fragmentogram of oils of petroleum in Krapivinskoe oilfield by an ion with m/z 217 (sterane)

Идентифицированные структуры характерны для нефтей из верхнеюрских отложений на территории Томской области [11].

На основании количественных соотношений УВ-биомаркеров различного строения и классов получены представления о некоторых процессах образования и условиях существования органического вещества (ОВ) и нефтяной залежи исследуемой нефти. Так, наличие в составе УВ крапивинской нефти в высоких концентрациях прегнанов C_{21} и C_{22} (рис. 3) говорит о преимущественно морском типе исходного ОВ [16–18]. Присутствие максимума распределения n -алканов в низкомолекулярной области (рис. 2) указывает на существенный вклад в исходное ОВ водорослевого материала [19]. Повышенные значения отношения T_s/T_m (1,17) свидетельствуют о том, что исследуемая нефть генерирована ОВ, накапливающимся в глинистых отложениях [20]. Из распределения перечисленных выше соединений следует, что данная нефть сформировалась в главной фазе нефтеобразования [11].

Заключение

На основании изучения физико-химических свойств и химической природы компонентов нефти Крапивинского месторождения показано, что исследуемая нефть характеризуется средней плотностью (867 кг/м^3), значительным количеством

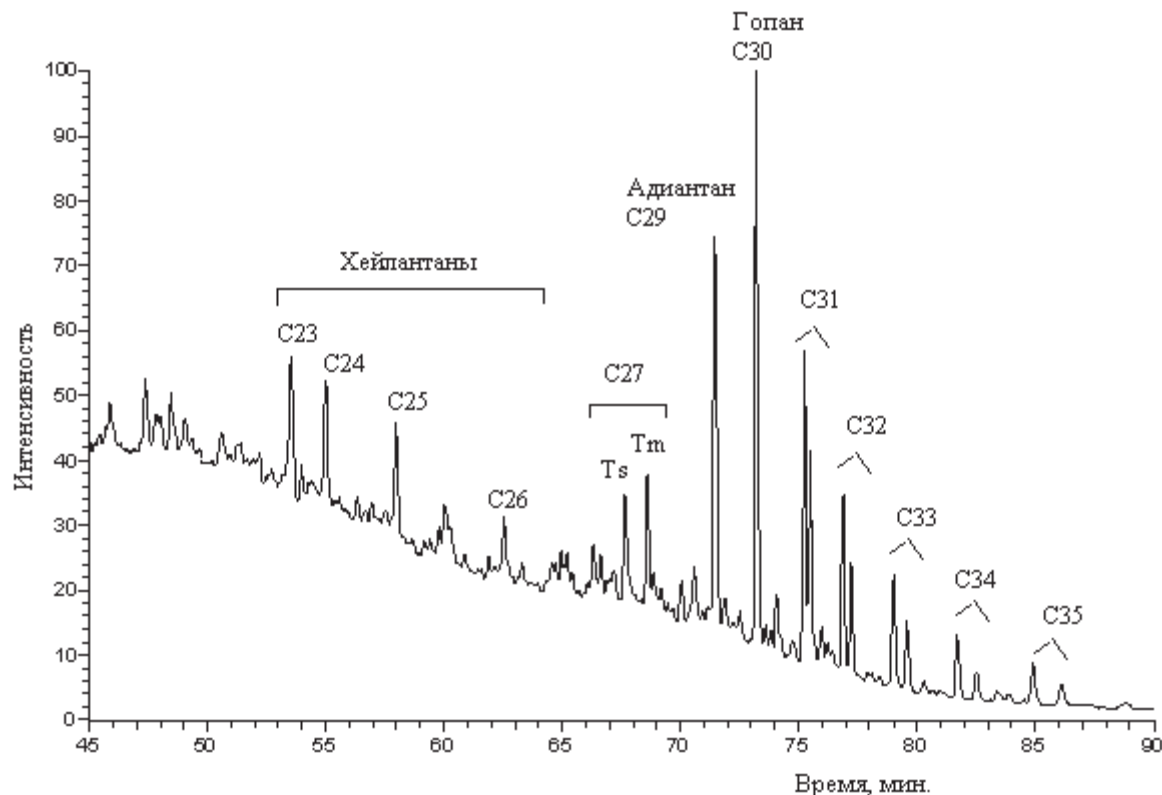


Рис. 4. Масс-фрагментогамма масел нефти Крапивинского месторождения по иону с m/z 191 (терпаны)

Fig. 4. Mass fragmentogram of oils of petroleum in Krapivinskoe oilfield by an ion with m/z 191 (terpanes)

САВ (11,4 мас. %) и серы (1,05 мас. %). Средние молекулы ее асфальтенов отличаются от средних молекул смол большим числом связанных воедино структурных блоков ($m_a=2,18$ и $1,21$, соответственно), большим размером их полиареновых ядер ($K_a^*=2,78$ и $1,50$, соответственно) и меньшей средней длиной алифатических заместителей ($C_n^*=1,44$ и $8,48$, соответственно). В составе масляных компонентов идентифицированы алканы и циклоалканы, представленные алканами нормального ($C_{12}-C_{34}$) и разветвленного ($C_{13}-C_{27}$) строения, алкилциклопентанами ($C_{14}-C_{30}$), алкилциклогексанами ($C_{15}-C_{28}$), прегнанами (C_{21} , C_{22}), ди-ахолестанами (C_{27} , C_{28}), холестанами ($C_{27}-C_{29}$), хе-

лайтанами ($C_{23}-C_{26}$) и гопанами ($C_{27}-C_{35}$). Относительное распределение отдельных типов УВ-биомаркеров свидетельствует о том, что исследованная нефть генерирована ОВ морского происхождения и генетически связана с глинистыми материнскими породами.

Таким образом, нефть Крапивинского месторождения по своим физико-химическим характеристикам, структурно-групповому составу смол и асфальтенов, индивидуальному составу насыщенных УВ масляных компонентов и относительному распределению УВ-биомаркеров является типичным представителем верхнеюрских нефтей на территории Томской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Книга нефти: месторождения нефти и газа. URL: <http://kni-ganefiti.ru/field.asp?field=38> (дата обращения: 05.09.2014).
2. Гринько А.А., Головки А.К. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 3. – С. 327–334.
3. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltene in heavy hydrocarbon feedstock / A.A. Grin'ko, R.S. Min, T.A. Sagachenko, A.K. Golovko // Petroleum Chemistry. – 2012. – V. 52. – № 4. – P. 221–227.
4. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of Usa oil // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 3. – P. 178–186.
5. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 268–284.
6. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
7. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 460–468.
8. Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 288 с.
9. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
10. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
11. Стасова О.Ф., Ларичев А.И., Ларичкина Н.И. Типы нефтей юрских резервуаров юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Геология нефти и газа. – 1998. – № 7. – С. 4–11.
12. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
13. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components // Russian Geology and Geophysics. – 2010. – V. 51. – № 3. – P. 286–295.
14. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues / M.A. Kopytov, A.K. Golovko, N.P. Kirik, A.G. Anshits // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 1. – P. 14–19.
15. A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles / O.V. Zaytseva, E.E. Magomadov, Kh.M. Kadiev, E.A. Chernysheva, V.M. Kapustin, S.N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 5. – P. 309–322.
16. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide. V. 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. V. 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. 2nd ed. – Cambridge; New York; Melbourne: Cambridge University Press, 2005. – 1155 p.
17. Виноградова Т.Л., Пуланова С.А., Чухмачев В.А. Геохимические критерии литолого-фациальных условий накопления органического вещества и типов его исходной биомассы // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2002. – № 5. – С. 46–51.
18. Matveeva I.A., Petrov Al.A. Geochemical implications of $C_{21}-C_{22}$ steranes // Geochemistry International. – 1997. – № 4. – P. 398–402.
19. Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration, XVIII. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978. – 538 p.
20. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Г. Лукьянова, Н.С. Шарипова. – М.: ГЕОС, 2009. – 487 с.

Поступила 15.09.2014 г.

CHEMICAL COMPOSITION OF PETROLEUM OF KRAPIVINSKOE OILFIELD

Altynay E. Torlomoeva,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, 634050,
Tomsk, Russia. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Cheshkova,

Cand. Sc., Institute of petroleum chemistry, Russian Academy of sciences,
Siberian branch, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia.
E-mail: chtv12@mail.ru

Elena Yu. Kovalenko,

Cand. Sc., Institute of petroleum chemistry, Russian Academy of sciences,
Siberian branch, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia.
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko,

Dr. Sc., Institute of petroleum chemistry, Russian Academy of sciences,
Siberian branch, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia.
E-mail: dissovets@ipc.tsc.ru

Relevance of the work is caused by the need to obtain the detailed information on hydrocarbon compositions and molecule structures of resin-asphaltene components in petroleum from Krapivinskoye oilfield to solve the problems arising at its production, transportation and processing and also for rational use of oil products.

The main aim of the study is to determine compositions and structures of oil components and asphaltene-resin substances in the petroleum from Krapivinskoye oilfield.

The methods used in the study: element analysis, the liquid and adsorptive chromatography, IR-Fourier- and proton magnetic resonance spectroscopy.

The results. It was ascertained that by physicochemical characteristics, the structural-group composition of resins and asphaltenes, the individual composition of saturated hydrocarbons in oil components and relative distribution of natural biomarkers the petroleum from Krapivinskoye oilfield is a typical representative of crude oils of the main phase of oil generation in the territory of the Tomsk region. It has average density and large amounts of resin-asphaltene substances and sulfur. Average molecules of asphaltenes differ from average molecules of resins by a larger number of bound together structural blocks, larger size of their polyarene nuclei and by smaller average length of the aliphatic substituents. Oil components contain alkanes of normal and branched structures, alkyl cyclopentanes, alkyl cyclohexanes, pregnanes, diacholestanes, cholestanes, chelaitanes and hopanes. Occurrence of pregnanes C_{21} and C_{22} at high concentrations indicates a predominant maritime type of the initial organic matter. The presence of *n*-alkanes distribution maximum in the low-molecular region indicates a substantial contribution of algal material to the initial organic matter. Higher values of T_s/T_m ratio suggests that the oil under study was generated by organic matter which had been accumulated in argillaceous sediments.

Key words:

Petroleum, resins, asphaltenes, alkanes, mono- and polycycloalkanes, group structure analysis, distribution, composition.

REFERENCES

1. *Kniga nefiti: mestorozhdeniya nefiti i gaza* [A book about oil: oil and gas fields]. Available at: <http://kniganefiti.ru/field.asp?field=38> (accessed: 05 September 2014).
2. Grinko A.A., Golovko A.K. Issledovanie stabilnosti neftyanykh asfaltinov metodom termicheskoy destruktzii [The investigation of oil asphaltenes stability with thermal destruction]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2011, vol. 19, no. 3, pp. 327–334.
3. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 4, pp. 221–227.
4. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of Usa oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 3, pp. 178–186.
5. Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. Asfaltosmoloparafino-vye otlozheniya v protsessakh dobychi, transporta i khraneniya [Asphalt-resin-wax sediments in production, transportation and storage]. *Neftegazovoe delo*, 2011, no. 1, pp. 268–284.
6. Sovremennyye metody issledovaniya neftey [A manual of modern oil investigation techniques]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
7. Kamyarov V.F., Bolshakov G.F. Opredelenie strukturnykh parametrov pri strukturno-gruppovom analize komponentov nefiti [Determination of structural parameters in the structural and group analysis of petroleum components]. *Petroleum Chemistry*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 460–468.
8. Beyko O.A., Golovko A.K., Gorbunova L.V. *Khimicheskii sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of oils in Western Siberia]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988. 288 p.
9. Ogorodnikov V.D. YaMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR spectroscopy as the method of studying chemical composition of crude oils]. *Instrumental'nye metody issledovaniya nefiti* [Instrumental procedures of testing oil]. Ed. by G.V. Ivanova. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 49–67.

10. Petrov A.A. *Uglevodorody nefiti* [Petroleum hydrocarbons]. Moscow, Nauka, 1984, 264 p.
11. Stasova O.F., Larichev A.I., Larichkina N.I. Tipy neftey yurskikh rezervuarov yugo-vostochnoy chasti Zapadno-Sibirskoy plityi [Types of oils from Jurassic reservoirs in the south-east of West Siberian plate]. *Geologiya nefiti i gaza*, 1998, no. 7, pp. 4–11.
12. Smit A. *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied infrared spectroscopy]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1982. 328 p.
13. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 286–295.
14. Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 1, pp. 14–19.
15. Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 5, pp. 309–322.
16. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide*. Vol. 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Second Edition. Cambridge; New York; Melbourne, Cambridge University Press, 2005. 1132 p.
17. Vinogradova T.L., Punanova S.A., Chakhmachev V.A. Geokhimicheskie kriterii litologo-fatsialnykh usloviy nakopleniya organicheskogo veshchestva i tipov ego iskhodnoy biomassy [Geochemical criteria of lithological-facial conditions for accumulation of organic matter and types of its initial biomass]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy*, 2002, no. 5, pp. 46–51.
18. Matveeva I.A., Petrov A.I. Geochemical Implications of C₂₁–C₂₂ Steranes. *Geochemistry International*, 1997, no. 4, pp. 398–402.
19. Tissot B.P., Welte D.H. *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, XVIII. Berlin; Heidelberg; New York, Springer-Verlag, 1978. 538 p.
20. Kayukova G.P., Romanov G.V. Lukyanova R.G., Sharipova N.S. *Organicheskaya geokhimiya osadochnoy tolshchi i fundamenta territorii Tatarstana* [Organic geochemistry of sedimentary strata and basement in Tatarstan]. Moscow, GEOS Publ., 2009. 487 p.

Received: 15 September 2014.