

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СТРУКТУРНО-ГРУППОВОМ СОСТАВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕЙ*

А.К. Головки, Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов

Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, Академический просп., 4, Россия

Обобщены экспериментальные данные по структурно-групповому составу и макроструктурным характеристикам высокомолекулярных соединений (ВМС) — углеводородов, смол и асфальтенов — из более чем 180 образцов нефтей различных нефтеносных провинций Евразии.

Показано, что большинство молекул нефтяных смол включают 1—3 структурных блока, каждый из которых содержит 0—3 ароматических и 0—5 нафтеновых циклов в таких сочетаниях, что общее число колец в блоке не превышает 5—6. Средние молекулярные массы смол обычно не превосходят 100—1500 а.е.м. Асфальтены отличаются от смол из того же источника большими количествами структурных единиц в молекулах (до пяти), преимущественно три- или тетрациклоароматической природой этих единиц (блоков), меньшими степенями замещенности ароматических ядер, меньшими долями углеродных атомов в насыщенных фрагментах молекул. Средние молекулярные массы нефтяных асфальтенов, измеренные методом криоскопии в нафталине, не превышают 2500 а.е.м.

Вследствие межмолекулярных взаимодействий ВМС образуют разнообразные ассоциаты и полимолекулярные частицы, в том числе квазикристаллические «пачки» и многопачечные агрегаты. Спонтанно протекающие процессы распада и образования таких частиц придают нефтям характер динамически равновесных полидисперсных систем.

Выявлены основные закономерности изменения состава и строения нефтяных ВМС в зависимости от глубины залегания, возраста и литологического состава вмещающих нефть отложений.

Являясь химически более лабильными гетероатомными веществами, нефтяные ВМС быстрее подвергаются преобразованиям при изменениях пластовых условий, нежели углеводороды, т.е. являются более чувствительными индикаторами изменений состава нефти в недрах.

Нефть, нефтяные углеводороды, смолы, асфальтены.

THE REGULARITIES IN THE STRUCTURAL GROUP COMPOSITION OF HIGH-MOLECULAR HETEROATOMIC PETROLEUM COMPONENTS

A.K. Golovko, L.V. Gorbunova, and V.F. Kam'yanov

We generalized experimental data on the structural group composition and macrostructural characteristics of high-molecular compounds (HMCs) — hydrocarbons, resins, and asphaltenes — from more than 180 crude oil samples extracted from different oil fields of Eurasia.

Most of oil resin molecules contain 1—3 structural blocks, each consisting of 0—3 aromatic and 0—5 naphthenic rings in different combinations, with the total number of rings in each block not exceeding 5—6. The average molecular weights of resins are no more than 100—1500 a.m.u. Asphaltenes differ from resins from the same source in the larger number of structural blocks (mainly tri- or tetracyclic aromatic) in molecule (up to five), lower degrees of substitution of aromatic cores, and smaller portions of carbon atoms in saturated fragments. The average molecular weights of asphaltenes measured by naphthalene cryoscopy do not exceed 2500 a.m.u.

Owing to intermolecular interactions, HMCs form various associates and polymolecular particles, including quasi-crystalline “batches” and multibatch aggregates. Spontaneous disintegration and formation of such particles make the oils dynamically equilibrium polydisperse systems.

We have developed the main regularities of compositional and structural changes of HMCs depending on the depth of occurrence, age, and lithologic composition of oil-bearing deposits.

Being chemically labile heteroatomic substances, petroleum HMCs are more rapidly subjected to compositional and structural transformations than hydrocarbons, i.e., are more responsive to changes in strata conditions.

Oil, oil hydrocarbons, resins, asphaltenes

ВВЕДЕНИЕ

О присутствии в нефтях тяжелых компонентов, которые могут выделяться методами осаждения или экстракции различными растворителями, стало известно еще в первой четверти XX в. Названия основных групп этих веществ (масла, смолы, асфальтены, карбены, карбоиды) и общие правила их выделения и фракционирования впервые были введены в работах К. Ричардсона [Richardson, 1908] и И. Мар-

* Статья планировалась к публикации в спецномере, посвященном 75-летию академика А.Э. Конторовича.

куссона [1926]. По инициативе акад. С.Р. Сергиенко [1955, 1959] все такие вещества, обладающие нормальными температурами кипения выше 350 °С, содержащие гетероэлементы и углеводороды (масла), совокупно именуют высокомолекулярными соединениями (ВМС) нефти.

ВМС, особенно гетероорганические (смолисто-асфальтеновые) — это сложнейшие компоненты нефтей и битумов, не поддающиеся четкому разделению на узкие классы соединений, однородных по функциональному или иному признаку, и точной структурной идентификации на молекулярном уровне, вследствие неизбежно высокой степени их межмолекулярной ассоциации. Единственным способом охарактеризования строения этих веществ до настоящего времени является расчет средних значений структурных параметров их молекул и иных, более крупных формируемых ими частиц на основе результатов физико-химического анализа выделяемых продуктов.

Методы оптической (ИК, УФ) спектроскопии в свое время использовались в исследованиях нефтяных ВМС [Сергиенко и др., 1955, 1959; Посадов, Поконова, 1977]. Однако впоследствии было установлено, что эти методы не дают надежную количественную информацию об анализируемых веществах из-за трудностей точного учета эффектов рэлеевского рассеяния световых потоков при разных длинах волн [Филимонова и др., 1983; Камьянов и др., 1988а,б]. Возможности реалистического структурно-группового анализа (СГА) нефтяных ВМС появились после разработки и широкого освоения радио-спектрометрических методов и оборудования для изучения ядерного магнитного резонанса, в первую очередь ядер ^1H и ^{13}C . Предложены различные варианты расчета структурных параметров молекул ВМС на основе получаемых данных, первыми из которых явились использованные в работах зарубежных исследователей [Dickie, Yen, 1967; Helm, Petersen, 1968, Speight, 1970, Hirsch, Altgelt, 1970; Haley, 1971; и др.], но они недостаточно учитывали действительные особенности состава и строения нефтяных углеводородов и гетероатомных соединений. Эти особенности учтены в методе, разработанном в Институте химии нефти СО РАН [Камьянов, Большаков, 1984а,б; Камьянов и др., 1988а,б] и признанном наиболее обоснованным по совокупности допущений, использованных при выводе расчетных уравнений [Калабин и др., 1986].

За истекшие годы этим методом изучены структурные характеристики ВМС, содержащихся в нефтях различных нефтегазоносных провинций (НГП) Евразии: Германии и Прибалтики [Горбунова и др., 2006], Югославии [Головко и др., 2005], Урало-Поволжья [Камьянов и др., 1999а; Головко и др., 2006; Golovko et al., 2008] Закавказья [Камьянов и др., 1988б, 1990; Самедова и др., 1992], Казахстана [Надиров и др., 1992], Западной Сибири [Горбунова и др., 1987; Филимонова и др., 1987; Камьянов, 1992; Golovko et al., 2008], Сахалина [Головко и др., 2003а], Монголии [Головко и др., 2004; Хонгорзул и др., 2006; Хонгорзул, Камьянов, 2007], Китая [Головко и др., 2002], Вьетнама [Головко и др., 2003б], а также в единичных образцах нефтей Северного Кавказа, Туркмении, Таджикистана. Исследованиями охвачено в целом около 180 образцов нефтей. В наборе изученных объектов представлены нефти, приуроченные к фанерозойским вмещающим породам различного литологического состава, залегающим в широком интервале глубин от нескольких метров (природные битумы Казахстана) до 4400 м.

Полученные результаты обобщены в настоящем сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для предотвращения расхождений из-за зависимости выходов и состава ВМС нефти от условий экспериментов эти вещества выделяли из сырья только унифицированными методами, предусматривающими осаждение асфальтенов большим (40:1 по объему) избытком *n*-гексана с последующим разделением смол и углеводородов (масел) по методу Сокслета (адсорбент — силикагель АСК, элюенты — гексан и смесь этанол + бензол при вымывании масел и смол) [Рыбак, 1962; и др.].

Физико-химический анализ веществ проводился общеизвестными методами.

Средние молекулярные массы веществ измеряли методом криоскопии в нафталине с использованием созданного в ИХН микрокалориметра «Крион». Элементный состав определяли по известным методам, описанным в работах [Губен-Вейль, 1967; Климова, 1975].

ИК- и УФ-спектры выделенных продуктов снимали в хлороформных растворах на спектрометрах «Specord M-80» и «Specord UV-vis» соответственно.

ЯМР спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «AVANCE» AV-300 (растворитель — дейтерохлороформ, внутренний стандарт — гексаметилдисульфид) при 60 °С и нескольких различных концентрациях анализируемых веществ в растворах от 2 до 10 мас.%. Результаты интегрирования спектров экстраполировали к бесконечному разбавлению для устранения ошибок, вызываемых ассоциацией и пространственной организацией молекул [Резвухин и др., 1983], устанавливая в итоге доли протонов, связанных с ароматическими циклами (H_a), содержащихся в группах CH , CH_2 и CH_3 , непосредственно связанных с ароматическими ядрами и гетерофункциями (H_a), а также в группах CH_3 (H_γ), CH и CH_2 , занимающих иные структурные положения в насыщенных фрагментах молекул (H_β).

Сведения о молекулярных массах, элементном составе веществ и установленном с помощью спектрометрии ПМР распределении протонов между различными фрагментами молекул использовали при интегральном структурном анализе (ИСА), проведенном по методикам, описанным в работе [Камьянов и др., 1988б].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработав аналитические данные по ≈ 1300 нефтям, описанным в литературе и изученным нами, мы нашли (табл. 1), что среднее содержание высокомолекулярных гетероатомных соединений (ВМГС) в нефти снижается с погружением залежей, причем тем более резко, чем древнее вмещающие отложения.

В нефтях кайнозоя (преимущественно неогена) доля смол с увеличением глубины залегания падает, хотя и незначительно, а концентрация асфальтенов возрастает, вследствие чего величина смолы/асфальтены с глубиной уменьшается. В нефтях из мезопалеозойских отложений с глубиной снижаются концентрации и смол, и асфальтенов, но так, что отношения смолы/асфальтены при этом, наоборот, растут.

Связь суммарных концентраций ВМГС с глубиной залегания залежей, т.е. с термобарическими условиями, наиболее четко проявляется в палеозойских отложениях, содержащих на малых глубинах в среднем самые высокосмолистые нефти, характеризующиеся максимальными концентрациями асфальтенов, особенно нефти из карбонатных коллекторов. В среднем наименьшие концентрации ВМГС и наивысшие значения смолы/асфальтены обнаружены в самых древних, кембрийских, нефтях.

Эти результаты в общих чертах согласуются с представлениями А.Ф. Добрянского [1948] о превращениях компонентов нефти в недрах, но дополнительно указывают, что масштабы новообразования асфальтенов на ранних стадиях катагенеза могут перекрывать одновременную убыль количества смол. Однако по мере деградации смол, усиливающейся с погружением залежей, вклад продуктов их превращения в асфальтены снижается и при достаточно жестких термобарических условиях перестает компенсировать потерю последних вследствие термодеструкции и карбонизации. В этом (или в частичном осаждении уже в пластовых условиях) одна из главных причин уменьшения концентрации асфальтенов в глубокометаморфизованных нефтях кембрия.

Результаты ИСА сырых нефтей из отложений различного возраста обобщены в таблицах 2—5.

Понятно, что результаты ИСА суммарных нефтей в сущности характеризуют всю совокупность их главных углеводородных компонентов (масел).

Очевидна известная «метанизация» состава нефтей с глубиной в каждом затронутом исследовании стратиграфическом комплексе, проявляющаяся в росте величин отношений f_n/f_n и, следовательно,

Таблица 1. Среднее содержание ВМГС в нефтях в зависимости от геологических характеристик залежей

Возраст вмещающих отложений	Интервал глубин залегания, м	Содержание, мас.%			Смолы/асфальтены
		Смолы	Асфальтены	Всего	
Кайнозой	0—1000	10.1	0.96	11.1	12.0
	1000—2000	9.7	0.94	10.6	10.3
	2000—3000	8.9	1.17	10.1	7.6
	3000—4000	8.7	1.30	10.0	6.7
Мезозой	0—1000	14.7	1.96	16.8	7.3
	1000—2000	9.6	1.24	10.8	7.7
	2000—3000	6.3	0.77	7.1	8.2
	3000—4000	4.6	0.54	5.1	8.5
Палеозой, терригенные отложения (без кембрия)	0—1000	29.4	3.68	33.1	8.2
	1000—2000	15.7	2.88	18.6	5.5
	2000—2500	9.6	1.89	11.5	5.1
	2500—3000	8.1	1.32	9.4	6.1
	3000—3500	6.1	0.86	7.0	7.1
	3500—4000 > 4000	4.8 4.2	0.63 0.47	5.4 4.7	7.6 8.9
Палеозой, карбонатные отложения (без кембрия)	0—1000	16.7	6.94	23.6	2.4
	1000—1500	14.9	5.02	19.1	3.0
	1500—2000	10.7	2.63	13.3	4.1
	2000—2500	8.8	1.79	10.5	4.9
	2500—3000	8.0	1.20	9.2	6.7
Кембрий	1500—2000	4.5	0.73	5.2	6.2
	2000—2500	3.3	0.19	3.5	17.4
	> 2500	0.4	Следы	0.4	—

Таблица 2. Средние характеристики изученных кайнозойских нефтей

Возраст отложений	Интервал глубин залегания, м	Число образцов	H_{cp} , м	Содержание, мас. %				f_a	f_n/f_n
				Парафин	Сера	Смолы	Асфальтены		
Плиоцен	200—950	5	567	0.1	0.21	9.1	0.1	20.4	0.65
»	—	1	2850	13.6	0.32	9.4	0.2	23.0	1.32
»	3680—3850	2	3762	4.5	0.31	8.6	0.5	22.8	1.12
Миоцен	290—820	5	537	0.1	0.21	12.3	0.9	15.4	0.67
»	1210—1440	3	1310	0.0	0.24	7.9	0.4	17.7	0.45
»	1430—1550	3	1473	3.0	0.15	4.4	0.3	6.0	1.93
»	1700—1810	3	1763	2.0	0.10	6.5	0.7	10.7	2.15
»	1990—2305	5	2093	0.1	0.26	7.1	0.3	10.1	1.95
»	—	1	2305	0.0	0.10	2.6	0.0	8.0	2.58
»	—	1	3150	4.3	0.15	5.1	1.1	23.2	1.18
»	—	1	4469	6.3	0.00	1.6	0.0	2.6	1.72
Палеоген (карбонаты)	—	1	1200	0.0	6.39	32.8	2.0	16.7	0.63
»	—	1	4030	8.0	0.61	6.2	7.1	22.7	1.10
Палеоген (гранитоиды)	—	1	4364	17.7	0.04	4.1	1.8	7.6	1.42

Примечание. f_a, f_n, f_n — доли углеродных атомов в ароматических, парафиновых и нафтеновых структурах молекул.

Таблица 3. Средние характеристики изученных нефтей Западной Сибири

Возраст	Глубина залегания вмещающих отложений, м	Число образцов	H_{cp} , м	Содержание, мас. %				f_a	f_n/f_n
				Парафин	Сера	Смолы	Асфальтены		
K_2 , сеноман	—	6	905	0.0	0.76	10.4	1.1	21.4	0.65
K_1 , альб	—	3	1396	1.0	0.40	6.9	1.1	20.3	0.93
K_1 , апт	—	3	1697	4.4	1.04	7.6	0.5	21.6	1.71
K_1 , баррем	1660—1830	12	1762	3.7	1.08	7.2	0.6	18.5	1.82
»	1920—2050	3	1984	2.8	0.75	6.0	0.4	15.5	1.86
K_1 , готерив	1750—1860	2	1809	3.6	1.10	6.7	0.9	15.2	1.01
»	1960—2040	6	1998	4.8	0.74	4.0	0.3	15.2	1.87
»	2180—2500	3	2312	4.0	0.90	7.4	0.5	14.1	1.75
K_1 , валанжин	1770—1910	3	1827	0.1	0.78	7.7	1.3	21.5	1.62
»	2008—2200	10	2130	2.1	0.72	6.3	0.6	16.5	1.75
»	2300—2600	5	2394	2.0	0.77	8.4	0.7	20.8	1.80
K_1 , берриас	—	1	2685	4.2	1.88	7.1	0.61	22.6	1.80
J_3 , верхняя юра	2770—2920	6	2800	4.2	1.29	7.6	0.78	17.7	2.11
»	2200—2440	4	2350	3.2	0.82	6.6	0.62	15.9	1.68
»	2500—2670	8	2605	3.6	0.90	5.8	0.39	15.8	1.84
J_2 , ср. юра, вымский гор.	2000—2500	2	2256	4.4	0.83	5.5	0.71	15.2	1.05
»	2700—2920	15	2817	4.4	0.88	5.4	0.41	14.3	0.67
J_2 , ср. юра, малышев. гор.	2200—2370	2	2286	—	0.02	—	—	8.9	5.66
»	2460—2540	4	2501	—	0.89	11.1	7.1	14.5	2.45
»	2680—2740	6	2705	—	1.15	11.2	6.6	11.7	1.65
»	2870—2950	2	2912	—	1.01	10.7	4.1	11.0	1.30
»	—	1	3735	—	0.11	—	0.0	13.3	6.74
Палеозой	2800—2900	2	2850	13.8	0.74	6.2	0.54	13.7	2.40
»	3030—3150	2	3082	13.5	0.89	4.6	0.40	18.2	3.05

трансформации типа нефти из нафтенового ($f_n/f_n < 0,5$) или нафтенометанового ($0,5 < f_n/f_n < 1,0$) в метанафтеновый ($1,0 < f_n/f_n < 2,0$) и даже метановый ($f_n/f_n > 2,0$).

Тот же способ ИСА применен нами при изучении химической природы смол и асфальтенов, результаты которого приведены в таблицах 6—11. Из мезозойских объектов выделены западно-сибирские нефти, представленные наибольшим количеством образцов.

Таблица 4. Характеристики мезозойских нефтей и битумов других НГП Евразии

Месторождение	Возраст отложений	H_{cp} , м	Содержание, мас. %				f_a	f_n/f_n
			Парафин	Сера	Смолы	Асфальтены		
Кара-Мурат	K_2	<10	0.0	0.10	42.5	17.6	23.2	0.52
Мортук-I	K_{1al}	<7	0.0	0.28	31.8	3.2	22.3	0.53
Мортук-II	K_{1v}	202	0.0	0.30	43.9	9.4	22.6	0.53
Мортук-III	»	282	0.0	0.29	39.1	9.0	18.4	0.52
Донгелексор	K_{1a-br}	<12	0.0	0.19	30.1	6.7	22.5	0.58
Кара-Арна	K_1	1054	1.0	4.19	19.1	8.1	23.7	0.54
Каражанбас	J	288	1.5	2.15	23.8	4.1	17.0	0.59
Северный Бузачи	»	328	1.6	1.78	20.0	2.8	18.8	0.65
Каламкас	»	852	3.2	2.17	12.0	3.0	20.1	0.68
Сев. Суньюань	K_1	1540	20.6	0.12	7.6	0.2	10.5	2.44
Зуунбаян	»	1125	16.8	0.13	15.7	0.3	15.2	3.63
Тамсагбулаг	J_3	2450	17.8	0.20	5.3	1.0	12.6	1.29

Примечание. K_1, K_2 — нижний и верхний мел; ярусы: al — альбский, v — валанжинский, a—br — апский, барремский.

Таблица 5. Средние характеристики изученных палеозойских нефтей

Возраст отложений, горизонт	Число образцов	H_{cp} , м	Содержание, мас. %				f_a	f_n/f_n
			Парафин	Сера	Смолы	Асфальтены		
Пермь	1	1132	9.0	0.34	3.2	0.3	37.5	0.55
»	1	4296	1.2	0.30	5.8	0.99	22.0	2.30
C_2 , верейский	2	1159	8.0	4.26	12.2	5.9	22.6	1.06
C_2 , башкирский	3	1144	6.3	4.04	9.4	4.3	23.2	1.43
C_1 , угленосный	2	1374	7.1	3.29	9.6	3.2	20.9	0.72
»	1	3115	6.8	3.59	11.9	2.3	17.7	1.00
C_1 , бобриковский	1	1676	5.7	4.76	14.2	10.1	22.1	1.30
C_1 , визейский	1	3796	1.4	0.35	4.1	0.59	21.4	2.97
D_3 , франкий горизонт	2	970	8.4	0.97	9.5	0.7	9.6	1.20
»	1	1369	4.2	0.99	21.1	4.0	16.7	0.40
»	4	1975	8.8	4.88	12.5	5.8	20.6	1.30
D_3 , горизонт М	2	2850	13.8	0.74	6.2	0.54	13.7	2.40
»	2	3082	13.5	0.89	4.6	0.40	18.2	3.05

Таблица 6. Средние структурные параметры молекул смол из кайнозойских нефтей

Возраст отложений, глубина, м	Число образцов	m_a	K_o^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	C_{II}^*	C_a^*	C_γ^*	σ_a
N_2 , 365	3	1.70	5.98	2.28	3.70	32.4	7.3	4.8	3.0	0.62
N_2 , 2850	1	2.07	6.10	2.65	3.45	35.5	9.6	4.5	3.9	0.55
N_2 , 3762	2	1.48	4.78	2.05	2.73	30.6	10.6	3.9	2.7	0.54
N_2 , в среднем, 1911	6	1.69	5.60	2.26	3.34	32.3	8.8	4.5	3.1	0.58
N_1 , 538	4	1.84	4.95	2.86	2.09	36.0	18.4	5.2	4.1	0.47
N_1 , 1220	3	1.48	4.75	2.70	2.05	31.1	9.8	4.5	3.0	0.48
N_1 , 1474	3	1.88	5.24	2.48	2.76	32.0	10.0	4.3	2.3	0.54
N_1 , 1806	1	1.59	5.03	2.14	2.89	30.2	8.9	3.6	3.1	0.50
N_1 , 2088	5	1.88	6.06	2.59	3.47	32.2	9.8	4.2	3.0	0.47
N_1 , 2582	1	1.44	5.85	1.87	3.98	28.9	10.8	4.8	2.7	0.69
N_1 , 3150	1	1.73	4.33	2.38	1.95	29.5	11.7	3.1	4.2	0.40
N_1 , 4469	1	1.58	4.58	2.13	2.45	25.5	6.06	3.95	1.89	0.54
N_1 , в среднем, 1748	19	1.75	5.26	2.55	2.71	32.0	11.5	4.4	3.1	0.50
P , гранитоиды, 4364	1	1.30	4.92	2.75	2.17	38.9	18.5	3.8	5.5	0.72

Примечание. m_a — среднее число структурных блоков в молекуле; K_o^* — общее количество циклов в структурном блоке; $K_a, K_{нас}$ — число ароматических и нафтеновых циклов; C^* — общее количество атомов углерода в средней молекуле; C_{II} — количество атомов углерода в парафиновых фрагментах молекулы; C_a^* — количество атомов углерода, непосредственно связанных с циклами; C_γ^* — количество терминальных метильных групп в насыщенных фрагментах молекулы; σ_a — степень ароматичности.

Таблица 7. Средние структурные параметры асфальтенов из кайнозойских нефтей

Возраст отложений, глубина, м	Число образцов	m_a	K_o^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	$C_{п}^*$	C_{α}^*	C_{γ}^*	σ_{α}
N ₂ , 365	1	2.21	5.57	2.71	2.86	30.8	7.8	5.3	2.3	0.62
N ₂ , 2850	1	2.04	6.79	2.71	4.08	29.8	2.8	3.8	2.8	0.44
N ₂ , 3762	2	2.10	3.96	2.62	1.34	28.8	11.2	5.0	2.3	0.60
N ₂ , в среднем, 1911	4	2.11	5.07	2.66	2.41	29.6	8.2	4.8	2.4	0.56
N ₁ , 293	1	2.11	5.92	2.71	3.21	27.7	4.7	4.8	2.2	0.56
N ₁ , 1225	1	3.18	7.72	2.76	4.96	26.9	1.4	4.2	1.4	0.49
N ₁ , 1980	1	3.03	6.96	3.61	3.35	30.4	1.6	3.7	1.6	0.36
N ₁ , 3150	1	3.36	3.68	3.55	0.13	29.4	13.9	4.5	1.7	0.45
N ₁ , в среднем, 1662	4	2.92	6.07	3.16	2.91	28.6	5.4	4.3	1.7	0.46
P, карбонаты, 1200	1	2.31	9.21	2.87	6.34	49.7	14.2	3.1	5.5	0.41
P, карбонаты, 4030	1	2.64	6.48	3.18	3.30	32.0	4.7	4.9	2.2	0.51
P, гранитоиды, 4364	1	2.10	4.25	2.64	1.61	36.8	18.8	3.2	4.0	0.49

Таблица 8. Средние структурные параметры молекул смол из нефтей Западной Сибири

Возраст отложений, глубина, м	Число образцов	m_a	K_o^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	$C_{п}^*$	C_{α}^*	C_{γ}^*	σ_{α}
K ₂ , сеноман,	6	1.85	4.56	2.40	2.16	30.5	11.3	4.4	2.4	0.56
K ₁ , альб, 1396	3	1.87	4.89	2.61	2.28	28.9	8.1	4.5	2.2	0.55
K ₁ , апт, 1697	3	1.68	3.62	2.30	1.32	27.0	11.8	3.5	2.4	0.47
K ₁ , баррем, 1762	12	1.56	3.80	2.13	1.67	26.5	10.6	3.7	2.0	0.51
» 1984	2	1.75	4.15	2.38	1.77	25.6	8.7	3.6	2.0	0.47
» 1794	14	1.59	3.85	2.17	1.68	26.4	10.3	3.7	2.0	0.50
K ₁ , готерив, 1809	2	1.65	4.08	2.52	1.56	30.4	13.7	3.4	2.2	0.42
» 1998	6	1.56	4.35	2.18	2.17	25.4	7.0	4.0	1.7	0.51
» 2497	1	1.49	3.38	1.99	1.39	30.3	15.8	3.8	2.1	0.55
» 2011	9	1.57	4.18	2.23	1.95	27.1	8.4	3.8	1.9	0.49
K ₁ , валанжин, 2130	9	1.70	4.20	2.32	1.88	25.7	8.3	3.7	2.1	0.49
» 2421	3	1.60	3.22	2.09	1.13	26.4	12.7	3.5	2.5	0.48
» 2203	12	1.68	3.96	2.26	1.70	25.9	9.4	3.7	2.2	0.49
K ₁ , берриас, 2685	1	1.77	5.13	2.44	2.69	30.4	8.9	4.0	3.1	0.49
K ₁ , ср., 1943	42	1.64	4.04	2.26	1.78	26.7	9.6	3.8	2.1	0.50
J ₃ , 2800	5	1.65	2.88	2.02	0.86	24.4	9.8	3.4	2.1	0.53
» 2350	4	1.68	4.26	2.33	1.83	28.5	11.0	3.4	2.6	0.46
» 2605	8	1.71	3.83	2.36	1.47	29.5	13.5	4.8	2.1	0.60
J ₃ , ср., 2520	17	1.68	3.65	2.20	1.45	27.8	11.8	4.1	2.2	0.55
J ₂ , вымский гор., 2256	2	1.89	4.22	2.43	1.79	27.8	9.8	4.3	2.3	0.55
» 2817	14	1.92	4.22	2.50	1.72	30.1	12.3	4.3	3.4	0.53
J ₂ , вымский гор., ср. 2747	16	1.91	4.22	2.49	1.73	29.8	12.0	4.3	3.3	0.53
J ₂ , малышев. гор., 2501	2	1.95	6.34	2.50	3.84	34.0	7.2	5.0	3.0	0.62
» 2705	5	1.95	5.00	2.46	2.54	33.8	12.6	5.0	3.5	0.63
» 2950	1	1.73	4.92	2.28	2.64	29.0	8.1	5.0	2.8	0.65
J ₂ , малышевский гор., ср., 2685	8	1.92	5.32	2.45	2.87	33.2	10.7	5.0	3.3	0.63
J ₂ , ср., 2726	24	1.91	4.59	2.48	2.11	30.9	11.6	4.5	3.3	0.56
PZ, M, 2850	2	1.68	4.87	2.18	2.69	30.5	10.0	4.0	2.5	0.58
» 3082	2	1.80	4.39	2.35	2.04	29.5	10.8	4.3	2.9	0.55
PZ, M, ср., 2966	4	1.74	4.63	2.26	2.37	30.0	10.4	4.2	2.7	0.56

Таблица 9. Средние структурные параметры асфальтенов из нефтей Западной Сибири

Возраст отложений, глубина, м	Число образцов	m_a	K_o^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	C_{II}^*	C_{α}^*	C_{γ}^*	σ_{α}
К₂, сеноман, ср., 905	6	3.08	6.49	3.13	3.36	29.8	2.7	4.5	2.1	0.50
К ₁ , альб, 1600	2	3.25	6.38	3.40	2.98	34.9	8.0	5.0	2.8	0.49
К ₁ , апт, 1697	3	3.16	6.11	3.54	2.58	31.2	6.0	4.4	2.3	0.44
К ₁ , баррем, 1762	12	3.41	6.22	3.40	2.82	31.8	6.0	4.6	2.3	0.49
» 1984	2	3.70	6.70	3.69	3.01	32.6	5.0	4.6	2.1	0.49
» ср., 1794	14	3.45	6.29	3.44	2.85	31.9	5.9	4.6	2.3	0.49
К ₁ , готерив, 1809	2	3.68	6.44	3.72	2.72	32.3	5.7	4.1	2.1	0.40
» 1990	3	4.04	6.47	3.74	2.73	32.6	6.4	5.1	2.6	0.51
» 2497	1	2.84	5.99	3.33	2.66	32.0	7.8	4.9	2.1	0.53
» ср., 2014	6	3.72	6.38	3.67	2.71	32.4	6.4	4.7	2.4	0.48
К ₁ , валанжин, 2130	9	3.11	6.24	3.39	2.85	31.3	5.4	4.4	2.0	0.45
» 2421	3	3.12	5.89	3.47	2.42	30.1	5.8	4.6	2.1	0.47
» ср., 2203	12	3.11	6.15	3.41	2.74	31.0	5.5	4.5	2.0	0.46
К ₁ берриас, 2685	1	3.32	6.48	3.55	2.93	31.7	4.6	4.9	2.0	0.46
Н. мел., К₁, 1963	38	3.27	6.26	3.37	2.89	31.8	5.9	4.6	2.2	0.47
J ₃ ⁰ , 2769	3	2.38	4.81	2.98	1.83	27.5	8.0	4.9	1.9	0.54
J ₃ ¹ , 2350	4	3.29	6.38	3.54	2.84	31.6	5.3	4.5	2.2	0.44
» 2605	8	3.37	5.57	3.44	2.13	31.1	8.2	4.8	2.1	0.50
В. юра, ср., 2570	15	3.15	5.63	3.37	2.26	30.5	7.4	4.7	2.1	0.49
J ₂ , вымский, 2256	2	3.14	6.48	3.42	3.06	31.5	5.7	4.8	2.5	0.48
» 2796	11	2.97	6.05	3.25	2.80	34.2	8.1	4.9	3.5	0.52
» ср., 2713	13	3.00	6.14	3.33	2.81	33.8	7.7	4.9	3.3	0.51
J ₂ , малышевский, 2501	2	2.73	9.61	3.06	6.55	36.3	3.5	5.2	3.5	0.56
» 2706	4	3.10	9.53	3.24	6.29	37.8	3.9	5.2	3.9	0.56
» 2950	1	2.99	10.35	3.22	7.13	37.2	3.7	5.2	3.7	0.55
» ср., 2685	7	2.98	9.67	3.19	6.60	37.3	3.8	5.2	3.8	0.56
Ср. юра, J₂, ср., 2703	20	2.99	7.38	3.28	4.10	35.0	6.3	5.0	3.5	0.53
PZ, гор. М, 2901	1	3.43	6.64	3.28	3.36	33.8	6.8	5.1	2.7	0.53
PZ, М, 3082	2	2.48	5.88	3.20	2.68	31.7	7.0	4.6	2.5	0.50
PZ, М, ср., 2966	4	2.96	6.26	3.24	3.02	32.8	6.9	4.8	2.6	0.52

Полученные данные со всей определенностью указывают, что скелеты фрагментов (структурных единиц) молекул нефтяных ВМГС по своему строению идентичны и полностью охватывают все множество типов УВ и гетероатомных соединений (ГАС), найденных в составе дистиллятных фракций нефти [Камьянов и др., 1983, Петров, 1984].

Соответственно адсорбционному принципу их выделения, в состав нефтяных смол, помимо отмеченных моновалочных молекул ГАС, попадают и молекулы, построенные из двух и, возможно, большего числа структурных блоков. Однако доля многоблочных частиц сравнительно невелика, так как среднее число блоков (m_a) в молекулах смол чаще всего меньше двух и превышает это значение лишь в некоторых палеозойских объектах.

Основу структурных блоков молекул всех нефтяных ВМГС (смол, и асфальтенов) составляют полициклические ядра, содержащие ароматические и/или нафтенковые кольца в таких сочетаниях, что общее их число в блоке K_o^* в среднем обычно не превышает пяти.

Структурные единицы в молекулах смол обычно содержат в основном конденсированные би- и триареновые ядра ($2.0 < K_a^* < 3.0$), обрамленные алициклическими и алифатическими фрагментами, по-разному развитыми в зависимости от природы нефти, но так, что общее число атомов С в блоке редко выходит за рамки интервала $C^* = 25—35$. Число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическими ядрами, C_{α}^* , в большинстве случаев больше 4; это указывает, что содержащиеся в структурных единицах ароматические и нафтенковые циклы, как правило, сконденсированы между собой. Среднее число атомов С в парафиновых фрагментах молекул смол C_{II}^* чаще всего намного превышает количество терминальных метильных групп в насыщенных фрагментах молекул C_{γ}^* ; следовательно, многие из этих фрагментов представляют собой линейные или слабоветвленные алифатические цепочки.

Таблица 10. Средние структурные параметры молекул смол из палеозойских нефтей

Возраст отложений, глубина, м	Число образцов	m_a	K_o^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	$C_{п}^*$	C_{α}^*	C_{γ}^*	σ_{α}
P, 1132**	1	1.89	3.70	2.70	1.00	22.9	7.9	3.1	1.8	0.40
P, 4296	1	1.64	3.24	2.46	0.78	25.5	14.3	2.0	2.9	0.23
C ₁ v, 1159	2	2.05	4.75	2.60	2.15	29.8	10.6	5.0	2.5	0.68
C ₂ b, 1144	3	2.07	3.79	2.62	1.17	28.6	13.4	5.3	2.2	0.70
C ₁ s, 1374	2	1.67	4.41	2.25	2.16	28.9	10.2	3.9	2.9	0.55
C ₁ s, 3115	1	1.67	4.35	2.26	2.09	27.9	9.5	4.0	2.7	0.56
C ₂ b 1676	1	2.13	3.99	2.77	1.22	34.0	18.1	3.6	4.0	0.47
C ₁ , 3796	1	1.77	2.68	2.68	0.00	27.5	15.8	1.7	3.1	0.19
D ₃ f, 970	2	1.95	4.65	2.48	2.17	29.7	10.2	5.3	2.0	0.67
D ₃ f, 1369	1	2.15	1.39	1.04	0.35	25.8	17.4	5.5	2.1	0.62
D ₃ f, 1975	3	1.84	3.27	2.43	0.84	29.3	16.4	4.5	3.1	0.64
D ₃ f, ср., 1539	6	1.93	3.42	2.22	1.20	28.9	14.5	4.9	2.6	0.65
PZ, M, 2850	2	1.68	4.87	2.18	2.69	30.5	10.0	4.0	2.5	0.58
PZ, M, 3082	2	1.80	4.39	2.35	2.04	29.5	10.8	4.3	2.9	0.55
PZ, ср., M, 2966	4	1.74	4.63	2.26	2.37	30.0	10.4	4.2	2.7	0.56

**Лысьвенская нефть.

Таблица 11. Средние структурные параметры асфальтенов из палеозойских нефтей

Возраст отложений, глубина, м	Число образцов	m_a	K_o^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	$C_{п}^*$	C_{α}^*	C_{γ}^*	σ_{α}
P, 1132**	1	2.12	4.52	3.08	1.44	21.5	3.2	3.4	1.0	0.40
P, 4296	1	2.12	5.47	3.19	2.28	26.3	4.2	2.5	2.4	0.25
C ₁ v, 1159	2	3.10	6.81	3.25	3.56	32.2	5.5	5.7	2.3	0.71
C ₂ b, 1144	3	2.91	8.30	3.13	5.17	31.6	2.3	5.9	2.0	0.74
C ₁ s, 1374	2	3.08	5.67	3.43	2.24	30.2	7.2	4.6	2.6	0.50
C ₁ s, 3115	1	2.55	5.52	3.22	2.30	27.9	6.0	3.9	2.3	0.46
C ₂ b, 1676	1	3.39	6.62	3.31	3.31	33.5	7.1	6.2	2.1	0.73
C ₁ , 3796	1	1.82	5.78	3.80	1.98	32.4	9.9	2.5	2.3	0.23
D ₃ f, 1975	3	3.14	5.80	3.36	2.44	32.1	8.1	5.4	2.4	0.63
PZ, M, 2850	2	3.43	6.64	3.28	3.36	33.8	6.8	5.1	2.7	0.53
PZ, M, 3082	2	2.48	5.88	3.20	2.68	31.7	7.0	4.6	2.5	0.50
PZ, ср., M, 2966	4	2.96	6.26	3.24	3.02	32.8	6.9	4.8	2.6	0.52

** Лысьвенская нефть.

Асфальтеновые частицы в молекулярно-структурном плане отличаются от смол только большим средним числом блоков в составе «средней молекулы» (обычно до пяти) и большими размерами конденсированных ароматических ядер (в среднем три-тетраареновыми), лежащих в основе их структурных блоков, и в среднем меньшей долей атомов С в нафтеновых фрагментах, которые, будучи непосредственно присоединенными к ароматическим ядрам, стерически мешают стягиванию этих ядер в многослойные асфальтеновые «пачки».

Известны случаи обнаружения нефтяных смол и асфальтенов с аномально большим количеством нафтеновых циклов в структурных единицах, достигающим $K_{нас}^* \geq 5$. Мы полагаем, что в таких образцах нефтяных ВМГС содержатся крупные тетра- или пентациклановые структурные блоки, в составе которых нет ароматического ядра, что было подтверждено экспериментально посредством анализа продуктов низкотемпературной термической деструкции асфальтенов, выделенных из различных нефтей [Арефьев и др., 1980].

Обобщая результаты структурно-группового анализа нефтяных ВМГС, мы обнаружили, что характер их взаимосвязи с составом углеводородных (масляных) компонентов нефти существенно меняется в зависимости от возраста вмещающих или, скорее всего, генерирующих нефть горных пород.

Изменения средних структурных параметров ВМГС в геологическом отношении наиболее молодых кайнозойских нефтей с увеличением возраста и глубины залегания отложений идут в целом симбатно изменениям их углеводородного состава, т.е. также подвержены явной «метанизации» с глубиной. Так, в среднем наибольшее количество нафтеновых колец $K_{\text{нас}}^* = 3.34$ (в отдельных случаях до 3.70) и минимальное число атомов углерода в парафиновых цепях $C_n = 8.8$ в составе структурных блоков молекул характерны для смолистых компонентов нефтей из слабопогруженных, по углеводородному составу резконафтеновых нефтей плиоценового возраста; с погружением залежей значения $K_{\text{нас}}^*$ уменьшаются до 2.7 в смолах из преимущественно нафтенометановых миоценовых нефтей и до 2.2 — в метановых нефтях палеогена, тогда как величины C_n^* возрастают в том же направлении соответственно до 11.5 и 18.5 (см. табл. 6).

Иные тенденции характерны для ВМГС нефтей из более древних — мезозойских и палеозойских — комплексов отложений. Так, например, в структурных блоках смол из резконафтеновых, беспарафиновых сеноманских нефтей Западной Сибири содержится в среднем 2.16 нафтеновых цикла и 11.3 углеродных атома в алкильных цепях (см. табл. 8); в метанонафтеновых нефтях верхней юры эти показатели преобразуются соответственно в 1.45 и 11.8, отражая явления обычной «метанизации», однако в смолах из еще глубже погруженных, метановых по углеводородному составу, средне- и нижнеюрских, а также палеозойских нефтей вновь несколько повышается роль нафтеновых структур (значение $K_{\text{нас}}^*$ повышается до 2.37), и уменьшаются средние размеры парафиновых до $C_n^* = 10.4$.

Сходная антибатность изменений структурно-групповых характеристик углеводородных и смолисто-асфальтеновых компонентов наблюдается и в палеозойских нефтях Урало-Поволжья и Казахстана.

Причины этих различий пока не выяснены. Возможно, что они обусловлены проявлением литологических факторов, а именно: распространением только терригенных осадочных пород в охваченных нашими исследованиями кайнозойских нефтеносных толщах (Сербия, Южно-Каспийская впадина, Сахалин) и существенным вкладом органических веществ, генерировавшихся в карбонатных отложениях, в состав нефтяных залежей, сформировавшихся в глубокопогруженных мезозойских и палеозойских пластах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы выполненных исследований указали на явные связи концентраций и состава нефтяных высокомолекулярных углеводородов и гетероорганических соединений — смол и асфальтенов — с условиями, в которых формировались природные углеводородные системы, и степенью их катагенной преобразованности.

Углеводороды, содержащие в молекулах длинные неразветвленные алифатические цепи, — *n*-алканы, их монометилзамещенные изомеры, алкилмоноцикланы и алкилбензолы — образуют в нефтях широкие гомологические ряды, протяженность (верхняя граница) которых закономерно меняется в зависимости от возраста и глубины залегания, т.е. в сущности от степени катагенной превращенности системы. Наиболее протяженные ряды этих углеводородов, вплоть до $C_{\text{max}} = 70—72$, регулярно обнаруживаются в нафтеновых и нафтенометановых нефтях из кайнозойских вмещающих отложений, залегающих на глубинах не более 1500—2000 м. В нефтях из более древних — юрских и палеозойских — горизонтов, погруженных на 3000 м и более, верхняя граница тех же рядов опускается до величин $C_{\text{max}} = 35—40$ при одновременном увеличении общего содержания в нефти этих углеводородов («метанизации» состава нефти).

Во всех стратиграфических комплексах вмещающих пород наблюдается закономерное снижение концентраций в нефтях высокомолекулярных гетеросоединений, особенно смолистых веществ. Эпизодические нарушения этой закономерности, как правило, связаны с появлением карбонатных коллекторов в разрезе осадочной толщи.

Многоблочные молекулы нефтяных смол и асфальтенов построены из структурных единиц (блоков), углеродные скелеты и функциональный состав которых идентичны углеводородам и гетероорганическим соединениям, входящим в состав дистиллятных фракций нефти, и охватывают все многообразие структурных типов этих нефтяных компонентов. Основные различия между смолистыми и асфальтеновыми компонентами нефтей состоят в большем числе структурных единиц (конденсированных полиареновых ядер) в асфальтеновых молекулах, большем среднем размере этих ядер и большей степени их пачечной пространственной организованности.

Полученные данные отчетливо свидетельствуют, что нефти образуются и эволюционируют как единые многокомпонентные полидисперсные системы, все компоненты которых структурно родственны и генетически взаимосвязаны между собой.

ЛИТЕРАТУРА

Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. Асфальтены — «показатели» геохимической истории нефтей // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1980, № 4, с. 124—130.

- Головко А.К., Певнева Г.С., Горбунова Л.В., Чен Дун, Камьянов В.Ф.** Нефти Северо-Восточного Китая // Нефтехимия, 2002, т. 42, № 2, с. 83—91.
- Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д.** Высокомолекулярные компоненты миоценовых нефтей Сахалина // Нефтехимия, 2003а, т. 43, № 2, с. 83—90.
- Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Донг Ч.Л., Савиных Ю.В.** Высокомолекулярные компоненты нефтей месторождений Вьетнама // Нефтехимия, 2003б, т. 43, № 4, с. 252—255.
- Головко А.К., Головко Ю.А., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Мурнерен Т., Огородников В.Д.** Структурно-групповой состав компонентов нефтей Восточной и Юго-Восточной Монголии // Нефтехимия, 2004, т. 44, № 4, с. 266—273.
- Головко А.К., Горбунова Л.В., Йованчичевич Б., Камьянов В.Ф., Стоянович К.** Кайнозойские нефти Паннонского бассейна (Югославия) // Нефтехимия, 2005, т. 45, № 3, с. 178—188.
- Головко А.К., Головко Ю.А., Горбунова Л.В., Певнева Г.С., Камьянов В.Ф.** Высокомолекулярные компоненты девонских нефтей Тимано-Печорской нефтеносной провинции. Природные битумы и тяжелые нефти. СПб., Недра, 2006, с. 79—89.
- Горбунова Л.В., Филимонова Т.А., Камьянов В.Ф.** Состав и строение смолистых компонентов нефтей Западной Сибири // Нефтехимия, 1987, т. 27, № 4, с. 455—461.
- Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д., Головко А.К.** Высокомолекулярные компоненты нефтей Нижней Саксонии и Прибалтики // Химия нефти и газа (Материалы VI Международной конференции). Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2006, с. 163—166.
- Губен-Вейль.** Методы органической химии. Т. II. Методы анализа. М., Химия, 1967, 1032 с.
- Добрянский А.Ф.** Геохимия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1948, 476 с.
- Калабин Г.А., Полонов В.М., Смирнов М.Б., Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В., Смирнов Б.А.** Количественная Фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти // Нефтехимия, 1986, т. 26, № 4, с. 435—463.
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.** Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия, 1984а, т. 24, № 4, с. 443—449.
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.** Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия, 1984б, т. 24, № 4, с. 450—459.
- Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.** Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск, Наука, 1983, 238 с.
- Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивиролов П.П.** Нефтяные смолы и асфальтены // Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск, Наука, 1988а, с. 177—269.
- Камьянов В.Ф., Купрашвили Б.Г., Лебедев А.К., Сивиролов П.П.** Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтовых веществ нефтей Грузии // Изв. АН ГрузССР, Сер. хим., 1988б, т. 14, № 3, с. 193—198.
- Камьянов В.Ф., Огородников В.Д., Мир-Бабаев М.Ф., Самедова Ф.И., Горбунова Л.В.** Асфальтены джафарлинской нефти // Нефтехимия, 1990, т. 30, № 1, с. 3—8.
- Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Филимонова Т.А.** Макроструктурная организация и молекулярное строение смол и асфальтенов из нефтей Западной Сибири // Проблемы химии нефти. Новосибирск, Наука, 1992, с. 289—295.
- Камьянов В.Ф., Браун А.Е., Горбунова Л.В.** Нефти Ульяновской области // Нефтехимия, 1999а, т. 39, № 1, с. 14—22.
- Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Огородников В.Д.** Новый подход к классификации каустобиолитов // Нефтехимия, 1999б, т. 39, № 2, с. 134—143.
- Климова В.А.** Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975, 207 с.
- Маркуссон И.** Асфальт. М.; Л., Изд-во Совета нефтяной промышленности, 1926, 96 с.
- Надилов Н.К., Ибраимов Г.И., Мусаев Г.А., Лебедев А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф.** Химический состав природных битумов Западного Казахстана // Материалы Всесоюзной конференции «Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей». Казань, 1992, с. 258—268.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
- Резвухин А.И., Огородников В.Д., Полещук О.Х., Филимонова Т.А., Анкудинова Т.С., Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.** Концентрационная и температурная зависимости спектров ПМР смолисто-асфальтовых компонентов нефтей // Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 5, с. 1135—1138.
- Рыбак Б.М.** Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962, 888 с.
- Самедова Ф.И., Мир-Бабаев М.Ф., Горбунова Л.В., Огородников В.Д., Камьянов В.Ф.** Высокомолекулярные гетероатомные компоненты типичных нефтей и нефтяных остатков Азербайджана // Проблемы химии нефти. Новосибирск, Наука, 1992, с. 295—302.

Сергиенко С.Р. Очерк развития химии и переработки нефти. М., Изд-во АН СССР, 1955, 310 с.

Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М., Гостоптехиздат, 1959, 412 с.

Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. К определению средней ароматичности ВМС нефти по инфракрасным спектрам поглощения // Совершенствование методов анализа нефтей. Томск, ТФ СО АН СССР, 1983, с. 130—134.

Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Структурные характеристики асфальтенов из типичных нефтей Западной Сибири // Нефтехимия, 1987, т. 27, № 6, с. 723—729.

Хонгорзул Б., Камьянов В.Ф. Структурно-групповой состав компонентов нефтей Монголии // Химия в интересах устойчивого развития, 2007, т. 15, № 4, с. 497—502.

Хонгорзул Б., Горбунова Л.В., Головки А.К., Туяа М., Пурэвсүрэн Б., Камьянов В.Ф. Смолистые компоненты нефтей Монголии // Химия нефти и газа (Материалы VI Международной конференции). Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2006, с. 159—163.

Dickie J.P., Yen T.F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // Anal. Chem., 1967, v. 39, № 12, p. 1847—1852.

Golovko A., Golovko Yu., Gorbunova L., Kamyaynov V., Pevneva G., Filimonova T. Principal regularities in compositions and structures of high-molecular compounds from crude oils and natural bitumens // Oil & Gas Science and Technology. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 2008, v. 63, № 1, p. 95—114.

Haley G.A. Molecular and unit sheet weights of asphalt fractions separated by gel permeation chromatography // Anal. Chem., 1971, v. 41, № 3, p. 371—375.

Helm R.V., Petersen J.C. Compositional studies of an asphalt and its molecular distillation fractions by nuclear magnetic resonance and infrared spectrometry // Anal. Chem., 1968, v. 40, № 7, p. 1110—1113.

Hirsch E., Altgelt K.H. Integral structural analysis. A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends // Anal. Chem., 1970, v. 42, № 10, p. 1330—1339.

Richardson C. Modern asphalt pavement. New York, John Wiley & Sons, 1908, 128 p.

Speight J.G. Structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy // Fuel, 1970, v. 49, № 1, p. 76—90.

Рекомендована к печати 24 октября 2008 г.

В.А. Каширцевым

Поступила в редакцию

5 сентября 2008 г.