

## Катагенетические тренды эволюции состава и структуры асфальтенов

Л.С. Борисова\*, И.Д. Тимошина

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

Для изучения изменения элементного состава асфальтенов при термическом созревании ОБ использован предложенный В.С. Веселовским параметр  $cO$  ( $cO = (O/8 - H)/(C/3)$ ). Как и на диаграмме Ван-Кревелена, на диаграмме Веселовского в координатах  $C$ – $cO$  прослеживается существенное различие в эволюции состава асфальтенов ОБ разного генезиса в процессе катагенеза. При этом в асфальтенах как аквагенного, так и террагенного типов ОБ отмечается увеличение параметра  $cO$ . С помощью метода ядерного магнитного резонанса высокого разрешения получена информация об изменении структуры исследованных асфальтенов разнотипного ОБ осадков и пород разных стадий литогенеза. Выявлена корреляционная зависимость между параметром состава  $cO$  и параметрами структуры асфальтенов при термокаталитических преобразованиях. Установлены три последовательные области термического созревания асфальтенов. При этом на всех стадиях катагенеза для асфальтенов террагенного ОБ характерны более высокие значения  $cO$ , большее содержание ароматического и меньшее – алифатического углеорода. Для высокопреобразованного аквагенного ОБ отмечено резкое увеличение степени конденсированности ароматических структур асфальтенов, что на грациях  $МК_3^{1-2}$  делает их схожими по строению с асфальтенами террагенного типа ОБ.

**Ключевые слова:** рассеянное органическое вещество, асфальтены, элементный состав, ЯМР-спектроскопия, структура, катагенез, эволюция

**Для цитирования:** Борисова Л.С., Тимошина И.Д. (2023). Катагенетические тренды эволюции состава и структуры асфальтенов. *Георесурсы*, 25(4), с. 233–239. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.4.19>

### Введение

Катагенетическое преобразование асфальтенов битумоидов современных осадков и органического вещества (ОБ) ископаемых пород изучено на образцах из различных осадочных бассейнов России (Тимано-Печорский, Мезенский, Западно-Сибирский, Кузнецкий, Алдано-Майский, Среднеамурский). Геохимические особенности (пиролиз, изотопия, битуминология, состав углеводородов) формирования ОБ этих отложений были изучены ранее многими исследователями (Соболев, 1987; Борисова, Конторович, 1991; Конторович, 2004; Богородская и др., 2005; Баженова и др., 2008, 2014; Грицко и др., 2011; Дахнова и др., 2014; Соболев и др., 2017; Бушнев и др., 2019; Тимошина, Фомин, 2020; Тимошина, Болдушевская, 2020 и др.).

В работе (Борисова, Тимошина, 2021а) показана корреляция состава и структуры асфальтенов аквагенной и террагенной генетических форм ОБ в процессе катагенеза ОБ на образцах битумоидов современных осадков и ископаемых пород, изучен механизм и направленность преобразования состава асфальтенов с использованием традиционной диаграммы Ван-Кревелена (Ван-Кревелен, Шуер, 1960). На примере элементного состава  $H/C_{ат}$  и параметров структуры по данным ЯМР также показан направленный процесс карбонизации асфальтенов, сопровождающийся уменьшением содержания водорода,

ростом доли ароматических и в их числе конденсированных структур и уменьшением роли алифатических заместителей. Выявлена линейная зависимость между параметрами состава и структуры при термокаталитических преобразованиях и выделены три последовательные области термического созревания асфальтенов (Борисова, Тимошина, 2021б).

Позднее при изучении высокопреобразованного аквагенного и террагенного ОБ (Borisova, Timoshina, 2022) получены нестандартные результаты для асфальтенов генетически различных битумоидов. Так, при изучении асфальтенов из битумоидов угленосной Тюменской сверхглубокой скважины (СГ-6) установлено, что в начале апокатагенеза (начиная с глубины 5600 м) классическая картина карбонизации асфальтенов сменяется увеличением содержаний водорода и кислорода (атомного соотношения  $H/C_{ат}$ ), уменьшением степени ароматичности и, соответственно, ростом доли фрагментов алифатического строения (Borisova, 2019). Исследуя асфальтены углей Донбасса, Н.П. Силина с соавторами (Силина и др., 1992) показала, что на стадиях  $AK_1$  и выше наблюдается аномальная картина изменения всех параметров асфальтенов: резко падает содержание углерода и растет концентрация водорода. С другой стороны, при изучении асфальтенов высокостарого аквагенного ОБ (рифей Алдано-Майской впадины, девон Тимано-Печорского бассейна) установлено, что при относительно невысокой степени ароматичности часть образцов характеризуется высокой степенью конденсированности ароматических структур, сравнимой со степенью конденсации асфальтенов ОБ террагенного типа стадии  $МК_3$  (Borisova,

\* Ответственный автор: Любовь Сергеевна Борисова  
e-mail: [BorisovaLS@ipgg.sbras.ru](mailto:BorisovaLS@ipgg.sbras.ru)

© 2023 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Timoshina, 2022). Однако, в отличие от ОБ угленосной скважины СГ-6, ОБ изученных асфальтенов рифея и девона еще не достигло стадии апокатагенеза, судя по их строению. Следовательно, необходимо продолжить изучение состава и структурно-групповых характеристик асфальтенов из высокопреобразованного ОБ с резко отличающимися геохимическими характеристиками.

Целью настоящей работы является установление корреляции между параметрами элементного состава и структуры асфальтенов по данным ЯМР, причем в отличие от традиционного применяемого в геохимической практике параметра  $H/C_{ar}$  использован предложенный В.С. Веселовским (1951) параметр  $cO$ , включающий кислород:  $cO = (O/8 - H)/(C/3)$ .

## Материалы и методы

Объектами настоящего исследования являются асфальтены современных осадков, рассеянного ОБ разных этапов катагенеза, углей и горючих сланцев из различных осадочных бассейнов России (рис. 1): асфальтены современных осадков (торфы и сапропели Кулундинской солеродной зоны, 12 проб); асфальтены бурых углей и горючих сланцев Кузбасса ( $D_2$ ) и Среднеамурского (палеоген – неоген) бассейна (8 проб); асфальтены битумоидов зрелого ОБ аквагенного и террагенного типа из юрских отложений Западной Сибири (17 проб); асфальтены высокозрелого аквагенного ОБ рифейских отложений Алдано-Майской впадины (р. Мая) Сибирской платформы (4 пробы) и 2 пробы ОБ палеозойских отложений ( $D_3$  и  $P_2$ ) Мезенской синеклизы Восточно-Европейской платформы. Кроме того, изучены асфальтены из ОБ девонских отложений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Условия формирования ОБ изученных образцов описаны в работах (Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2016, 2017; Borisova, Fomin, 2020; Борисова, Тимошина, 2021б; Borisova, Timoshina, 2022).

По стандартной методике (Борисова и др., 2019) из пород хлороформом сначала экстрагировали битумоид, из которого затем с помощью петролейного эфира (с температурой кипения 40–70 °С) в соотношении 1:40 высаживали асфальтены.

Элементный состав (C, H, S, N) асфальтенов определяли на элементном анализаторе EA 1110 (CE Instruments, Италия). Регистрацию спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводили на спектрометре Avance III 500 (Bruker Corporation, США). Интерпретация ЯМР-спектров и расчет распределения углерода по структурным группам проводили аналогично работе (Borisova, Timoshina, 2022). Определили общее содержание ароматического углерода ( $C_{ar}$ ) и количество ароматического углерода в узлах конденсации ( $C_{ar(cond)}$ ), общее содержание алифатического углерода ( $C_{al}$ ), в том числе вклад углерода в метиленовые и метинные группы, расположенные в цепях вдали от ароматических ядер ( $C(CH_2+CH)^{br}$ ).

## Результаты и их обсуждение

Использование предложенной еще в 1951 г. В.С. Веселовским (Веселовский, 1951) модели образования важнейших групп горючих ископаемых в координатах C – cO позволило нам проследить трансформацию состава асфальтенов на различных этапах их эволюции (Борисова, Тимошина, 2021а, 2021б). В настоящей работе картина направленного процесса преобразования дополнена образцами асфальтенов ОБ аквагенной природы, находящегося на высокой стадии зрелости: данными для девонских отложений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна и рифейских отложений Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы (р. Мая).

Как было показано нами ранее, по значениям элементного состава террагенные и аквагенные разности керогенов на схеме В.С. Веселовского (рис. 2) занимают область, названную им «Керогены» (Borisova, 2019; Борисова, Тимошина, 2021а). На этапах среднего

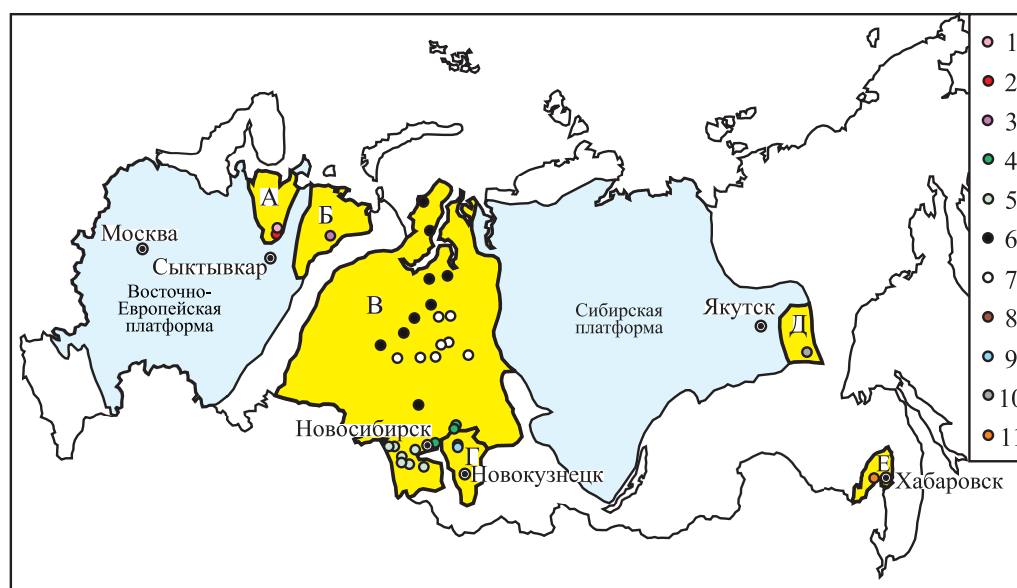


Рис. 1. Карта-схема расположения изученных образцов в различных осадочных бассейнах на территории России: Мезенский (А): 1 – ОБ ( $D_3$ ) скв. Сторожевская-1, 2 – ОБ ( $P_2$ ) скв. Кельтменская-121; Тимано-Печорский (Б): 3 – ОБ ( $D_3$ ) скв. Пыжьельская-11; Западно-Сибирский (В): 4 – торфы ( $Q$ ), 5 – сапропели ( $Q$ ), 6 – террагенное ( $J_2$ ) и 7 – аквагенное ОБ ( $J_2$ ) из разных скважин; Кузнецкий (Г): 8 – бурые угли ( $D_2$ ) Барзасского месторождения, 9 – горючие сланцы ( $D_2$ ) Дмитриевского месторождения; Алдано-Майский (Д): 10 – ОБ ( $R_{2-3}$ ) обнажений р. Мая; Среднеамурский (Е): 11 – бурые угли и углеродистые глины ( $P_3-N_1$ ) Ушумунского месторождения

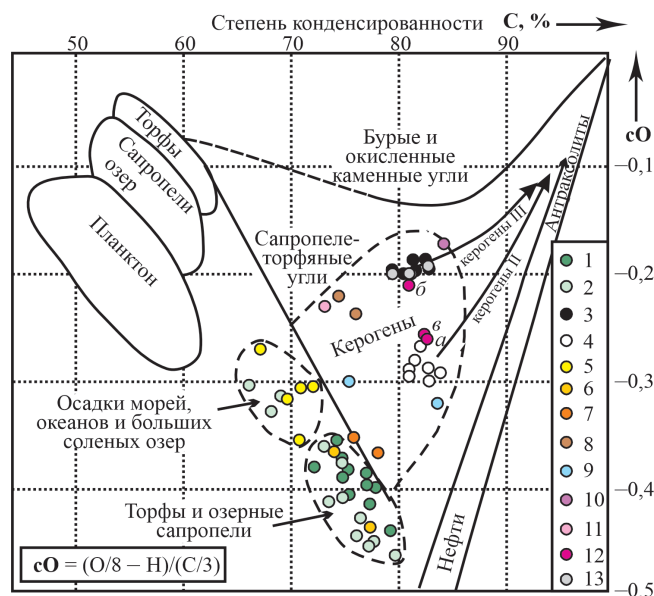


Рис. 2. Генетические ряды молекулярной ассоциации в координатах  $C-sO$  по (Веселовский, 1951) с изменениями в асфальтенах: Западно-Сибирский бассейн: 1 – торфы, 2 – сапропели, 3 – террагенное и 4 – аквагенное юрское органическое вещество; 5 – морские осадки по данным (Чернова, Шишенина, 1979); Среднеамурский бассейн: 6 – глины ( $P_3-N_1$ ) и 7 – бурые угли Ушумунского месторождения; Кузнецкий бассейн: 8 – бурые угли ( $D_2$ ) Барзасского месторождения, 9 – горючие ( $D_2$ ) Дмитриевского месторождения; Тимано-Печорский бассейн: 10 – верхнедевонское ОВ скв. Пыжьельская-11; Мезенский бассейн: 11 – верхнедевонское ОВ скв. Сторожевская-1, 12 – пермское ОВ скв. Кельтменской-121 (а – битумоид открытых пор, б – битумоид закрытых пор, в – суммарный битумоид); 13 – рифейское ОВ Алдано-Майского бассейна  $cO = (O/8 - H)/(C/3)$

мезокаатагенеза ( $MK_1^2-MK_3^1$ ) асфальтены ОВ различной генетической природы четко разделяются на две области аналогично сингенетичным керогенам (Борисова, 2004; Борисова, 2016). Асфальтены современных осадков морей и океанов на диаграмме  $C-sO$  занимают область незрелого ОВ, предшествующую «керогеновой» области (Borisova, 2019) в соответствии с их элементарным составом, характерным для протоасфальтенов и протокерогенов. В этой же области значений  $C-sO$  располагаются также и асфальтены незрелого по данным пиролиза террагенного ОВ образцов из палеогена и неогена Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна (Borisova, 2019; Борисова, Тимошина, 2021а). Асфальтены малопреобразованного ОВ девонских бурых углей (градация  $PK-MK_1^1$ ) Барзасского месторождения на диаграмме  $C-sO$  располагаются в области значений, характерных для начального этапа катагенетической эволюции террагенных разностей (Борисова, Тимошина, 2021а). Асфальтены малопреобразованного ОВ девонских горючих сланцев (градация  $MK_1^1$ ) Дмитриевского месторождения располагаются в начальной точке катагенетической эволюции асфальтенов аквагенного ОВ (Борисова, Тимошина, 2021а). По направлению роста углерода при одновременном снижении концентрации водорода и кислорода (и  $cO$ ) как раз и располагаются образцы изученных ранее асфальтенов юрского аквагенного и террагенного ОВ стадий катагенеза  $MK_1^2-MK_2$  (Borisova, 2019).

В настоящей работе на диаграмме  $C-sO$  (рис. 2) представлен элементарный состав асфальтенов высокозрелого аквагенного ОВ (градации катагенеза  $MK_2-MK_3^1$ ). Как и на диаграмме Ван-Кревелена, эти образцы расположились в области асфальтенов террагенного типа ОВ (Borisova, Timoshina, 2022), причем асфальтены глубокопогруженного образца из скв. Пыжьельская-11 (4700–4705 м) располагаются в области значений для зрелых асфальтенов и керогенов типа III (террагенный), а образец с небольшой глубины (скв. Сторожевская-1, глубина 1000–1005 м) – в области керогена ранних стадий преобразования террагенного ОВ. Для битумоидов открытых пор (а) пермского ОВ скв. Кельтменской-121 (глубина 87–89 м) Мезенского бассейна характерны асфальтены аквагенного ОВ (область керогенов типа II), а для битумоида закрытых пор (б) – асфальтены террагенного типа (область керогенов типа III). Следовательно, асфальтены в суммарном битумоиде (в) представлены смесью из разных источников, причем аквагенный компонент является аллохтонным и его значительно больше.

Асфальтены аквагенного ОВ Алдано-Майской впадины расположены на диаграмме  $C-sO$  в области террагенных керогенов (рис. 2), вероятно, их ОВ находится на высокой стадии преобразования, поэтому по составу схоже с террагенным.

Еще в 90-е годы XX в. Е.М. Файзуллина с соавторами (Файзуллина и др., 1992) на модельных экспериментах ОВ сапропелевого типа высоких стадий катагенеза показала, что после проявления главной фазы нефтегазообразования химическая структура сапропелевого керогена приобретает вид, близкий к гумусовому, к концу  $MK_3$  остаточное сапропелевое ОВ достигает максимальной стабильности и складывается из конденсированных ароматических и гетероциклических соединений.

Использование данных элементарного анализа (содержания  $C, H, N, S$  и  $O$ ) позволило исследователям (Ван-Кревелен, Шуер, 1960; Веселовский, 1951) проследить тип и эволюцию различного по генезису ОВ и построить свои модели его трансформации на основе вариаций элементов состава  $H/C_{at} - O/C_{at}$  и  $C - sO$ . Обе диаграммы весьма наглядно отражают процесс катагенеза. Как отмечалось выше, корреляция между параметром состава  $H/C_{at}$  и параметрами структуры (распределением  $C$  между ароматическими и алифатическими составляющими) с ростом катагенеза имеет линейный вид (Borisova, Timoshina, 2022).

Авторы решили выяснить, будет ли тоже линейной зависимость при использовании параметра  $cO$  вместо  $H/C_{at}$ . Сначала проверили, как параметры  $H/C_{at}$  и  $cO$  коррелируют друг с другом (рис. 3). Полученная линейная зависимость показала, что оба параметра предсказуемо изменяются в катагенезе.

Далее построили корреляционную зависимость между элементарным составом, представленным параметром  $cO$ , и структурными характеристиками асфальтенов (распределением углерода по различным типам связи) аналогично ранее описанной нами в (Borisova, Timoshina, 2022). На рис. 4 и 5 показана взаимосвязь параметров состава  $cO$  и структуры асфальтенов ( $C_{al}$ ,  $C_{ar}$ ,  $C(CH_2+CH)^{Br}$ ,  $C_{ar(cond)}$ ), демонстрирующая направленное их изменение с ростом катагенеза для ОВ разного генетического типа.

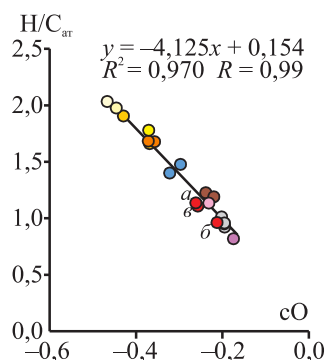


Рис. 3. Корреляция между параметрами  $cO = (O/8 - H)/(C/3)$  (Веселовский, 1951) и  $H/C_{ar}$  (Ван-Кревелен, Шуер, 1960), условные обозначения см. на рис. 2

Изученные образцы асфальтенов сапропелей озер и торфов характеризуются самым низким содержанием углерода в ароматических ( $C_{ar}$  – 3–23%), но самым высоким из изученной выборки содержанием углерода в алифатических структурах ( $C_{al}$  – 50–74%). Эти образцы на рис. 4 и 5 занимают область А, располагающуюся в интервале самых низких значений  $cO$ :  $-0,5 \dots -0,3$  (в среднем  $cO = -0,4$ ). При этом наибольший вклад в суммарное содержание углерода алифатических структур дает углерод алкановых цепей (рис. 4, область А). Содержание углерода в конденсированных ароматических структурах составляет не более 12% (рис. 5).

Асфальтены бурых углей и глин палеогена и неогена Среднеамурского бассейна, характеризующиеся по результатам пиролиза как незрелое ОВ, по параметрам элементного и структурно-группового составов располагаются на границе областей А и Б рис. 4 и 5.

По результатам изучения содержания углерода в ароматических и алифатических структурах методом ЯМР асфальтены девонских бурых углей (террагенное ОВ, протокатагенез) Барзасского месторождения и горючих сланцев (аквагенное ОВ, протокатагенез и ранний мезокатагенез) Дмитриевского месторождения Кузбасса сконцентрировались в области Б для ОВ раннего катагенеза (рис. 4, 5). В целом на стадии протокатагенеза асфальтены по сравнению с осадками характеризуются большим содержанием ароматических компонентов (в среднем содержание  $C_{ar}$  равно 30%, для осадков – 15%;  $C_{ar(cond)}$  – 15%, для осадков – 5%) и более высокими значениями  $cO$  (в среднем  $cO = -0,3$ , для осадков  $cO = -0,4$ ).

С ростом катагенетической преобразованности в мезокатагенезе в асфальтенах разной генетической природы (рис. 4, область В) увеличивается концентрация углерода в ароматических структурах (в среднем 50%), возрастает процентное содержание атомов углерода в конденсированных ароматических структурах (в среднем 28%) (рис. 5, область В) и уменьшается вклад в структуру асфальтенов углерода алифатических групп (в среднем 30%), в том числе алкановых цепей (в среднем 20%), при этом параметр  $cO$  увеличивается до  $-0,2$  в среднем. Значения параметра  $cO$  для асфальтенов аквагенного ОВ находятся в интервале от  $-0,33$  до  $-0,22$ , а террагенного – больше  $-0,22$ .

Как и на диаграмме Веселовского (рис. 2), асфальтены девонского ОВ Мезенского и Тимано-Печорского бассейнов располагаются в области террагенного ОВ (рис. 4 и 5). Для их структур характерно высокое содержание  $C_{ar}$

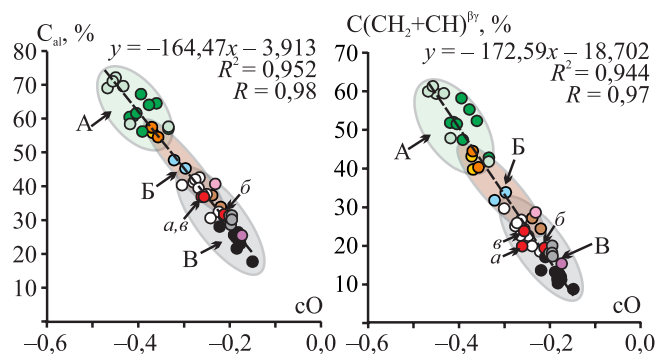


Рис. 4. Тренд термической преобразованности параметров элементного состава и структуры асфальтенов в координатах  $cO - C_{al}$  и  $cO - C(CH_2 + CH)^{Br}$  для аквагенного и террагенного типов ОВ в осадках и породах. Обозначения: А – незрелое ОВ, Б – слабозрелое ОВ, В – зрелое ОВ, остальные условные обозначения см. на рис. 2

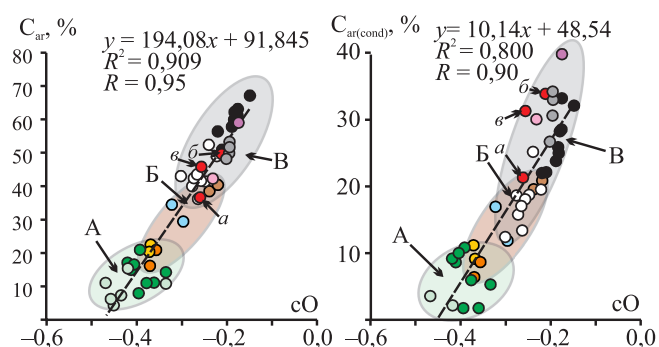


Рис. 5. Тренд термической преобразованности параметров элементного состава и структуры асфальтенов в координатах  $cO - C_{ar}$  и  $cO - C_{ar(cond)}$  для аквагенного и террагенного типов ОВ в осадках и породах. Условные обозначения см. на рис. 2, 4

(40–60%) (рис. 5) и относительно невысокое  $C_{al}$  (22–42%) (рис. 4, область В). Причем образец с наименее зрелым ОВ из скважины Сторожевская-1 (глубина 1000–1005 м) имеет асфальтены с самым низким содержанием  $C_{ar}$  (40%). Асфальтены из битумоида ОВ скважины Пыжьельская-11 (глубина 4700–4705 м) с большой глубины характеризуются самым высоким содержанием  $C_{ar}$  (60%) (рис. 5, область В). Судя по аномально высокому из всей выборки значению  $C_{ar(cond)}$ , равному 39%, у пыжьельских асфальтенов степень зрелости девонского ОВ Тимано-Печорского бассейна, вероятно, выше градации МК<sub>2</sub>. Параметр  $cO$  также показывает более высокую преобразованность пыжьельского битумоида ( $-0,17$  и  $-0,23$  соответственно). Асфальтены из битумоидов открытых и закрытых пор пермского ОВ скважины Кельтменская-121 (глубина 87–89 м) Мезенского бассейна по данным ЯМР, как и по элементному составу, отличаются друг от друга. Асфальтены открытых пор соответствуют аквагенному типу ОВ и характеризуются более высоким содержанием алифатического углерода (37%) и более низким содержанием ароматического (37%) (рис. 4, 5, область В) по сравнению с асфальтенами террагенного ОВ из битумоидов закрытых пор (30% и 50% соответственно). Отличаются асфальтены открытых и закрытых пор и по параметру  $cO$  ( $-0,26$  и  $-0,21$  соответственно).

По данным структурно-группового состава изученные асфальтены аквагенного ОВ высокой стадии

преобразованности выделяются в особую группу (рис. 4, 5, область В). Асфальтены из битумоидов рифейских отложений юго-востока Сибирской платформы (р. Мая) в целом характеризуются параметрами, занимающими промежуточные значения между асфальтенами аквагенного и террагенного типов зрелого ОВ Западной Сибири стадии МК<sub>2</sub> ( $C_{ar} - 45-55\%$ ), но по содержанию углерода в конденсированных ароматических структурах ( $C_{ar(cond)} - 25-35\%$ ) и по параметру  $cO (-0,2)$  соответствуют террагенному ОВ (рис. 5, область В).

## Заключение

Таким образом, выявленные корреляционные связи между параметрами состава ( $cO$ ) и структуры ( $C_{al}$ ,  $C_{ar}$ ,  $C(CH_2+CH)^{Br}$ ,  $C_{ar(cond)}$ ) асфальтенов ОВ различной генетической природы показали направленный процесс изменения их строения через выделенные последовательные области термического созревания: незрелого, слабозрелого и зрелого ОВ. Как и в случае традиционно используемого в геохимии параметра  $H/C_{ar}$ , установленная зависимость изменения состава и структуры от параметра  $cO$  также носит линейный характер.

На всех рассмотренных стадиях преобразованности асфальтены террагенного ОВ имеют более высокие значения  $cO$ , содержат больше ароматического и меньше алифатического углерода.

Вместе с тем для высокопреобразованного (на стадиях выше МК<sub>2</sub>) аквагенного ОВ, вероятно, происходит резкое увеличение степени конденсированности структур асфальтенов (о чем свидетельствует высокое содержание конденсированных ароматических фрагментов), что на высоких стадиях катагенеза приближает их по строению к асфальтенам террагенного типа ОВ.

## Благодарности

Авторы выражают признательность рецензентам за внимательную проработку статьи, полезные замечания и рекомендации, позволившие значительно улучшить рукопись.

## Литература

- Баженова Т.К., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Лебедев В.С., Можегова С.В., Ларкин В.Н., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С., Грайзер Э.М., Киселев С.М., Киселева Ю.А., Горюнова Е.А., Борисова Л.Б. (2014). Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего – среднего кембрия Сибирской платформы. М.: ВНИГНИ, 128 с.
- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И., Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. (2008). Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.
- Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. (2005). Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Филиал «Гео», 255 с.
- Борисова Л.С. (2004). Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири. *Геология и геофизика*, 45(7), с. 884–894.
- Борисова Л.С. (2016). Асфальтены – наследники генетического кода керогена. *Геология нефти и газа*, (6), с. 75–78.
- Борисова Л.С. (2017). Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков. *Геология и геофизика*, 58(3–4), с. 366–371. <https://doi.org/10.15372/GiG20170302>
- Борисова Л.С., Конторович А.Э. (1991). Методические рекомендации по схеме изучения асфальтенов для целей диагностики нефтепроизводящих пород и количественной оценки перспектив нефтегазоносности. Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 28 с.
- Борисова Л.С., Тимошина И.Д. (2021б). Трансформация состава и структуры асфальтенов в катагенезе. *Новые идеи в геологии нефти и газа: Сб. материалов Всерос. науч. конф.* М.: МГУ, с. 510–512.

Борисова Л.С., Фурсенко Е.А., Костырева Е.А., Тимошина И.Д. (2019). Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и битумоидов (методическое руководство). Новосибирск: РИЦ НГУ, 84 с.

Борисова Л.С., Тимошина И.Д. (2021а). Геохимия асфальтенов слабозрелого органического вещества. *Геохимия*, 66(3), с. 251–261. <https://doi.org/10.31857/S0016752521030031>

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В. (2019). Результаты <sup>13</sup>C ЯМР и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна. *Геохимия*, 64(11), с. 1146–1157. <https://doi.org/10.31857/S0016-752564111146-1157>

Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. (1960). Наука об угле. М.: Госгортехиздат, 303 с.

Веселовский В.С. (1951). Испытание горючих ископаемых. М.: Гос. изд-во геол. лит., 332 с.

Гришко Г.И., Каширцев В.А., Кузнецов Б.Н., Кочетков В.Н., Москвин В.И., Пармон В.Н., Старцев А.Н., Федорин В.А. (2011). Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса. Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск: ИНГ СО РАН, 126 с.

Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Можегова С.В. (2014). Генерационные характеристики ОВ и распределение биомаркеров в битумоидах нефтематеринских пород рифея, венда и кембрия Сибирской платформы. *Геология и геофизика*, 55(5–6), с. 953–961. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.05.018>

Конторович А.Э. (2004). Очерки теории нефтегенеза. Новосибирск: СО РАН, 548 с.

Конторович А.Э., Борисова Л.С. (1994). Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества. *Геохимия*, (11), с. 1660–1667.

Силина Н.П., Каплан З.Г., Кунаева Н.Т., Клиндухов В.П. (1992). Экспериментальная модель преобразования асфальтенов в зоне катагенеза (на примере клареновых углей Донбасса). *Моделирование нефтегазообразования: Сб. науч. тр.* М.: Наука, с. 63–69.

Соболев П.Н. (1987). Геохимия доманикитной малгинской свиты Юдомо-Майской впадины. *Геология угленосных сланцев Сибири: Сб. науч. тр.* Новосибирск: СНИИГГиМС, с. 69–76.

Соболев П.Н., Шиганова О.В., Дыхан С.В., Ахмедова А.Р. (2017). Новые данные о перспективах нефтегазоносности Алдано-Майской впадины. *Геология и геофизика*, 58(3–4), с. 643–656. <https://doi.org/10.15372/GiG20170325>

Тимошина И.Д., Болдушевская Л.Н. (2020). Геохимия органического вещества неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы. *Георесурсы*, 22(4), с. 41–54. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.41-54>

Тимошина И.Д., Фомин А.Н. (2020). Органическая геохимия кайнозойских пород Ушумунского бурогольного месторождения Среднеамурского осадочного бассейна. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331(5), с. 147–157. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/5/2646>

Чернова Т.Г., Шишенина Е.П. (1979). Геохимические особенности смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков. *Геохимия*, (10), с. 1526–1533.

Файзуллина Е.М., Жукова А.В., Соловьева И.Л. (1992). Эмпирическая модель преобразования химической структуры сапропелевого рассеянного органического вещества в зоне катагенеза и апокатагенеза. *Моделирование нефтегазообразования: Сб. науч. тр.* М.: Наука, с. 56–63.

Borisova L.S. (2019). The Origin of Asphaltene and Main Trends in Evolution of Their Composition During Lithogenesis. *Petroleum Chemistry*, 59(10), pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100037>

Borisova L.S., Fomin A.N. (2020). Transformation of Resin–Asphaltene Components of Dispersed Organic Matter in the Meso- and Apocatagenesis Zone. *Petroleum Chemistry*, 60(6), pp. 648–658. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060031>

Borisova L.S., Timoshina I.D. (2022). Regular Trends in Variation of the Asphaltene Composition and Structure in Dia- and Catagenesis. *Petroleum Chemistry*, 62(2), pp. 229–239. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060111>

## Сведения об авторах

Любовь Сергеевна Борисова – доктор геол.-минерал. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, д. 3. e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

Ирина Дмитриевна Тимошина – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им А.А. Трофимука СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга,  
д. 3

Статья поступила в редакцию 17.03.2023;  
Принята к публикации 11.09.2023;  
Опубликована 30.12.2023

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

## Catagenetic trends in composition and structure parameters of asphaltenes

L.S. Borisova\*, I.D. Timoshina

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

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

**Abstract.** Catagenetic transformations of asphaltenes of organic matter (OM) from recent sediments and fossil rocks were studied on rocks sampled from different sedimentary basins (Timan-Pechora, Mezen, West Siberian, Kuznetsk, Aldan-Maya and Middle Amur) of Russia. Changes in the elemental composition of asphaltenes were analyzed with the Veselovsky's model of the formation of major groups of fossil fuels using cO parameter ( $cO = (O/8 - N)/(C/3)$ ) as compared with the total carbon based on elemental analysis. Just as the Van-Krevelen diagram, the plot built in C–cO coordinates for OM of various genetic forms demonstrates a significant difference in the asphaltenes composition evolution during catagenesis. At the same time, the cO parameter has notably increased in asphaltenes of both types of OM. Structural transformations of asphaltenes during catagenesis were identified in the course of high-resolution NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy. The research results comprise data on carbon distributions in the aromatic and aliphatic groups in the investigated asphaltenes of different type OM of sediments and rocks at different stages of lithogenesis. A correlation between the asphaltene composition and structural parameters depending on thermocatalytic transformations is revealed. The asphaltenes of terrestrial organic matter are distinguished by higher cO values and different carbon yields of aromatics (higher) and aliphatics (lower) throughout the catagenesis phase. The highly transformed marine OM is marked by surge condensation of aromatic rings in asphaltenes, which makes them similar to asphaltenes of the terrestrial type OM.

**Keywords:** organic matter, asphaltenes, elemental composition, NMR-spectroscopy, structure, catagenesis, evolution

**Recommended citation:** Borisova L.S., Timoshina I.D. (2023). Catagenetic Trends in Composition and Structure Parameters of Asphaltenes. *Georesursy = Georesources*, 25(4), pp. 233–239. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.4.19>

### References

- Bazhenova T.K., Dakhnova M.V., Zheglova T.P. et al. (2014). Oil and gas source formations, oil and gases of the Precambrian and lower-middle Cambrian of the Siberian platform. Moscow: VNIGNI, 128 p. (In Russ.)
- Bazhenova T.K., Shimanskiy V.K., Vasil'eva V.F., Shapiro A.I., Yakovleva (Gembitskaya) L.A., Klimova L.I. (2008). Organic geochemistry of the Timan-Pechora basin. St. Petersburg: VNIGRI, 164 p. (In Russ.)
- Bogorodskaya L.I., Kontorovich A.E., Larichev A.I. (2005). Kerogen. Methods of study, geochemical interpretation. Novosibirsk: Branch "Geo", 255 p. (In Russ.)

Borisova L. S., Fomin A. N. (2020). Catagenetic Transformation of the Composition and Structure of Insoluble Organic Matter in Deep Jurassic Sediments in the North of the West Siberian Basin. *Petroleum Chemistry*, 60(6), pp. 648–658. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060031>

Borisova L.S. (2004). Heterocyclic components of dispersed organic matter and oils of Western Siberia. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 45(7), pp. 884–894. (In Russ.)

Borisova L.S. (2016). Asphaltenes are heirs of the genetic code of kerogen. *Geologiya nefi i gaza = Geology of oil and gas*, 6, pp. 75–78. (In Russ.)

Borisova L.S. (2017). Geochemistry, composition and structure of protoasphaltene in the organic matter of recent lake sediments. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 58(3–4), pp. 366–371. (In Russ.) <https://doi.org/10.15372/GiG20170302>

Borisova L.S. (2019). The origin of asphaltene and main trends in evolution of their composition in during lithogenesis. *Petroleum Chemistry*, 59(10), pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100037>

Borisova L.S., Fursenko E.A., Kostyreva E.A., Timoshina I.D. (2019). A complex of chemical and physical methods for obtaining and studying the components of organic matter of rocks and naphthides. Novosibirsk: RIC NSU, 84 p. (In Russ.)

Borisova L.S., Kontorovich A.E. (1991). Guidelines for the study of asphaltene for the purposes of diagnosing oil-producing rocks and quantifying the prospects for oil and gas potential. Novosibirsk: SNIIGiMS, 28 p. (In Russ.)

Borisova L.S., Timoshina I.D. (2021a). Geochemistry of asphaltene of weakly mature organic matter. *Geokhimiya = Geochemistry*, 66(3), pp. 251–261. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0016752521030031>

Borisova L.S., Timoshina I.D. (2021b). Transformation of the composition and structure of asphaltene during catagenesis. *New ideas in the geology of oil and gas: Proc. International scientific-practical. conference*. Moscow: Moscow State University, pp. 510–512. (In Russ.)

Borisova L.S., Timoshina I.D. (2022). Regular Trends in Variation of the Asphaltene Composition and Structure in Dia- and Catagenesis. *Petroleum Chemistry*, 62(2), pp. 229–239. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060111>

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V. (2019). Results of <sup>13</sup>C NMR and IR spectroscopy of kerogen from the Upper Devonian domonikites of the Timan-Pechora basin. *Geokhimiya = Geochemistry*, 64(11), pp. 1146–1157. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0016-752564111146-1157>

Chernova T.G., Shishenina E.P. (1979). Geochemical features of resinous-asphaltene substances of recent sediments. *Geokhimiya = Geochemistry*, (10), pp. 1526–1533. (In Russ.)

Dakhnova M.V., Zheglova T.P., Mozhegova S.V. (2014). Generation characteristics of organic matter and the distribution of biomarkers in the bitumoids of the Riphean, Vendian, and Cambrian source rocks of the Siberian Platform. *Russian Geology and Geophysics*, 55(5–6), pp. 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.05.018>

Fayzullina E.M., Zhukova A.V., Solov'eva I.L. (1992). An empirical model for the transformation of the chemical structure of sapropel dispersed organic matter in the zone of catagenesis and apocatagenesis. *Modeling of oil and gas formation. Coll. papers*, Moscow: Nauka, pp. 56–63. (In Russ.)

Gritsko G.I., Kashirtsev V.A., Kuznetsov B.N., Kochetkov V.N., Moskvina V.I., Parmon V.N., Startsev A.N., Fedorin V.A. (2011). Sapropelites of the Barzas deposit of Kuzbass. Ed. A.E. Kontorovich. Novosibirsk: INGG SO RAN, 126 p. (In Russ.)

Kontorovich A.E. (2004). Essays on the theory of naftidogenesis. Novosibirsk: SB RAS, 548 p. (In Russ.)

Kontorovich A.E., Borisova L.S. (1994). The composition of asphaltenes as an indicator of the type of dispersed organic matter. *Geokhimiya = Geochemistry*, (11), pp. 1660–1667. (In Russ.)

Silina N.P., Kaplan Z.G., Kunaeva N.T., Klindukhov V.P. (1992). Experimental model of asphaltene transformation in the catagenesis zone (on the example of clarene coals of Donbass). *Modeling of oil and gas formation. Coll. papers*, Moscow: Nauka, pp. 63–69. (In Russ.)

Sobolev P.N. (1987). Geochemistry of the Domanik Malgin Formation of the Yudomo-Maya Depression. *Geology of coal shales of Siberia: Coll. papers*. Novosibirsk: SNIIGiMS, pp. 69–76. (In Russ.)

Sobolev P.N., Shiganova O.V., Dykhan S.V., Akhmedova A.R. (2017). New data on the petroleum potential of the Aldan–Maya depression. *Russ. Geol. Geophys.*, 58(3–4), pp. 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.03.002>

Timoshina I.D., Boldushevskaya L.N. (2020). Geochemistry of organic matter of the Neoproterozoic in the southeast of the Siberian Platform. *Georesursy = Georesources*, 22(4), pp. 41–54. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.41-54>

Timoshina I.D., Fomin A.N. (2020). Organic geochemistry of Cenozoic rocks in the Ushumunskoe brown coal field of the Middle Amur sedimentary basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 331(5), pp. 147–157. (In Russ.)

Van-Krevelen D.V., Shuer Zh. (1960). *Coal Science*. Moscow: Gosgortekhzdat, 303 p. (In Russ.)

Veselovskiy V.S. (1951). *Testing fossil fuels*. Moscow: State Publishing House of Geological Literature, 332 p. (In Russ.)

### About the Authors

*Lyubov S. Borisova* – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Leading Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Ak.Koptuyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation. e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

*Irina D. Timoshina* – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Ak.Koptuyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

*Manuscript received 17 March 2023;*

*Accepted 11 September 2023;*

*Published 30 December 2023*