

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ И СОСТАВЕ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ В НЕФТЯХ ПАЛЕОЗОЯ И ЮРЫ ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Т.А. Сагаченко, Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Р.С. Мин

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

Обобщены экспериментальные данные по распределению и составу сернистых и азотистых соединений в нефтях палеозоя и юры юго-востока Западной Сибири. Показано, что во всех нефтях основными представителями гетероорганических соединений являются бензо-, дибензо-, нафтобензотиофены, хинолины и бензохинолины, тиофено- и бензотиофенохинолины, бензо- и дибензохинолоны. Установлена зависимость распределения этих соединений от условий формирования природных углеводородных систем и степени их катагенной преобразованности.

*Нефть, сернистые и азотистые соединения, содержание, состав.*

## REGULARITIES OF DISTRIBUTION AND COMPOSITION OF HETEROATOMIC COMPONENTS IN PALEOZOIC AND JURASSIC OILS OF SOUTHEASTERN WEST SIBERIA

T.A. Sagachenko, N.N. Gerasimova, E.Yu. Kovalenko, V.P. Sergun, and R.S. Min

Experimental data on the distribution and composition of sulfur and nitrogen compounds in oils of Paleozoic and Jurassic deposits of southeastern West Siberia have been summarized. Benzo-, dibenzo-, and naphthobenzothiophene, quinolines and benzoquinolines, thiopheno- and benzothiophenoquinolines, and benzo- and dibenzoquinolines are shown to be the main heteroorganic compounds in all the oils. It has been established that the distribution of these compounds depends on the formation conditions of natural hydrocarbon systems and on the degree of their catagenesis.

*Oil, sulfur and nitrogen compounds, content, composition*

### ВВЕДЕНИЕ

Накопление информации о закономерностях распространения и особенностях состава отдельных классов соединений в нефтях, различающихся геолого-геохимическими условиями залегания, имеет существенное значение для решения вопросов, связанных с их происхождением и превращением в условиях осадочной толщи, оценкой нефтегазоносности отдельных участков территории и прогноза качества углеводородных флюидов на поисковых площадях. В геохимических исследованиях для характеристики типа исходного органического вещества (ОВ), условий его накопления и степени термической преобразованности широко применяют данные о составе и распределении легких углеводородов  $C_5$ — $C_8$ , нормальных и изопреноидных алканов, углеводородов-биомаркеров (стераны, гопаны, моно- и триароматические стераны), моно- и полициклических ароматических углеводородов (бензолы, нафталины, антрацены, хризены, перилены) и др., а также соотношения между группами углеводородов [Петров, 1984; Конторович и др., 1991, 1998а, 2013; Peters et al., 2005]. Использование в этих целях данных о гетероорганических соединениях очень ограничено. Применение находят главным образом результаты структурно-группового состава высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей [Головко и др., 2010, 2012], количественного содержания в них микроэлементов [Конторович, Колганова, 1966; Пунанова, 1974; Виноградова и др., 2002], металлопорфириновых комплексов [Серебренникова, 1988], бензотиофена, дибензотиофена, карбазола и бензокарбазола и их алкилгомологов [Ho et al., 1974; Schou, Myhr, 1988; Bakel, Philp, 1990; Radke, Willsch, 1994; Чахмахчев и др., 1995; Chakhmakhchev et al., 1997; Clegg et al., 1998; Виноградова и др., 2001; Конторович и др., 2004; Чахмахчев, Карцев, 2005]. Это связано с отсутствием комплексной информации об особенностях группового и молекулярного состава и закономерностях распределения гетероатомных соединений в нефтях различных стратиграфических комплексов.

Целью работы является обобщение полученных авторами экспериментальных данных о распределении и составе азот- и серосодержащих компонентов в нефтях из юрских и палеозойских отложений юго-востока Западной Сибири, которые считаются наиболее перспективными объектами для поиска месторождений нефти и газа в регионе. Исследование состава нефтей различного генезиса из отложе-

ний различного возраста на территории одного региона делает более достоверным моделирование общей картины формирования нефтяных скоплений и позволяет прогнозировать состав нефтей еще неразведанных месторождений.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования явились нефти из отложений юры и палеозоя, отличающиеся глубиной залегания, условиями накопления исходного органического вещества ( $Pr/Ph$ ) и степенью катагенного преобразования ( $K_i$ ). Площади, с которых отобраны образцы, расположены в пределах положительных (Демьянский, Каймысовский и Нижневартовский своды, Пудинский и Средневазюганский мегавалы) и отрицательных (Нюрольская и Усть-Тымская впадины) геологических структур (табл. 1).

### МЕТОДИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

Для накопления экспериментальных данных использованы методы определения общего содержания серы ( $S_{\text{общ.}}$ ) и азота ( $N_{\text{общ.}}$ ), функционального состава гетероатомных компонентов, выделения и фракционирования сернистых (СС) и азотистых (АС) соединений из деасфальтизированных образцов нефтей, масс- и хромато-масс-спектрометрии для характеристики состава выделенных СС и АС [Герасимова и др., 1987, 2005; Кузьменко, Мин, 1999; Сергун, Мин, 2012].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Распределение гетероорганических соединений в нефтях юрско-палеозойских отложений.

Как следует из данных табл. 1, содержание  $S_{\text{общ.}}$  в изученных нефтях изменяется в пределах 0.03—2.16,  $N_{\text{общ.}}$  — от 0.09 до 0.16 мас. %. По данным функционального анализа, СС представлены главным образом тиофенами и сульфидами. Меркаптаны практически отсутствуют, дисульфиды не установлены. В составе азотсодержащих компонентов присутствуют основные и нейтральные вещества. На долю основных приходится от 13 до 28 отн. %.

Распространение гетероатомных соединений в изученных образцах подчиняется ранее установленным тенденциям [Герасимова и др., 2003]. Самым высоким средним содержанием  $S_{\text{общ.}}$  характеризуются нефти средней юры (0.80 мас. %), самым низким — нижнеюрские нефти (0.47 мас. %). Палеозойские нефти по среднему содержанию  $S_{\text{общ.}}$  близки к верхнеюрским (0.53 и 0.55 мас. %). Доля сульфидов

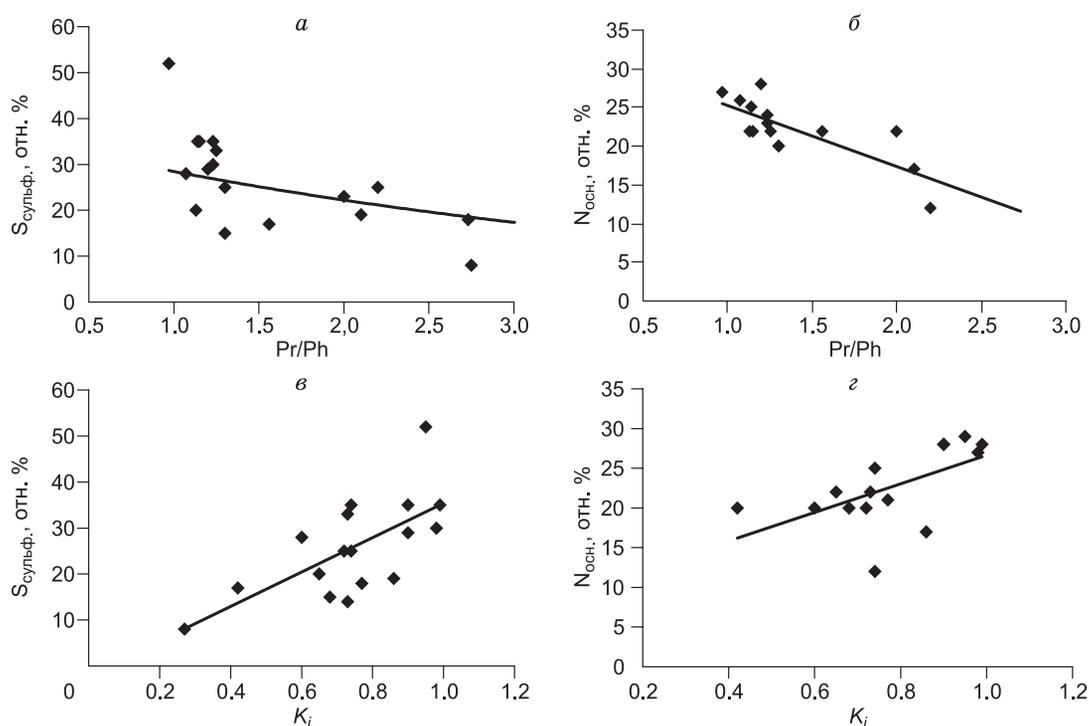


Рис. 1. Зависимость доли сульфидной серы и основного азота от величины отношения  $Pr/Ph$  (а, б) и от степени катагенного преобразования нефтей ( $K_i$ ) (в, г) соответственно.

Таблица 1.

## Характеристика исследованных образцов нефтей

№	Месторождение, номер скважины	Тектоническая зона	Интервал отбора, м	Pt/Ph	$K_i$	Содержание						
						мас. %					отн. %	
						$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{сульф.}}$	$S_{\text{T}}$	$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$S_{\text{сульф.}}$	$N_{\text{осн.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>J<sub>3</sub></b>												
1	Никольское, P-1	Усть-Тымская впадина	2380—2400	2.73	0.77	0.20	0.036	0.162	0.12	0.025	18	21
2	Линейное, 5		2517—2531	2.20	0.74	0.20	0.050	0.150	0.09	0.011	25	12
3	Тунгольское, P-1		2603—2610	2.10	0.86	0.22	0.042	0.178	0.10	0.017	19	17
4	Западно-Останинское, 447	Нюрольская впадина	2488—2575	1.25	0.73	0.42	0.140	0.280	0.11	0.024	33	22
5	Герасимовское, 14		2570—2578	1.56	0.42	0.40	0.070	0.330	0.10	0.022	17	22
6	Чворовое, 1		2765—2772	1.15	0.99	0.68	0.240	0.440	0.15	0.033	35	22
7	Карайское, 3		2784—2790	1.14	0.74	1.14	0.400	0.740	0.16	0.040	35	25
8	Налимье, 1		2875—2887	1.13	0.65	0.50	0.100	0.400	0.16	0.035	20	22
9	Лонтыньяхское, 63	Каймысовский свод	2476—2483	1.23	0.98	0.64	0.190	0.450	0.14	0.035	30	24
10	Катыльгинское, 93		2482—2487	1.20	0.90	0.59	0.170	0.420	0.14	0.040	29	28
11	Первомайское, 289		2544—2560	1.23	0.90	0.94	0.330	0.610	0.14	0.032	35	23
12	Нижнепервомайское, 1		2556—2559	0.97	0.95	2.16	1.120	1.040	0.15	0.040	52	27
13	Столбовое, 91		2595—2596	1.30	0.72	0.53	0.130	0.400	0.13	0.025	25	20
14	Моисеевское, 6		2641—2650	1.07	0.60	0.60	0.170	0.430	0.16	0.042	28	26
15	Лугинецкое, 188	Пудинский мегавал	2364—2392	1.30	0.68	0.41	0.060	0.350	0.10	0.020	15	20
16	Рыбальное, 406		2420—2425	2.00	—	0.23	0.054	0.190	0.13	0.029	23	22
17	Останинское, 418		2484—2488	—	—	0.28	0.016	0.026	0.13	0.028	36	21
18	Мыльджинское, 42	Среднеасяганский мегавал	2415—2422	2.75	0.27	0.22	0.017	0.203	—	—	8	—
19	Южно-Мыльджинское, 28		2428—2436	5.40	0.73	0.05	0.007	0.043	—	—	14	—
Среднее значение						0.55	0.176	0.360	0.13	0.029	26	22
<b>J<sub>2</sub></b>												
20	Западно-Останинское, 444	Нюрольская впадина	2764—2774	1.20	—	0.34	0.060	0.280	0.09	0.014	18	16
21	Западно-Останинское, 444		2800—2814	1.10	0.84	0.41	0.090	0.320	0.10	0.018	22	18
22	Кулгинское, 141		2744—2746	1.66	0.13	0.60	0.065	0.535	0.07	0.011	11	16
23	Герасимовское, 10		2742—2750	1.59	0.39	0.88	0.200	0.680	0.10	0.023	23	23
24	Нижнетабаганское, 18		2712—2727	1.14	0.33	1.31	0.270	1.040	0.14	0.030	21	21
25	Герасимовская, 1		2737—2748	1.00	—	0.88	0.190	0.680	0.10	0.024	22	24
26	Герасимовская, 12		2770—2780	1.30	—	0.85	0.320	0.530	0.10	0.023	38	23
27	Широтное, 53		2908—2920	2.70	—	0.30	0.140	0.160	0.10	0.016	22	16
28	Новоютымское, 41	Каймысовский свод	2681—2695	1.00	—	1.56	0.410	1.150	0.14	0.032	26	23
29	Пихтовое, 200	Демьянский свод	2906—2927	1.20	—	0.82	0.300	0.500	0.15	0.034	37	23
Среднее значение						0.80	0.205	0.59	0.11	0.023	24	20
<b>J<sub>1</sub></b>												
30	Урманское, 4	Нюрольская впадина	3236—3240	1.34	0.31	0.34	0.066	0.274	0.12	0.023	20	19
31	Широтное, 53		3033—3052	1.48	0.39	0.36	0.094	0.266	0.12	0.020	26	17
32	Западно-Останинское, 444		2856—2862	1.10	0.84	0.81	0.210	0.600	0.10	0.019	26	19
33	Герасимовское, 10		2828—2857	1.30	—	0.69	0.240	0.450	0.09	0.016	35	18
34	Приколтогорское, 2	Нижневартовский свод	3280—3292	4.2	—	0.13	0.010	0.120	0.06	0.011	9	18
Среднее значение						0.47	0.124	0.342	0.10	0.018	23	18

№	Месторождение, номер скважины	Тектоническая зона	Интервал отбора, м	Pr/Ph	$K_i$	Содержание						
						мас. %					отн. %	
						$S_{\text{общ.}}$	$S_{\text{сульф.}}$	$S_{\text{T}}$	$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$S_{\text{сульф.}}$	$N_{\text{осн.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>PZ</b>												
35	Чкаловское, 1	Усть-Тымская впадина	2937—2951	4.60	0.18	0.03	0.003	0.027	—	—	10	—
36	Останинское, 418	Нюрольская впадина	2802—2851	—	—	—	—	—	0.15	0.030	—	20
37	Герасимовское, 12		2847—2861	—	—	0.75	—	—	0.15	0.030	—	20
38	Калиновое, 10		3120—3140	1.20	0.39	0.62	0.055	0.565	0.09	0.012	9	13
39	Арчинское, 41		3108—3122	1.10	0.17	0.63	0.063	0.567	0.12	0.023	10	19
40	Широтное, 51		3065—3076	1.48	0.39	0.67	0.025	0.645	0.12	0.025	4	20
41	Северо-Калиновое, 25		3031—3044	1.13	0.35	0.87	0.084	0.786	0.12	0.023	10	19
42	Нижнетабаганское, 4		3080—3090	1.40	—	0.16	0.018	0.140	0.07	0.009	11	13
Среднее значение						0.53	0.040	0.450	0.10	0.017	7	18

Примечание. Номер, присвоенный образцу нефти, сохранен далее по тексту и в рисунках. Pr/Ph — отношение пристан/фитан;  $K_i = (i-C_{19} + i-C_{20}) / (i-C_{17} + i-C_{18})$  — изопреноидный коэффициент;  $S_{\text{общ.}}$ ,  $S_{\text{сульф.}}$  и  $S_{\text{T}}$  — общая, сульфидная и тиофеновая сера соответственно,  $N_{\text{общ.}}$  и  $N_{\text{осн.}}$  — общий и основной азот.

( $S_{\text{сульф.}}$ ) в составе СС нефтей юрско-палеозойского комплекса снижается в среднем вниз по разрезу (с 26 до 9 отн. %). Содержание общего и основного азота ( $N_{\text{осн.}}$ ) в исследуемых нефтях меняется менее заметно. Так, среднее содержание  $N_{\text{общ.}}$  и  $N_{\text{осн.}}$  в нефтях из отложений верхней юры составляет 0.130 и 0.029, из отложений средней юры — 0.110 и 0.023, из нижнеюрских и палеозойских отложений — 0.100 и 0.018 и 0.100 и 0.017 мас. % соответственно. Более существенно снижение доли оснований в составе АС нефтей вниз по разрезу (в среднем с 22 до 18 отн. %).

Отсутствие связи между распространением гетероатомных соединений в нефтях и возрастом вмещающих отложений обусловлено влиянием условий седиментогенеза в отдельных стратиграфических комплексах. Осадки верхней юры и палеозоя формировались в основном в морских бассейнах с аквагенным ОВ. Средняя и нижняя юра отличаются полифациальным характером отложений, обусловленным сменой континентального и морского режимов, с вкладом преимущественно террагенного ОВ [Конторович, 1967; Конторович и др., 1971, 19986]. Кроме того, некоторые из исследованных нефтей могут быть не сингенетичны вмещающим отложениям [Конторович и др., 1975]. Так, нефти Южно-Мыльджинского месторождения, залегающие в ловушках верхней юры и мела, могли быть генерированы неморским ОВ нижней и средней юры, а нефти Кулгинского месторождения, залегающие в породах от палеозоя до верхней юры, — ОВ палеозоя [Гончаров и др., 2003].

Таблица 2. Распределение сульфидов и азотсодержащих оснований в продуктах выделения из нефтей юрско-палеозойских отложений

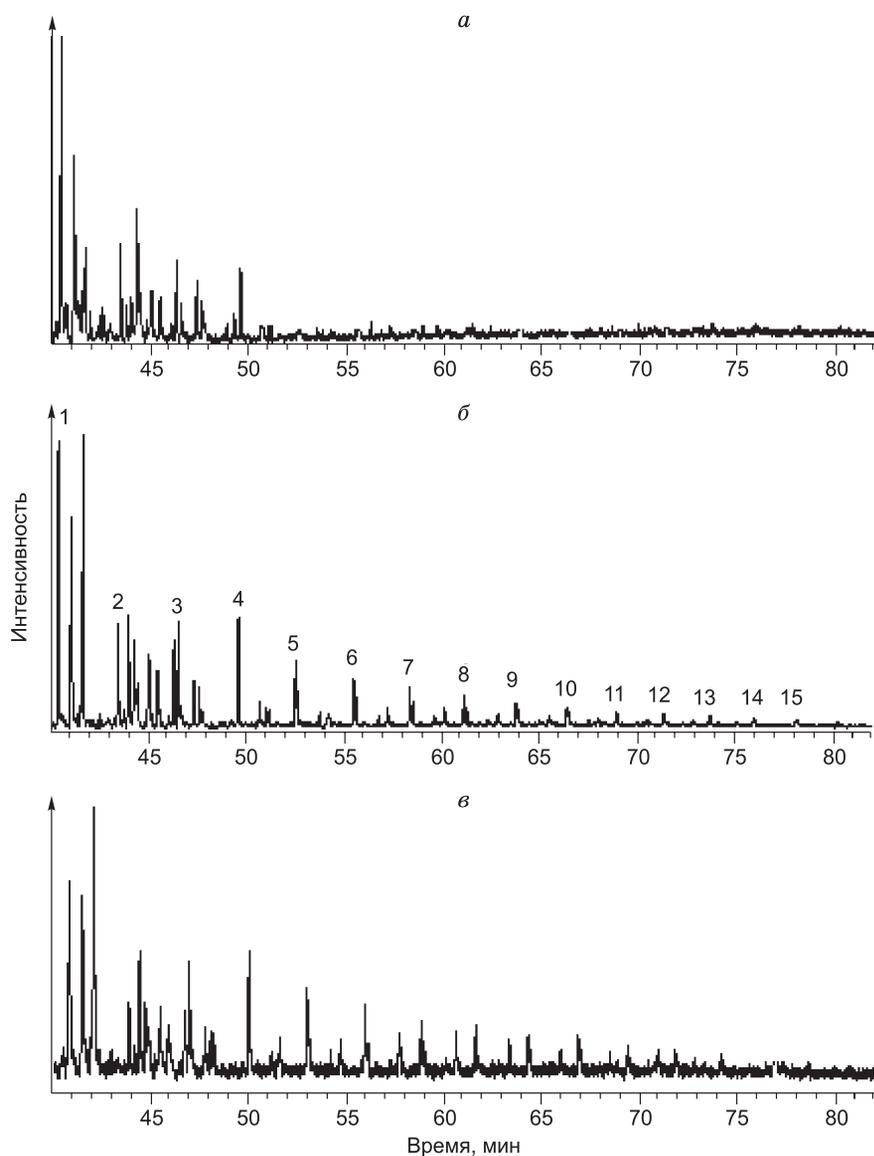
Возраст отложений	Pr/Ph	Среднее относительное содержание, %		
		$S_{\text{сульф.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$N_{\text{сл.осн.}}$
$J_3$	< 2	34.9 (9)	66.7 (9)	33.3
	> 2	16.1 (5)	65.0 (3)	35.0
$J_2$	< 2	33.8 (5)	58.2 (9)	41.8
	> 2	14.9 (1)	62.0 (1)	38.0
$J_1$	< 2	24.7 (3)	48.1 (4)	51.9
	> 2	—	50.2 (1)	49.8
PZ	< 2	7.3 (3)	67.7 (6)	32.3
	> 2	6.3 (1)	—	—

Примечание. Здесь и далее в скобках указано количество образцов, по которым проведено усреднение.  $N_{\text{сл.осн.}}$  — слабоосновной азот.

Таблица 3. Структурно-групповой состав азотистых и сернистых соединений нефтей из юрско-палеозойских отложений Западной Сибири

Соединения	Содержание относительно суммы соединений, отн. %						
	Возраст отложений						
	J <sub>3</sub>	J <sub>2</sub>	J <sub>1</sub>	PZ			
<b>Сернистые соединения</b>							
<b>Тиофены</b> , $z = 10-22$	<b>72.2</b>	<b>68.7</b>	<b>65.2</b>	<b>67.2</b>	<b>69.2</b>	—	<b>66.7</b>
Бензотиофены, $z = 10-14$	31.4	34.3	23.7	28.8	26.7	—	23.7
Дибензотиофены, $z = 16-20$	31.7	27.0	33.1	30.1	32.1	—	29.9
Нафтобензотиофены, $z = 22$	9.1	7.4	8.4	8.3	10.4	—	13.1
<b>Сульфиды</b> , $z = 2-14$	<b>27.9</b>	<b>31.3</b>	<b>34.8</b>	<b>32.9</b>	<b>30.9</b>	—	<b>33.4</b>
Тиациклоалканы, $z = 2-4$	21.8	23.2	22.8	24.7	20.1	—	20.6
Тиаинданы, $z = 8-14$	6.1	8.1	12.0	8.2	10.8	—	12.8
Pr/Ph	< 2 (4)	> 2 (3)	< 2 (2)	> 2 (1)	< 2 (2)	> 2 (0)	< 2 (2)
<b>Сильные основания</b>							
<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n-z</sub>N</b> , $z = 9-37$	<b>64.0</b>	<b>64.6</b>	<b>65.6</b>	<b>64.8</b>	<b>63.9</b>	<b>65.4</b>	<b>69.0</b>
Пиридины, $z = 9-13$	4.3	3.0	7.2	6.9	1.0	2.4	4.0
Хинолины, $z = 11-19$	16.8	14.9	18.1	17.6	14.1	14.2	17.6
Бензохинолины, $z = 17-23$	16.3	16.4	14.0	13.4	19.1	17.5	19.6
Дибензохинолины, $z = 23-29$	8.3	9.0	6.5	6.8	9.4	11.0	8.1
Азапирены, $z = 21-25$	9.0	10.5	8.8	8.1	8.9	11.6	10.1
<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n-z</sub>NS</b> , $z = 9-35$	<b>36.0</b>	<b>35.4</b>	<b>34.4</b>	<b>35.2</b>	<b>36.1</b>	<b>34.6</b>	<b>31.0</b>
Бензотиазолы, $z = 9-13$	9.4	10.0	10.0	9.4	7.3	6.5	5.1
Тиофенохинолины, $z = 15-19$	10.7	9.1	10.0	10.0	8.1	8.9	10.1
Бензотиофенохинолины, $z = 21-27$	10.6	9.7	9.5	9.3	13.9	13.4	12.1
Дибензотиофенохинолины, $z = 27-31$	4.4	5.6	3.9	4.9	6.8	5.8	3.4
Более высшие бензолы, $z = 27-37$	10.7	12.1	12.0	13.8	11.4	8.7	10.0
Pr/Ph	< 2 (7)	> 2 (2)	< 2 (4)	> 2 (2)	< 2 (1)	> 2 (1)	< 2 (4)
<b>Слабые основания</b>							
<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n-z</sub>NO</b> , $z = 3-27$	<b>56.3</b>	<b>60.0</b>	<b>60.9</b>	<b>56.8</b>	<b>55.6</b>	—	<b>57.1</b>
Лактамы, $z = 3-17$	21.3	20.1	20.7	18.0	19.2	—	22.9
Пиридоны, $z = 7-9$	7.9	8.3	9.6	8.7	8.3	—	6.2
Хинолоны, $z = 11-15$	11.8	12.8	13.0	12.4	8.6	—	13.8
Бензохинолоны, $z = 17-21$	10.4	11.4	11.1	11.1	13.9	—	7.3
Дибензохинолоны, $z = 23-27$	6.2	5.0	6.1	6.6	5.7	—	6.9
<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n-z</sub>NO<sub>2</sub></b> , $z = 9-25$	<b>43.7</b>	<b>39.5</b>	<b>39.5</b>	<b>43.2</b>	<b>44.4</b>	—	<b>42.8</b>
Ароматические гетероциклические кислоты	28.1	26.3	26.1	27.8	27.3	—	24.4
Эфиры ароматических гетероциклических кислот	15.6	16.2	13.6	15.4	17.2	—	18.4
Pr/Ph	< 2 (3)	> 2 (1)	< 2 (4)	> 2 (1)	< 2 (2)	> 2 (0)	< 2 (1)

Примечание.  $z$  — степень водородной насыщенности. Полужирным выделено суммарное содержание каждого установленного класса соединений.



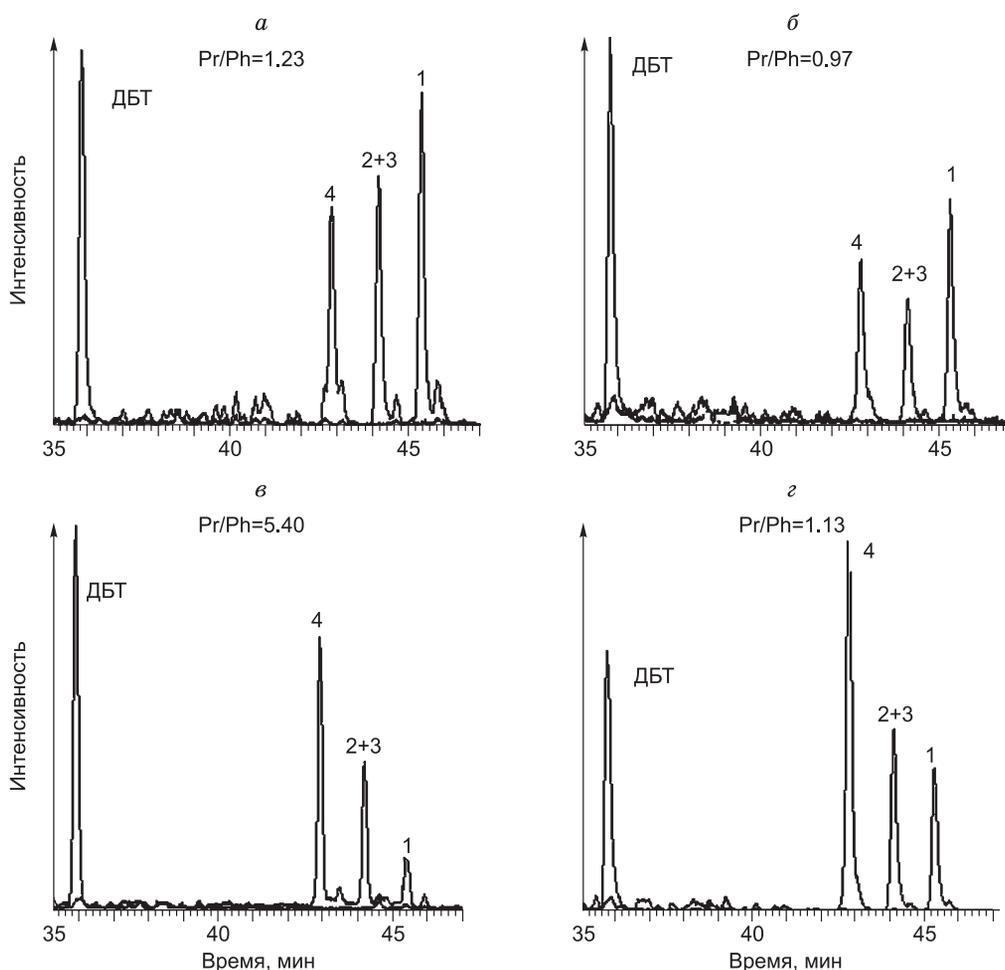
**Рис. 2.** Масс-фрагментогаммы алкилированных дибензотиофенов в образцах нефтей по иону с  $m/z$  197.

*a* — обр. 18 ( $Pr/Ph > 2$ ); *б*, *в* — обр. 12, 21 ( $Pr/Ph < 2$ ) соответственно. 1—15 — число атомов углерода в алкильном заместителе.

Для исследованных нефтей прослеживается связь между содержанием гетероатомов и величиной отношения  $Pr/Ph$ , зависящим в основном от условий седиментогенеза осадков.

В нефтях, ОВ которых накапливалось в окислительной обстановке ( $Pr/Ph > 2$ ), суммарное содержание органических соединений серы ( $S_{\text{общ.}}$  в среднем 0.17 мас. %) и, в частности, сульфидов ( $S_{\text{сульф.}} = 0.04$  мас. %) ниже, чем в нефтях, ОВ которых формировалось в восстановительной обстановке ( $Pr/Ph < 2$ , в среднем  $S_{\text{общ.}} = 0.70$ ,  $S_{\text{сульф.}} = 0.19$  мас. %). Отмеченная тенденция наблюдается также для распределения соединений азота. В качестве примера на рис. 1 приведено распределение  $S_{\text{сульф.}}$  и  $N_{\text{осн.}}$  в нефтях из верхнеюрских отложений как наиболее представительных по выборке образцов. В целом по разрезу для нефтей с  $Pr/Ph < 2$  относительное содержание  $S_{\text{сульф.}}$  составляет в среднем 26, для нефтей с  $Pr/Ph > 2$  — 18 отн. %. В нефтях с  $Pr/Ph < 2$  на долю  $N_{\text{осн.}}$  приходится в среднем 21, в нефтях с  $Pr/Ph > 2$  — 17 отн. %.

Наблюдается зависимость между распределением сульфидов и азотистых оснований (АО) и параметром  $K_p$ , отражающим степень катагенной преобразованности нефтей. Их доля в составе СС и АС снижается с уменьшением величины данного параметра (см. рис. 1, *в*, *з*).



**Рис. 3. Масс-хроматограммы нефтей верхней юры (а—в) и палеозоя (г) по ионам  $m/z$  184 и 198.**

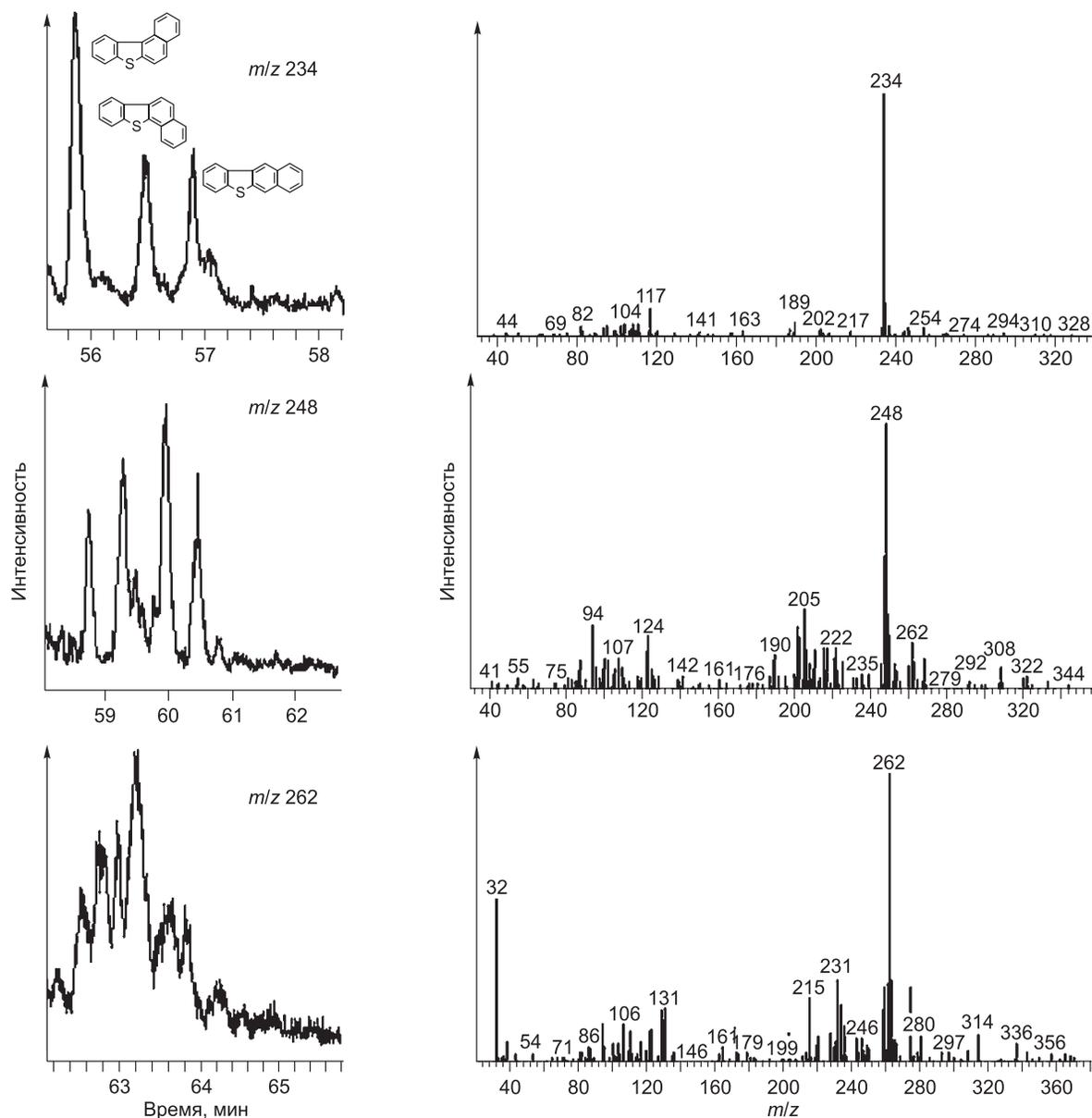
а—в — обр. 11, 12, 19 соответственно, г — обр. 41. Цифры соответствуют положению метильного заместителя в молекуле ДБТ.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что окислительная обстановка осадко-накопления и рост катагенеза приводят к сокращению относительной концентрации сульфидов и азотистых оснований в составе гетероорганических компонентов нефтей и накоплению тиофеновых и неосновных азотистых соединений.

**Выделение и состав гетероорганических соединений из нефтей юрско-палеозойского комплекса.** СС выделяли из нефтей верхней (обр. 1—3, 5, 7—9, 11—15, 18, 19), средней (обр. 21—24, 28, 29), нижней (обр. 30—32) юры и палеозоя (обр. 35, 38, 40, 41) методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на модифицированном силикагеле [Кузьменко, Мин, 1999]. Их количество для нефтей из юрских отложений колеблется от 2.3 до 36.6 мас. %, для нефтей палеозоя — от 2.8 до 15.9 мас. %. Относительное содержание сульфидов в составе выделенных СС меняется в среднем от 6.3 до 34.9 отн. % (табл. 2). В наибольшем количестве они присутствуют в верхнеюрских нефтях, в наименьшем — в палеозойских. В пределах одного стратиграфического комплекса для нефтей с  $Pr/Ph < 2$  доля сульфидов среди выделенных СС выше, чем для нефтей с  $Pr/Ph > 2$ .

Выделение АС осуществляли методом кислотной экстракции [Герасимова и др., 1987] из нефтей верхней (обр. 1—4, 6, 8—10, 14—17), средней (обр. 20—29), нижней (обр. 30—34) юры и палеозоя (обр. 36—42). Количество экстрагируемых соединений колеблется от 0.014 до 0.123 мас. %. По данным элементного и функционального анализов, они представлены сильно- и слабоосновными компонентами.

Для юрских нефтей, независимо от среды в бассейне седиментации, наблюдается тенденция к снижению вниз по разрезу доли сильных оснований в составе выделенных АС (с 66.7 до 48.1 отн. %) и росту относительного содержания слабоосновных соединений (с 33.3 до 51.9 отн. %) (см. табл. 2). В палеозойских нефтях относительное содержание сильных оснований выше, а слабых ниже, чем в не-



**Рис. 4. Масс-фрагментограммы и масс-спектры нафтобензотиофенов ( $m/z$  234), метил- ( $m/z$  248) и диметил- ( $m/z$  262) нафтобензотиофенов обр. 13.**

фтях из отложений средней и нижней юры. По распределению АО палеозойские нефти близки к верхнеюрским. Окислительно-восстановительные условия накопления исходного ОВ влияют на характер распределения отдельных групп соединений в составе АО. В пределах одного стратиграфического комплекса для нефтей с  $Pg/Ph > 2$  типично более высокое относительное содержание слабых оснований и пониженная доля сильноосновных соединений (см. табл. 2).

Методами масс- и хромато-масс-спектрометрии показано, что качественный состав гетероорганических соединений не зависит от условий залегания нефтей.

По данным масс-спектрального анализа, СС во всех исследуемых нефтях представлены алкил- и нафтенопроизводными тиофена, бензо-, дибензо-, нафтобензотиофена, тиациклоалканов и тиаинданов (табл. 3). Максимальным содержанием характеризуются тиофеновые соединения (66.7—72.2 отн. %), в составе которых преобладают бензо- (23.7—34.3 отн. %) и дибензотиофены (27.0—33.1 отн. %). Большую часть сульфидов составляют тиациклоалканы (20.1—24.7 отн. %).

Среди сильных АО установлены алкил- и нафтенопроизводные пиридина, хинолина, бензо-, дибензохинолина, азапирина, бензотиазола, тиофено-, бензо-, дибензотиофенохинолина и более высших бензологов (см. табл. 3). Преобладают азаарены (63.9—69.0 отн. %), в составе которых доминируют хинолины (14.1—18.1 отн. %) и бензохинолины (13.4—19.6 отн. %). Максимум в распределении азотсодержащих сильных оснований приходится на тиофено- (8.1—10.7 отн. %) и бензотиофенохинолины (9.3—13.9 отн. %).

Слабые АО представлены алкил- и нафтенопроизводными циклических амидов типа пиридонов, их гидрированных аналогов — лактамов, ароматических гетероциклических кислот и соответствующих им эфиров. Преобладают ароматические циклические амиды (34.2—40.2 отн. %), максимум в распределении которых приходится на хинолоны (8.6—13.8 отн. %) и бензохинолоны (7.3—13.9 отн. %).

С увеличением возраста вмещающих отложений в составе гетероатомных компонентов повышается относительное содержание полициклоароматических структур — дибензо- и нафтобензотиофенов, бензохинолинов, бензотиофенохинолинов, бензо- и дибензохинолонов. При этом нефти, которые формировались в восстановительных условиях, более богаты этими соединениями, чем нефти с  $Pt/Ph > 2$ .

С использованием ХМС-анализа охарактеризован индивидуальный состав основных представителей гетероорганических соединений и выявлены особенности их распределения в исследуемых нефтях.

Установлено, что дибензотиофены (ДБТ) во всех образцах представлены голоядерными и алкилзамещенными структурами. В алкильном обрамлении ДБТ содержится, как правило, от 1 до 4 атомов углерода. Максимум в их распределении главным образом приходится на  $C_3$ -ДБТ. Показано [Сергун, Мин, 2012], что в составе алкил-ДБТ верхне- и среднеюрских нефтей с  $Pt/Ph < 2$  присутствуют высокоалкилированные структуры (содержащие в алифатических цепях до 15 атомов углерода) (рис. 2).

Среди  $C_1$ -ДБТ ( $C_{13}H_{10}S$ ,  $m/z$  198) идентифицированы соединения, содержащие метильный заместитель в положении 1-, 2-, 3- и 4-. Среди  $C_2$ -ДБТ ( $C_{14}H_{12}S$ ,  $m/z$  212) установлены 4- и 2-этил-, 4,6-, 2,4-, 1,3-, 2,6-, 3,6-, 2,7-, 2,8-, 3,7-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 1,7-, 1,9-, 3,4-диметилдибензотиофены.  $C_3$ -ДБТ ( $C_{15}H_{14}S$ ,  $m/z$  226) и  $C_4$ -ДБТ ( $C_{16}H_{16}S$ ,  $m/z$  240) представлены триметил-, этилметил-, 4-пропил-, этилдиметил-, диэтил-, пропилметил- и бутилзамещенными ДБТ. В составе высокоалкилированных ДБТ присутствуют структуры, в которых длинный алкильный заместитель находится в 4-м положении.

С увеличением возраста вмещающих отложений в составе идентифицированных метилдибензотиофенов снижается доля 1- и возрастает относительное содержание 4-метилдибензотиофенов (рис. 3). Повышение содержания 4-метилдибензотиофена обусловлено его большей термодинамической стабильностью в ходе изомеризационных процессов при катагенезе. Аналогичные изменения в изомерном составе происходят с ростом величины отношения  $Pt/Ph$ . В нефтях с  $Pt/Ph > 2$  доля 4-метилдибензотиофенов, как правило, выше, чем в нефтях с  $Pt/Ph < 2$  (см. рис. 3). Среди  $C_2$ -ДБТ нефтей вниз по разрезу всего комплекса снижается доля 4- и 2-этилгомологов. При этом более существенно падает относительное содержание 2-этилдибензотиофена. Такие закономерности были установлены ранее [Radke, Willsch, 1994] и предлагаются для оценки степени катагенного преобразования нефтей.

В составе СС палеозойских и юрских нефтей юго-востока Западной Сибири идентифицированы нафто[2,1-*b*]-, нафто[1,2-*b*]-, нафто[2,3-*d*]бензотиофены и их  $C_1$ - и  $C_2$ -алкилгомологи (рис. 4). Установлено, что среди изомерных нафтобензотиофенов преобладает нафто[2,1-*b*]бензотиофен. С увеличением возраста вмещающих пород его доля возрастает, что может свидетельствовать об изменении степени термической зрелости нефтей [Сергун, Мин, 2012].

Присутствие циклических сульфидов установлено только в верхне- и среднеюрских нефтях с  $Pt/Ph < 2$ . Представлены они гомологическими сериями алкилтиациклопентанов и алкилтиациклогексанов (рис. 5). В их составе идентифицированы *n*-алкилтиоланы и *n*-алкил-

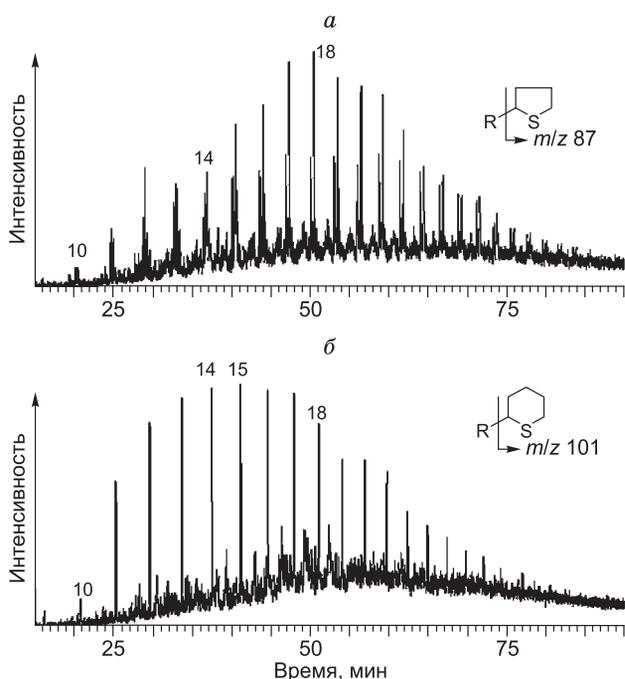


Рис. 5. Масс-фрагментограммы *n*-алкилтиоланов (а) и *n*-алкилтианов (б) обр. 12.

Цифрами обозначено число атомов углерода в молекуле.

Таблица 4.

**Изомерный состав алкилбензохинолинов в нефтях  
из юрско-палеозойских отложений Западной Сибири**

Брутто формула, <i>m/z</i> структура	Содержание относительно суммы алкилбензохинолинов, %						
	Возраст отложений						
	J <sub>3</sub>		J <sub>2</sub>		J <sub>1</sub>		PZ
C <sub>1</sub> - (C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N, 193): 2-метилбензо(н)хинолин	2.4	1.0	1.6	1.6	0.5	1.7	0.2
C <sub>2</sub> - (C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N, 207) 2,4-диметилбензо(н)хинолин	21.0	54.0	23.6	23.6	33.4	51.4	18.0
2,3-диметилбензо(н)хинолин	6.9	33.9	9.4	11.0	18.6	31.0	10.9
C <sub>3</sub> - (C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N, 221) 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин	5.6	10.2	4.7	4.8	6.9	11.2	2.6
C <sub>4</sub> - (C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N, 235) Pr/Ph	40.6	40.7	45.1	40.1	40.3	39.7	59.8
	6.7	9.1	6.8	5.9	7.5	7.3	12.5
	36.0	4.3	23.0	34.7	25.8	7.2	22.0
	< 2 (2)	> 2 (1)	< 2 (4)	> 2 (2)	< 2 (2)	> 2 (1)	< 2 (4)

Примечание. Полужирным выделено суммарное относительное содержание C<sub>1</sub>-, C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- и C<sub>4</sub>-гомологов бензохинолина, обычным шрифтом — содержание отдельных изомеров.

тианы от C<sub>9</sub> до C<sub>32</sub>, с преобладанием гомологов C<sub>18</sub> и C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> соответственно [Сергун, Мин, 2012]. Не исключено присутствие тиолов с длинными изопреноидными цепями.

Сходство молекулярного состава нефтяных АО показано на примере распределения бензохинолинов (БХ) (табл. 4). Во всех образцах идентифицированы только алкилзамещенные структуры, содержащиеся в алифатических цепях от 1 до 4 атомов углерода. Большую часть составляют гомологи C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>, доля которых растет с увеличением возраста вмещающих отложений.

В составе (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-БХ всех нефтей присутствуют 2-метил-, 2,4- и 2,3-диметил- и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолины. Доминирует 2,4-диметилбензо(н)хинолин. Вниз по разрезу наблюдается тенденция к увеличению относительного содержания термодинамически стабильных 2,4-диметил- и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолинов (см. табл. 4). В нефтях с Pr/Ph > 2 содержание этих изомеров, как правило, выше, чем в нефтях с Pr/Ph < 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что распределение СС и АС и их различных типов в палеозойских и юрских нефтях юго-востока Западной Сибири в определенной степени зависит от условий накопления исходного ОВ и степени катагенетического преобразования нефтей.

Чем выше величина отношения Pr/Ph и степень термической зрелости нефтей, тем ниже в них общее содержание СС и АС. Окислительная обстановка осадконакопления и рост катагенеза приводят к сокращению относительной концентрации сульфидов и азотистых оснований, накоплению тиофеновых соединений и неосновных соединений азота.

С ростом термической зрелости нефтей и величины отношения Pr/Ph в составе гетероатомных компонентов повышается содержание наиболее термодинамически стабильных СС и АС, качественный состав которых не зависит от условий формирования залежей. Во всех нефтях их основными представителями являются бензо-, дибензо-, нафтобензотиофены, хинолины и бензохинолины, тиофено- и бензотиофенохинолины, бензо- и дибензохинолоны. Показано, что в нефтях палеозоя и юры юго-востока Западной Сибири присутствуют нафто[2,1-*b*]-, нафто[1,2-*b*]-, нафто[2,3-*d*]бензотиофены и их C<sub>1</sub>- и C<sub>2</sub>-алкилгомологи, а в нефтях с Pr/Ph < 2 из верхне- и среднеюрских отложений — 4-*n*-алкилдибензотиофены, содержащиеся в боковой цепи до 15 атомов углерода, и высокоалкилированные (C<sub>9</sub>—C<sub>32</sub>) тиоланы и тианы. По мере увеличения зрелости нефтей и величины отношения Pr/Ph в составе СС и АС растет доля наименее реакционноспособных изомеров.

### ЛИТЕРАТУРА

**Виноградова Т.Л., Чахмахчев В.А., Агафонова З.Г., Якубсон З.В.** Углеводородные и гетероатомные соединения — показатели термической зрелости органического вещества пород и нафтидов // Геология нефти и газа, 2001, № 6, с. 32—37.

**Виноградова Т.Л., Пуанова С.А., Чахмахчев В.А.** Геохимические критерии литолого-фациальных условий накопления органического вещества и типов его исходной биомассы // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 2002, № 5, с. 46—51.

- Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д.** Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти // Нефтехимия, 1987, т. 27, № 1, с. 32—38.
- Герасимова Н.Н., Николаева Т.Л., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.** Распределение азот- и сероорганических соединений в нефтях юрского и палеозойского комплексов Западной Сибири // Нефтехимия, 2003, т. 43, № 4, с. 266—272.
- Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А.** Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях из нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, т. 13, № 4, с. 507—514.
- Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф.** Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 364—374.
- Головко А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д.** Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (12), с. 1786—1795.
- Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В.** Генетические типы нефтей Томской области // Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2003, с. 10—13.
- Конторович А.Э.** Некоторые проблемы генезиса и геохимической истории нефтей Западно-Сибирской низменности // Закономерности размещения и условия формирования нефтяных и газовых месторождений Западно-Сибирской низменности. М., Недра, 1967, с. 91—108.
- Конторович А.Э., Колганова М.М.** Некоторые черты геохимии ванадия и никеля в осадочных породах и нефтях // Геология нефтегазоносных районов Западно-Сибирской низменности. Новосибирск, 1966, с. 184—197. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 47).
- Конторович А.Э., Берман Е.Л., Богородская Л.И., Винокур Б.Г., Колганова М.М., Липницкая Л.Ф., Мельникова В.М., Стасова О.Ф., Фомичев А.С.** Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности. М., Наука, 1971, 251 с.
- Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К.** Геология нефти и газа Западной Сибири. М., Недра, 1975, 680 с.
- Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж.М., Андрусевич В.Е., Демейсон Д.Дж., Стасова О.Ф., Хьюзинге Б.Дж.** Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 1991 (10), с. 3—34.
- Конторович А.Э., Данилова В.П., Егорова Л.И., Конторович В.А., Иванов И.А., Мангазеев В.П., Москвин В.И., Меленевский В.Н., Костырева Е.А., Никитенко Б.Л., Шурыгин Б.Н.** Геолого-геохимические критерии прогноза нефтегазоносности нижнеюрских аллювиально-озерных отложений Западно-Сибирского бассейна // ДАН, 1998а, т. 358, № 6, с. 799—802.
- Конторович А.Э., Данилова В.П., Костырева Е.А., Стасова О.Ф.** Геохимия и генезис палеозойских нефтей Западной Сибири // Геохимия, 1998б, № 1, с. 3—17.
- Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н.** Фенантроны, ароматические стераны и дибензотиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 873—883.
- Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайдебурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А.** Палеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 972—1012.
- Кузьменко И.С., Мин Р.С.** Закономерности хроматографического разделения серосодержащих соединений с использованием хлоридов металлов // Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, № 2, с. 169—173.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
- Пунанова С.А.** Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М., Недра, 1974, 216 с.
- Серебренникова О.В.** Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. Новосибирск, Наука, 1988, 140 с.
- Сергун В.П., Мин Р.С.** Сернистые соединения в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири // Нефтехимия, 2012, т. 52, № 2, с. 86—91.
- Чахмахчев В.А., Карцев А.А.** Геохимические показатели биогенной природы нафтидов // Геология нефти и газа, 2005, № 1, с. 47—52.

**Чахмахчев А.В., Виноградова Т.Л., Агафонова З.Г., Гордадзе Т.И., Чахмахчев В.А.** Бензотиофены — высокоинформативные показатели катагенеза углеводородных систем // Геология нефти и газа, 1995, № 7, с. 32—37.

**Bakel A., Philp R.** Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // Org. Geochem., 1990, v. 16, № 1—3, p. 353—367.

**Chakhmakhchev A., Suzuki M., Takayama K.** Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments // Org. Geochem., 1997, v. 26, № 7—8, p. 483—490.

**Clegg H., Wilkes H., Oldenburg T., Santamaria-Orozco D., Horsfield B.** Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oil and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico // Org. Geochem., 1998, v. 29, № 1—3, p. 183—194.

**Ho T.Y., Rogers M.A., Drushel H.V., Koons C.B.** Evolution of sulfur compounds in crude oils // Amer. Assoc. Pet. Geol. Bull., 1974, v. 58, № 11, p. 2338—2348.

**Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.** The biomarker guide. 2nd ed. Parts I and II. 2005, Cambridge, Cambridge University Press, 1155 p.

**Radke M., Willsch H.** Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, p. 5223—5244.

**Schou L., Myhr M.B.** Sulfur aromatic compounds as maturity parameters // Advances in Organic Geochemistry, 1988, v. 13, p. 61—66.

*Поступила в редакцию  
26 июня 2012 г.*