

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЕЙ НАФТЕНОВОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО ТИПОВ**Д.В. Остапенко, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин**

Дарья Васильевна Остапенко (ORCID 0000-0002-7761-6968)*, Татьяна Викторовна Чешкова (ORCID 0000-0002-7761-6968), Татьяна Анатольевна Сагаченко (ORCID 0000-0003-1221-8456), Раиса Сергеевна Мин (ORCID 0000-0002-1019-3622)

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, просп. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: darya.ostapenko@icloud.com*, chtv12@mail.ru, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru

Исследованы продукты окислительной деструкции асфальтенов нафтеновой нефти Русского месторождения и ароматической нефти Новопортовского месторождения перекисью водорода в присутствии уксусной кислоты. Установлено, что асфальтены нефти нафтенового типа содержат окклюдированных соединений в два раза больше, чем асфальтены нефти ароматического типа. По данным ИК-спектроскопии в структуре соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей обоих типов, присутствуют алифатические, ароматические и кислородсодержащие фрагменты. Соединения, окклюдированные асфальтенами нефти нафтенового типа, характеризуются более высоким условным содержанием ароматических структур, а соединения, окклюдированные асфальтенами нефти ароматического типа, более высоким условным содержанием алифатических фрагментов и фрагментов, содержащих сульфоксидную группу. В составе соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей обоих типов, идентифицированы н-алканы, стераны, гопаны и н-алкановые кислоты в форме метиловых эфиров. С использованием геохимических коэффициентов установлено, что окклюзия асфальтенами нефтей обоих типов происходила в восстановительных условиях осадконакопления, но на разных стадиях преобразования органического вещества. С использованием методов РФА и СГА показано, что удаления окклюдированных соединений приводит к изменению состава и структуры асфальтеновых компонентов. В результате реакции окисления снижается молекулярная масса асфальтенов и меняется характер распределения гетероатомов. Более компактными становятся кристаллоподобные пачечные образования в макромолекулярной структуре асфальтенов и уменьшаются размеры их усреднённой молекулы за счет снижения в их составе количества структурных блоков, количества нафтеновых и ароматических колец в нафтенoarоматической системе и числа атомов углерода в парафиновых фрагментах.

Ключевые слова: асфальтены, окисление, окклюдированные соединения, состав, структура

STRUCTURAL ORGANIZATION OF ASPHALTENES OF NAPHTHENIC AND AROMATIC TYPES OF OILS**D.V. Ostapenko, T.V. Cheshkova, T.A. Sagachenko, R.S. Min**

Darya V. Ostapenko (ORCID 0000-0002-7761-6968)*, Tatiana V. Cheshkova (ORCID 0000-0002-7761-6968), Tatiana A. Sagachenko (ORCID 0000-0003-1221-8456), Raisa S. Min (ORCID 0000-0002-1019-3622)

Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: darya.ostapenko@icloud.com*, chtv12@mail.ru, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru

The products of oxidative degradation of asphaltenes from naphthenic and aromatic oils from the Russian and Novoportovskoye fields, respectively, using hydrogen peroxide in the presence of acetic acid, were studied. It was found that naphthenic asphaltene contains twice as many oxidized compounds as aromatic asphaltene. According to infrared spectroscopy data, both types

of asphaltenes have aliphatic, aromatic, and oxygen-containing groups in their structures. Compounds associated with naphthenic oils have a higher proportion of aromatic structures, while compounds associated with aromatic oils have a greater proportion of aliphatic groups and sulfoxide groups. n-alkanes, steranes, hopanes, and n-alkanec acids as methyl esters were identified in the oxidized products from both types of oil. Using geochemical coefficients, we found that the occlusion of asphaltene oils from both types occurred under reducing sedimentation conditions, but at different stages of organic matter transformation. Using XRD and SGA methods, we showed that the reduction in occluded compounds results in a change in the composition and structure of asphaltene components. Due to the oxidation reaction, the molecular weight of asphaltenes decreases and the distribution of heteroatoms changes. The crystal-like pack formations in the macromolecular structure of asphaltenes become more compact, and the size of the average molecule decreases because of a decrease in the number of structural blocks, naphthenic rings, and carbon atoms in the paraffin fragments.

Keywords: asphaltenes, oxidation, occluded compounds, composition, structure

Для цитирования:

Остапенко Д.В., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Структурная организация асфальтенов нефтей нафтенного и ароматического типов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 92–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.10t.

For citation:

Ostapenko D.V., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural organization of asphaltenes of naphthenic and aromatic types of oils. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 8. P. 92–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.10t.

ВВЕДЕНИЕ

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные и сложно построенные образования нефтяных дисперсных систем. Структурными фрагментами их макромолекул являются ароматические, нафтенные и гетероароматические циклы с алкильными боковыми заместителями, которые могут быть сконденсированы в единую полициклическую систему или связаны между собой через С–S, С–О и С–С мостики [1, 2]. В полых ячейках таких структур присутствуют соединения, захваченные макромолекулярным скелетом асфальтенов в процессе их образования [3–5]. Захваченные (окклюдированные) соединения практически не подвержены влиянию каталитических, микробиальных и химических процессов, протекающих в нефтяном пласте, что позволяет использовать их в качестве геохимических маркеров для характеристики условий осадконакопления материнских пород, отслеживания путей миграции нефтей и выявления процессов преобразований нефтяных систем в коллекторе [1, 2].

Одним из условий эффективного решения ряда фундаментальных и прикладных задач, связанных с генезисом нефтей и формированием их состава, является накопление информации о строении и свойствах асфальтеновых веществ нефтей различных химических типов. [3, 5, 6]. Интерес к постановке таких исследований обусловлен тем, что

химическая природа нефтей в значительной степени определяет состав и структуру их асфальтеновых агломератов [3].

Ранее получены данные о составе соединений, захваченных асфальтенами нефтей метанового, метано-нафтенного и нафтенароматического типов [7]. Установлено, что основными соединениями, окклюдированными асфальтенами данных нефтей, являются *n*-алканы, стераны, гопаны и *n*-алкановые кислоты. Показано также, что окклюдированных соединений приводит к изменению макроструктуры асфальтенов. [8].

В предлагаемой работе обсуждаются результаты исследования состава соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей нафтенного и ароматического типов. Уделено внимание характеристике макромолекул асфальтеновых компонентов до и после высвобождения окклюдированных соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования – асфальтены нефтей месторождений Русское (I), и Новопортовское (II), расположенных в пределах Ямало-Ненецкого автономного округа. Данные нефти относятся к нафтенному (I) и ароматическому (II) типу и различаются по содержанию целевых компонентов (0,25% масс. в нефти I и 0,63% масс. в нефти II).

Методика подготовки образцов включает стадии осаждения асфальтенов 40-кратным избытком *n*-гексана, экстракцию полученных осадков *n*-гексаном для удаления соосажденных мальтенов и последующую экстракцию осадков горячим ацетоном для удаления адсорбированных соединений [10, 12].

Для выделения окклюдированных соединений использовали метод мягкого окисления асфальтенов 30% раствором перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте [5, 10, 11]. Метод направлен на химическую деструкцию межкластерных мостиков внутри макромолекул асфальтенов, что позволяет «ослабить» взаимодействия, ответственные за их агрегацию, способствуя тем самым высвобождению механически захваченных соединений.

Окисление осуществляли путем постоянного перемешивания смеси асфальтенов (0,15 г), бензола (50 мл), перекиси водорода (4 мл) и уксусной кислоты (14 мл) в течение 24 ч при комнатной температуре. По окончании реакции остаток уксусной кислоты нейтрализовали водным раствором КОН. Органическую фазу отделяли, осушали сульфатом натрия и разделяли 40 кратным избытком (по объему) *n*-гексана на растворимые и нерастворимые компоненты. Гексанорастворимые компоненты метилировали раствором BF₃/MeOH (12%) по методике, описанной в работе [13].

Состав продуктов метилирования определяли методами ИК-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии (ГХ–МС).

ИК спектры образцов регистрировали на FT-IR спектрометре «Nicolet 5700» в диапазоне 4000–400 см⁻¹ в виде тонкой пленки, полученной из раствора в хлороформе. Обработку ИК спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OMNIC 7.3.

Для оценки различий в условном содержании структурных фрагментов в молекулах окклюдированных соединений использовали отношения оптических плотностей некоторых полос поглощения. Были рассчитаны значения спектральных коэффициентов, отражающих относительное содержание ароматических ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$) и алифатических ($C_2 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$) фрагментов; а также долю фрагментов, содержащих карбонильную ($C_3 = D_{1710}/D_{1465}$) и сульфоксидную ($C_4 = D_{1030}/D_{1465}$) функциональные группы [14].

ГХ–МС анализ выполнен на хроматомасс-спектрометре Thermo Scientific DFS, оснащенный газовым хроматографом Trace GC Ultra. Разделе-

ние соединений проводили на кварцевой капиллярной колонке ($l = 30$ м, $d = 0,25$ мм, газ носитель – гелий) с неподвижной DB-5MS фазой толщиной 0,25 мкм в режиме программированного подъема температуры от 800 (изотерма в течение 3 мин) до 300 °С со скоростью 4 °С/мин и выдержкой при этой температуре 30 мин. Масс-спектры получали при ионизирующем напряжении 70 эВ и температуре источника 250 °С. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс от 50 до 500 а.е.м. Обработку масс-спектральных данных проводили с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий.

Исходные асфальтены (А) и асфальтены после выделения окклюдированных соединений (остаточные, А*) изучали методами рентгенодифракционного фазового анализа (РФА) и структурно-группового анализа (СГА), которые в последнее время широко применяются в практике исследования асфальтеновых веществ на макромолекулярном и молекулярном уровнях [4–9].

РФА исходных и остаточных асфальтенов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Discover D8 фирмы Bruker (CuK α radiation, $\lambda = 1,54184$ нм), оборудованного 2D детектором. Дифракционные картины ($2\theta = 5\text{--}80^\circ$) регистрировались при комнатной температуре. На основе полученных дифрактограмм с использованием пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2 были рассчитаны следующие параметры макроструктуры изученных веществ: d_m – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке; d_t – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; N_a – среднее число ароматических колец в слое [13–20].

Спектры ¹H ЯМР снимали на ЯМР–Фурье спектрометре AVANCE AV 400 фирмы Bruker, используя в качестве растворителя CDCl₃, а в качестве стандарта – тетраметилсилан.

Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе C, H, S, N «Vario EL Cube».

Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул А и А* осуществляли по

программе, зарегистрированной в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [16]. В ходе проведенных расчетов определены: m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле; K_o^* , K_a^* и K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке; C^* и C_n^* – общее число углеродных атомов и число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурного блока; $C\alpha^*$ и $C\gamma^*$ – количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика асфальтенов

Согласно данным, приведенным в табл. 1, содержание асфальтенов в нефти II (А-II) в 2,5 раза выше их содержания в нефти I (А-I). При этом исследуемые А практически не различаются по значению средних молекулярных масс (1016 и 1017 а.е.м. для А-I и А-II) и по величине атомного отношения H/C (0,92 и 1,03 для А-I и А-II), но заметно различаются по содержанию гетероатомов. А нефти I характеризуются повышенным содержанием азота

(1,18 % масс. против 0,83 % масс.) и серы (1,33 % масс. против 0,86 % масс.), а асфальтены нефти II – повышенным содержанием кислорода (4,00 % масс. против 7,53 % масс.).

Исследование А методом РФА позволило получить информацию о размерах кристаллоподобных пачечных образований в их макромолекулярной структуре. Из сравнения полученных результатов следует, что кристаллиты в структуре макромолекул А-I мельче, чем кристаллиты в структуре макромолекул А-II за счет меньшей толщины ($L_c = 16,44$ против $18,00 \text{ \AA}$), меньшего среднего диаметра ($L_a = 13,96$ против $33,77 \text{ \AA}$) и меньшего количества ароматических слоев ($M = 5,57$ против $5,97$) в их пачечном ядре. Значительное отличие наблюдается и в количестве ароматических колец в одном слое. Так один слой кристаллитов макромолекул А-I содержит пять ароматических колец ($N_a = 5,23$), а один слой кристаллитов макромолекул А-II от двенадцати до тринадцати ($N_a = 12,66$). По расстоянию между ароматическими слоями ($d_m = 3,60$ и $3,62 \text{ \AA}$) и насыщенными фрагментами, окаймляющими полиароматические ядра ($d_f = 5,13$ и $5,05 \text{ \AA}$), кристаллиты макромолекул А-I и А-II практически не различаются.

Таблица 1

Характеристика асфальтенов нефтей нафтеного и ароматического типов
Table 1. Characteristics of asphaltenes of naphthenic and aromatic types of oils

Параметры		Образец			
		А-I	А-II	А*-I	А*-II
Средняя молекулярная масса		1016	1017	696	537
Элементный состав, масс. %	C	86,87	83,6	60,67	79,45
	H	6,64	7,18	4,30	6,25
	N	1,18	0,83	0,7	0,84
	S	1,33	0,86	2,18	0,13
	O	4,00	7,53	32,15	13,33
Число атомов в усредненной молекуле	C	73,55	70,85	35,19	35,55
	C_a	31,35	30,55	17,68	13,83
	C_n	39,57	37,05	11,25	20,08
	C_p	2,62	3,26	6,26	1,65
	$C\alpha$	12,23	10,39	6,30	5,96
	$C\gamma$	2,62	3,26	1,00	1,65
Число структурных блоков в усредненной молекуле	m_a	2,47	2,40	1,86	1,55
Параметры средних структурных блоков	K_o^*	10,05	7,88	6,95	7,49
	K_a^*	2,98	3,00	2,49	2,08
	K_n^*	7,07	4,88	4,45	4,40
	C^*	29,82	29,53	23,59	22,99
	C_n^*	1,06	1,36	0,54	1,07
	$C\alpha^*$	4,96	4,33	3,39	3,85
	$C\gamma^*$	1,06	1,36	0,54	1,07
	N^*	0,35	0,25	0,19	0,21
	S^*	0,17	0,11	0,26	0,17
	O^*	1,03	1,99	7,53	2,89

По данным СГА, основанного на использовании измеренных показателей элементного состава, средних молекулярных масс и результатов ^1H ЯМР спектроскопии, макромолекулы исследуемых А характеризуются сходными значениями средних структурных параметров (табл. 1). Так усредненные молекулы А обеих нефтей имеют близкие общие размеры (C) за счет одинакового вклада в их структуру атомов углерода в ароматические (C_a) и нафтеновые (C_n) фрагменты. Существенным отличием усредненной молекулы А-II является более высокое содержание атомов углерода в алкильных заместителях (C_n). Их количество почти в 1,2 раза больше, чем количество таких атомов в структуре усредненной молекулы А-I. Асфальтеновые компоненты нефтей обоих типов состоят преимущественно из двухблочных молекул ($m_a = 2,47$ и $2,40$), которые различаются по общей цикличности (K_o^*). Суммарное содержание колец в структурном блоке усредненной молекулы асфальтенов нафтеновой нефти выше (10,05 против 7,88) за счет большего содержания нафтенных колец ($K_n^*, 7,07$ против 4,88). По количеству ароматических колец (K_a^*) и числу парафиновых атомов углерода (C_n^*) структурные блоки усредненных молекул асфальтенов нафтеновой и ароматической нефти практически не различаются.

Характеристика соединений, окклюдируемых асфальтенами нефтей нафтенного и ароматического типов

Согласно результатам окислительной деструкции, в составе А нафтенной нефти содержание окклюдированных соединений в два раза больше, чем содержание окклюдированных соединений в составе А нефти ароматического типа (5,77 % масс. против 3,85 % масс.).

Из анализа ИК спектров, представленных на рис. 1, следует, что в структуре соединений, окклюдированных А нефтей обоих типов, присутствуют алифатические, ароматические и кислородсодержащие фрагменты.

На присутствие алифатических фрагментов указывают полосы валентных ($2923, 2850, \text{см}^{-1}$) и деформационных ($1459, 1375 \text{ см}^{-1}$) колебаний С-Н связей в CH_2 - и CH_3 -группах, на присутствие ароматических фрагментов – полосы поглощения, характеризующие деформационные колебания $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце (1603 см^{-1}), и полосы «ароматического триплета» ($878, 816, 719 \text{ см}^{-1}$). Кислородсодержащие фрагменты представлены фенолами (3500 и 1270 см^{-1}), сложными эфирами карбоновых кислот (1732 см^{-1}) и сульфоксидами (1030 см^{-1}).

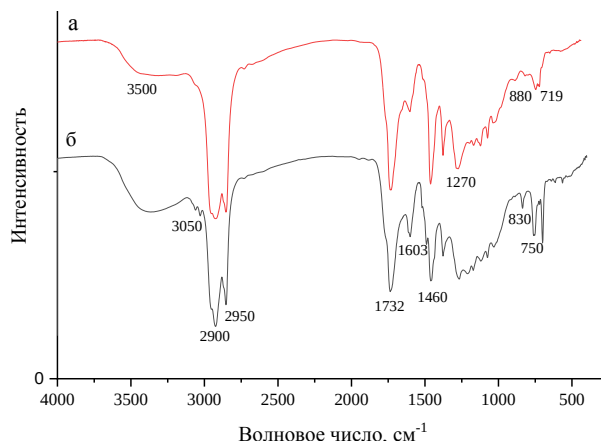


Рис. 1. ИК спектры соединений, окклюдированных А нафтенной (а) и ароматической нефти (б)

Fig. 1. IR spectra of compounds occluded by naphthenic (a) and aromatic oil (b)

Сопоставительный анализ данных, приведенных в табл. 2, позволил оценить различия в относительном содержании структурных фрагментов в изученных образцах.

Таблица 2

Характеристика соединений, окклюдированных А нафтенной и ароматической нефти, по данным ИК-Фурье спектроскопии

Table 2. Characterization of compounds occluded in naphthenic and aromatic oils, according to FT-IR spectroscopy data

Образец	Спектральные показатели			
	C_1	C_2	C_3	C_4
Соединения, окклюдированные А-I	1,88	1,89	1,16	0,60
Соединения, окклюдированные А-II	1,69	2,61	1,11	0,97
* $C_1 = D1600/D720$; $C_2 = D720+D1380/D1600$; $C_3 = D1710/D1465$; $C_4 = D1030/D1465$				

Из сравнения значений спектральных коэффициентов следует, что соединения, окклюдированные А-I, характеризуются более высоким условным содержанием ароматических структур (C_1), а соединения, окклюдированные А-II – более высоким условным содержанием алифатических фрагментов (C_2) и фрагментов, содержащих сульфоксидную группу (C_4). По условному содержанию кислородсодержащих фрагментов (C_3) соединения, окклюдированные А нефтей I и II, различаются незначительно.

По данным ГХ-МС анализа в составе продуктов окисления асфальтенов обеих нефтей присутствуют насыщенные углеводороды (УВ) и гетероорганические соединения.

Идентифицированные УВ представлены *n*-алканами, изопреноидными алканами (пристаном и фитаном), гопанами и стеранами. Сравнение соответствующих масс-хроматограмм позволило выявить сходства и различия в составе одноименных соединений, окклюдированных А-I и А-II. На рис. 2а видно, что *n*-алканы, окклюдированные асфальтенами нефтей обоих типов, характеризуются мономодальным молекулярно-массовым распределением. В случае нефти нафтового типа от C₁₇ до C₃₁ с максимумом на C₂₂, в случае нефти ароматического типа от C₁₆ до C₃₂ с максимумом на C₂₅ (рис. 2б).

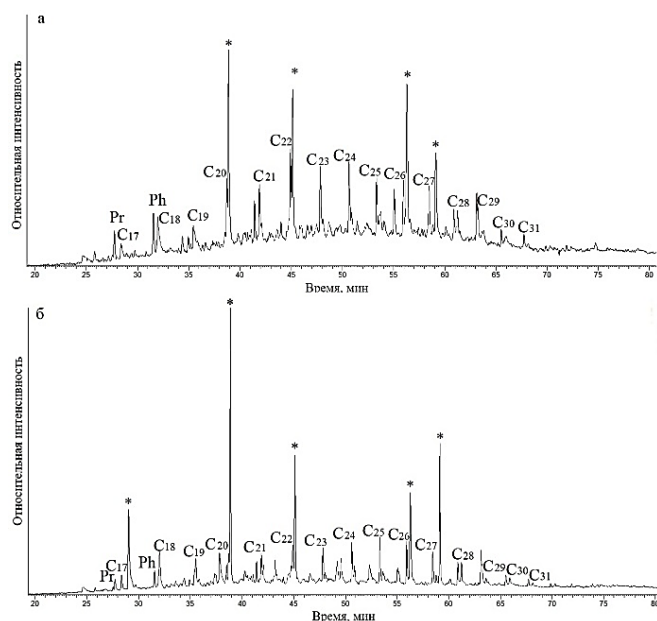


Рис. 2. Масс-хроматограммы *n*-алканов (m/z 71), окклюдированных А нафтовой (а) и ароматической нефти (б)
Fig. 2. Mass chromatograms of *n*-alkanes (m/z 71) occluded by naphthenic (a) and aromatic oil (б)

Присутствие в составе окклюдированных УВ пристана и фитана свидетельствует, что окклюзия асфальтенами нефтей обоих типов происходила в восстановительных условиях осадконакопления [2]. На это указывают меньшие единицы значения параметра Pr/Ph. Для соединений, окклюдированных А-I, величина соотношения Pr/Ph равна 0,72, для соединений, окклюдированных А-II – 0,91. [2]. Полициклические нафтены, идентифицированные в составе УВ, окклюдированных А нефтей обоих типов, также имеют сходный состав. Гопаны представлены гомологическим рядом от C₂₇ до C₃₃, стераны – холестанами (C₂₇), метилхолестанами (C₂₈) и этилхолестанами (C₂₉).

Более низкое значение отношения Ts/Tm для гопанов, захваченных А-I (0,56), по сравнению

с А-II (1,78), может свидетельствовать о том, что окклюзия насыщенных УВ в случае асфальтенов нафтовой нефти происходила на более ранних стадиях накопления исходного ОВ [14]. Данный вывод подтверждает и значение коэффициента, характеризующего степень термической зрелости окклюдированных соединений, рассчитанного по стеранам состава C₂₉($\alpha\beta\beta$ 20S+ $\alpha\beta\beta$ 20R)/ $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉20R. Более низкое значение коэффициента созревания для соединений, окклюдированных А-I (2,52 против 4,20), указывает на то, что окклюзия УВ в структуру асфальтенов русской нефти произошла на более ранних стадиях преобразования ОВ [15-17].

В составе гетероорганических соединений, окклюдированных А нефти нафтового и ароматического типов, идентифицированы *n*-алкановые кислоты в форме метиловых эфиров. В обоих случаях А-I они представлены гомологическим рядом от C₁₅ до C₂₇, с максимальным содержанием гомологов C₁₇ и C₁₉.

Характеристика остаточных асфальтенов

Процесс удаления окклюдированных соединений сопровождается изменением состава и структуры асфальтеновых компонентов. Из анализа данных, приведенных в табл. 1, следует, что в результате реакции окисления снижается молекулярная масса асфальтенов (для А-I с 1016 до 696 а.е.м., для А-II с 1017 до 537 а.е.м.) и меняется характер распределения гетероатомов. Для А обеих нефтей наблюдается снижения содержание атомов серы (с 1,33 до 0,86 % масс. для А-I и с 0,86 до 0,13 % масс. для А-II) и значительный рост содержания кислорода (для А-I с 4,00 до 32,15 % масс., для А-II с 7,53. до 13,33 % масс.). Содержание атомов азота изменяется незначительно.

Удаление захваченных соединений приводит к изменению размеров кристаллоподобных пачечных образований в макромолекулярной структуре исследуемых асфальтенов. В обоих случаях наблюдается снижение размеров ароматической пачки (L_с, с 16,44 до 12,62 для А-I и с 18,00 до 17,26 Å для А-II) и числа ароматических слоев в ней (М, с 5,57 до 4,37 для А-I и с 5,97 до 5,65 для А-II). Диаметр ароматического слоя (L_а) и среднее число ароматических колец (N_а) в одном слое для А-I возрастает и составляет 33,99 и 12,74, а для А-II снижается и составляет 32,63 и 12,24, соответственно. Межслоевое расстояние в пачках (d_м) изменяется незначительно (до 3,74 для А-I и до 3,72 для А-II). Совокупность параметров, характеризующих макромолекулярную структуру остаточных асфальтенов, свидетельствует, что удаление окклюдированных соединений приводит к более ком-

пактной структуре кристаллоподобной пачки, которая, вероятнее всего, обусловлена преимущественно π - π взаимодействиями (стекинг-взаимодействия) между ароматическими ядрами.

Результаты СГА свидетельствуют, что усредненные молекулы остаточных асфальтенов мельче, чем усредненные молекулы соответствующих исходных образцов (табл. 1). Уменьшение общих размеров усредненных молекул связано со снижением в их составе количества структурных блоков (m_a), которые становятся более компактными за счет снижения количества нафтеновых (K_n^*) и ароматических колец (K_a^*) в нафтоароматической системе и числа атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_n). Из распределения гетероатомов следует, что структурные блоки усредненных молекул А* характеризуются более низким содержанием азота и серы, чем средние структурные блоки соответствующих исходных образцов. Что касается атомов кислорода, то его содержание в среднем структурном блоке А*-I много выше, а в среднем структурном блоке А*-II заметно ниже, чем в средних структурных блоках А-I и А-II.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием окислительной системы перекись водорода – уксусная кислота проведено сравнительное изучение состава соединений, окклюдированных асфальтенами нафтеновой нефти Русского месторождения и ароматической нефти Новопортовского месторождения. Методами РФА и СГА охарактеризованы асфальтены нефтей обоих типов до и после выделения окклюдированных соединений.

Показано, что:

- содержание окклюдированных соединений в макроструктуре асфальтенов нафтеновой нефти выше, чем в макроструктуре асфальтеновых компонентов ароматической нефти;

- в составе соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей обоих типов, присутствуют алифатические, ароматические и кислородсодержащие фрагменты. Соединения, окклюдированные асфальтенами нафтеновой нефти, характеризуются повышенным содержанием ароматических структур, соединения, окклюдированные асфальтенами ароматической нефти – повышенным содержанием алифатических фрагментов и фрагментов, содержащих сульфоксидную группу;

- в составе соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей обоих типов, идентифицированы близкие по составу алканы нормального и

разветвленного строения, терпаны, стераны и n -алкановые кислоты в форме метиловых эфиров;

- окклюзия асфальтенами нефтей обоих типов происходила в восстановительных условиях осадконакопления. При этом окклюзия углеводородов в структуру асфальтенов нафтеновой нефти происходила на более ранних стадиях преобразования органического вещества;

- высвобождение окклюдированных соединений приводит к изменению состава и структуры исследуемых асфальтенов: снижается их молекулярная масса, меняется характер распределения гетероатомов, мельче становятся кристаллоподобные пачечные образования в макроструктуре асфальтенов и уменьшаются общие размеры усредненных молекул асфальтеновых компонентов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6.).

Авторы выражают благодарность В. Д. Огородникову, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН, за подготовку образцов для анализа методом ЯМР; П. Б. Кадычагову, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН, за регистрацию спектров ГХ/МС. Авторы также благодарят Г. А. Томсон, ведущего инженера лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН, за определение элементного состава образцов.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (приборы: FT-IR спектрометр «Nicolet 5700»; ЯМР–Фурье AVANCE AV 400, Bruker).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemical Sciences of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR 121031200185-6).

The authors express their gratitude to V. D. Ogorodnikov, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, IPC SB RAS, for preparing samples for NMR analysis; P. B. Kadychagov, PhD in Chemistry, Senior Re

searcher, Laboratory of Natural Transformations of Oil, IPC SB RAS, for recording the GC/MS spectra. The authors also thank G. A. Thomson, Leading Engineer, Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, IPC SB RAS, for determining the elemental composition of the samples.

The studies were carried out using the equipment of the Shared Use Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (devices: FT-IR spectrometer "Nicolet 5700"; NMR-Fourier AVANCE AV 400, Bruker).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method. *Petrol. Sci. Technol.* 2004. V. 22. P. 631–645. DOI: 10.1081/LFT-120034205.
2. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 9. P. 7971–7982. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00285.
3. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochem.* 2016. V. 91. P. 3–15. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.11.005.
4. Cheng B., Zhao Ji., Jang Ch., Tian Y., Liao Z. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: A Review. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 9. P. 8823–8832. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00454.
5. Ganeeva Y.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field. *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 3. P. 2493–2505. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03022.
6. Pan Y., Liao Y., Zheng Y. Effect of biodegradation on the molecular composition and structure of asphaltenes: Clues from quantitative Py–GC and THM–GC. *Org. Geochem.* 2015. V. 86. P. 32–44. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.06.002.
7. Чешкова Т.В., Остапенко Д.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав соединений, окклюдированных асфальтенами нефтей различной химической природы. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. 2024. Т. 17. № 4. С. 539–545. DOI: 10.15372/CSD2024545.
8. Остапенко Д.В., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав соединений, окклюдированных асфальтенами тяжелых нефтей. *ХИУР*. 2024. Т. 32. Вып. 2. С. 174–180. DOI: 10.15372/KhUR2024545.
9. Kashirtsev V.A. Hydrocarbons occluded by asphaltenes. *Russ. Geol. Geophys.* 2018. V. 59. N 8. P. 975–982. DOI: 10.1016/j.rgg.2018.07.017.
10. Zhao J., Liao Z.W., Zhang L.H., Creux P., Yang C.P., Chrostowska A., Zhang H.Z., Graciaa A. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Appl. Geochem.* 2010. V. 25. N 9. P. 1330–1338. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.06.003.
11. Borisov D.N., Foss L.E., Shabalin K.V., Musin L.I., Musin R.Z. Oxidative cleavage of asphaltenes under mild conditions. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2019. V. 55. N 5. P. 552–556. DOI: 10.1007/s10553-019-01065-x.
12. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Огородников В.Д., Перевезенцев С.А. Особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов битуминозных нефтей. *Химия твердого топлива*. 2023. Вып. 2–3. С. 35–40. DOI: 10.31857/S0023117723020081.

REFERENCES

1. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method. *Petrol. Sci. Technol.* 2004. V. 22. P. 631–645. DOI: 10.1081/LFT-120034205.
2. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 9. P. 7971–7982. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00285.
3. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochem.* 2016. V. 91. P. 3–15. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.11.005.
4. Cheng B., Zhao Ji., Jang Ch., Tian Y., Liao Z. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: A Review. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 9. P. 8823–8832. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00454.
5. Ganeeva Y.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field. *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 3. P. 2493–2505. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03022.
6. Pan Y., Liao Y., Zheng Y. Effect of biodegradation on the molecular composition and structure of asphaltenes: Clues from quantitative Py–GC and THM–GC. *Org. Geochem.* 2015. V. 86. P. 32–44. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.06.002.
7. Cheshkova T.V., Ostapenko D.V., Sagachenko T.A., Min R.S. The composition of compounds occluded by asphaltenes of oils of various chemical nature. *Zhurn. Sib. Feder. Un-ta. Khim.* 2024. V. 17. N 4. P. 539–545 (in Russian). DOI: 10.15372/CSD2024545.
8. Ostapenko D.V., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. The composition of compounds occluded by asphaltenes of heavy oils. *KhIUR*. 2024. V. 2. P. 174–180 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR2024545.
9. Kashirtsev V.A. Hydrocarbons occluded by asphaltenes. *Russ. Geol. Geophys.* 2018. V. 59. N 8. P. 975–982. DOI: 10.1016/j.rgg.2018.07.017.
10. Zhao J., Liao Z.W., Zhang L.H., Creux P., Yang C.P., Chrostowska A., Zhang H.Z., Graciaa A. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Appl. Geochem.* 2010. V. 25. N 9. P. 1330–1338. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.06.003.
11. Borisov D.N., Foss L.E., Shabalin K.V., Musin L.I., Musin R.Z. Oxidative cleavage of asphaltenes under mild conditions. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2019. V. 55. N 5. P. 552–556. DOI: 10.1007/s10553-019-01065-x.
12. Kovalenko E.Y., Sagachenko T.A., Min R.S., Ogorodnikov V.D., Perevezentsev S.A. Peculiarities of composition and structure of asphaltene components of bituminous oils. *Khim. Tverd. Topliva*. 2023. V. 2–3. P. 35–40 (in Russian). DOI: 10.31857/S0023117723020081.

13. **Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strauaz O.P.** Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy*. 1999. V. 13. N 1. P. 248-265. DOI: 10.1021/EF980235K.
14. **Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Morozov V.I., Eskin A.A.** Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 1. P. 24-33. DOI: 10.1134/S0965544119010080.
15. **Tian Y.K., Zhao J., Yang C.P., Liao Z.W., Zhang L.H., Zhang H.Z.** Multiple – sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China-Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltene. *J. Asian Earth Sci.* 2012. V. 54-55. P. 174-181. DOI: 10.1016/j.jseas.2012.04.010.
16. **Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.** Distribution Features of Biomarker Hydrocarbons in Asphaltene Thermolysis Products of Different Fractional Compositions (Using as an Example Oils from Carbonate Deposits of Tatarstan Oilfields). *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 22-31. DOI: 10.1134/S0965544115010053.
17. **Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю.** Биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Сообщение 1. Асфальтены. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 110-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.12t.
18. **Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю.** Биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Сообщение 2. Смоли. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 119-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.13t.
19. **Acevedo S., Castillo J.** Asphaltenes: Aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures. *ACS Omega*. 2023. N 8. P. 4453–4471. DOI: 10.1021/acsomega.2c06362.
20. **Миллер В.К., Иванова Л.В., Мансур Г., Уэртас Будилова С.К., Кошелев В.Н., Примерова О.В.** Структурные особенности смол и асфальтенов нефтей месторождений Удмуртии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 113–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
13. **Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strauaz O.P.** Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy*. 1999. V. 13. N 1. P. 248-265. DOI: 10.1021/EF980235K.
14. **Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Morozov V.I., Eskin A.A.** Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 1. P. 24-33. DOI: 10.1134/S0965544119010080.
15. **Tian Y.K., Zhao J., Yang C.P., Liao Z.W., Zhang L.H., Zhang H.Z.** Multiple – sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China-Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltene. *J. Asian Earth Sci.* 2012. V. 54-55. P. 174-181. DOI: 10.1016/j.jseas.2012.04.010.
16. **Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.** Distribution Features of Biomarker Hydrocarbons in Asphaltene Thermolysis Products of Different Fractional Compositions (Using as an Example Oils from Carbonate Deposits of Tatarstan Oilfields). *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 22-31. DOI: 10.1134/S0965544115010053.
17. **Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S., Kovalenko E.Y.** Biogenic oxidation of tar-asphaltene components of heavy oil. Message 1. Asphaltenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 110-118 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.12t.
18. **Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S., Kovalenko E.Y.** Biogenic oxidation of tar-asphaltene components of heavy oil. Message 2. Resins. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 119-125 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.13t.
19. **Acevedo S., Castillo J.** Asphaltenes: Aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures. *ACS Omega*. 2023. N 8. P. 4453–4471. DOI: 10.1021/acsomega.2c06362.
20. **Miller V.K., Ivanova L.V., Mansur G., Uertas Budilova S.K., Koshelev V.N., Primerova O.V.** The structural features of resins and asphaltene of crude oils from Udmurtia oilfields. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 113–118 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.

Поступила в редакцию 02.12.2024

Принята к опубликованию 24.01.2025

Received 02.12.2024

Accepted 24.01.2025