

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НАФТЕНОВЫХ НЕФТЕЙ СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ Г.С. Певнева¹, Е.А. Фурсенко^{2,3}, Н.Г. Воронцовская¹, М.В. Можайская¹, А.К. Головкин^{1,2}, И.И. Нестеров², В.А. Каширцев^{2,3}, Н.П. Шевченко²

¹ Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, просп. Академический, 4, Россия

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

В четырех нефтях севера Западной Сибири изучен состав насыщенных и ароматических углеводородов, определены структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов. Сеноманские нефти (залежи пластов ПК, К₂с) Русского, Барсуковского и Пангодинского месторождений, согласно информации по распределению углеводородов, являются нафтеновыми, а пангодинская проба из нижнемеловой залежи (пласт БН₉) — метановая. Особенности углеводородного состава насыщенной фракции и характеристики гетероциклических компонентов указывают на образование исследованных нефтей в условиях главной зоны нефтеобразования из рассеянного органического вещества смешанного генезиса. Следовательно, нефтематеринские отложения погружены на глубины, значительно превышающие современное положение залежей исследованных нефтей. Вторичные (криптогипергенные: окисление и биodeградация) изменения неглубокозалегающих нефтей определили их современный преимущественно нафтеновый состав, в значительной мере затруднив реконструкцию типов исходного рассеянного органического вещества. Предполагается, что смешанный генотип исследованных нефтей обязан не только их гетерогенному источнику, но и процессам переформирования первичных нефтяных залежей в кайнозойский этап тектогенеза. Сеноманские русская и пангодинская нафтеновые нефти обогащены адамантоидами, которые могут селективно накапливаться при биodeградации.

Нафтеновые нефти, насыщенные углеводороды, стераны, терпаны, алкиларены, нафтеноарены, адамантоиды, смолы, асфальтены, состав, структура, Западная Сибирь.

HYDROCARBON COMPOSITION AND STRUCTURAL PARAMETERS OF RESINS AND ASPHALTENES OF NAPHTHENIC OILS OF NORTHERN WEST SIBERIA

G.S. Pevneva, E.A. Fursenko, N.G. Voronetskiy, M.V. Mozhaikaya, A.K. Golovko,
I.I. Nesterov, V.A. Kashirtsev, and N.P. Shevchenko

The composition of saturated and aromatic hydrocarbons and the structural-group characteristics of resins and asphaltenes of four oils of northern West Siberia have been studied. As follows from the distribution of hydrocarbons, the Cenomanian oils (pools in the beds PK and K₂c) of the Russkoe, Barsukovskoe, and Pangodinskoe fields are naphthenic and the Pangodinskoe oil sample from the Lower Cretaceous pool (bed BN₉) is paraffinic. The hydrocarbon composition pattern of the saturated fraction and the characteristics of the heterocyclic components of these oils point to their formation from dispersed organic matter of mixed genesis in the oil window. Hence, the oil source rocks are localized at depths much greater than the present-day level of the oil pools. Secondary (cryptohypergene) alterations (oxidation and biodegradation) in the shallow-depth oils determined their current predominantly naphthenic composition and considerably hamper the reconstruction of the types of dispersed organic matter. We assume that the mixed genetic type of the studied oils is not only due to their heterogeneous source but also due to the reorganization of primary oil pools at the Cenozoic stage of tectogenesis. The Cenomanian Russkoe and Pangodinskoe naphthenic oils are saturated with adamantoids, which can selectively accumulate during biodegradation.

Naphthenic oils, saturated hydrocarbons, steranes, terpanes, alkylarenes, naphthene-arenes, adamantoids, resins, asphaltenes, composition, structure, West Siberia

ВВЕДЕНИЕ

Известно [Конторович и др., 1975; Нефтегазоносные бассейны..., 1994; и др.], что в апт-альб-сеноманских залежах на севере Западной Сибири (Русское, Барсуковское, Комсомольское, Северо-Комсомольское, Ван-Еганское, Пангодинское, Среднемессояхское и другие месторождения) аккумулятивно

© Г.С. Певнева✉, Е.А. Фурсенко, Н.Г. Воронцовская, М.В. Можайская, А.К. Головкин, И.И. Нестеров, В.А. Каширцев, Н.П. Шевченко, 2017

✉ e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

DOI: 10.15372/GiG20170315

ны значительные ресурсы тяжелых высоковязких нефтей, интерес к добыче и переработке которых все более возрастает.

Вопросы генезиса тяжелых высоковязких нефтей являются дискуссионными. А.Ф. Добрянский [1948], ссылаясь на работы Г. Гефера о преимущественно нафтеновом составе эоценовых и более молодых нефтей, считал, что процессы нефтеобразования начинались с малъта, а по углеводородному составу — с ароматико-нафтеновых разностей, с глубиной переходящих в метановые нефти. Современное состояние теории нафтидогенеза в осадочных бассейнах как открытых самоорганизующихся системах отражено в работе [Конторович, 2004]. Что касается генезиса апт-альб-сеноманских нефтей севера Западной Сибири, то рядом авторов специфичность их состава объяснялась влиянием миграционных процессов [Стасова, 1977; Гурко, Галишев, 1981; Галишев и др., 1984]; формированием на ранних этапах нефтегенерации [Конторович и др., 1975; Конторович, Растегин, 1976]. В более поздних исследованиях на основе анализа распределения типовых групп углеводородов (УВ)-биомаркеров (низкие концентрации или отсутствие *n*-алканов, изоалканов, ациклических изопренанов, деметилирование гопанов и др.) было показано [Петров, 1984; Гончаров, 1987; Фурсенко, Борисова, 2006; Каширцев и др., 2013], что нафтеновые нефти — это, как правило, разные по генезису УВ флюиды «нормальной» зрелости, но измененные при микробальном окислении.

Несомненно, что комплексный анализ состава и свойств нефтей, включающий информацию о распределении УВ различных классов — насыщенных (алифатических и циклических), нафтеноароматических и алкилзамещенных ароматических УВ, о структурных характеристиках высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов, является базой для реконструкции условий формирования скоплений УВ сырья. Для установления генезиса используются различные характеристики УВ состава нефтей. Многообразие нефтяных насыщенных полициклических и нафтеноароматических УВ обусловлено преобразованием биологических стероидных и терпеноидных структур исходного органического вещества (ОВ) в диа- и катагенезе за счет реакций декарбокислирования, диспропорционирования, деалкилирования и ароматизации [Петров, 1984; Peters et al., 2007; Певнева и др., 2010; и др.]. Ароматические УВ являются носителями признаков не только исходного нефтематеринского ОВ, но и главным образом термодинамических и химических процессов его преобразования [Radke et al., 1986; Shimoyama et al., 2000; Sivan et al., 2008; Головки и др., 2014]. Вместе с тем насыщенные полициклические и нафтеноароматические УВ, в отличие от алифатических, более устойчивы к биодеградации и другим изменениям нефтей в залежи, т. е. намного дольше сохраняют генетические признаки, обусловленные природой исходного нефтематеринского ОВ и условиями его преобразования в нефтяные УВ [Гиссо, Вельте, 1981; Петров, 1984; Peters et al., 2007; и др.]. Отдельного рассмотрения заслуживают смолы и асфальтены — сложнейшие по составу и строению гетероорганические структуры, а потому и наименее изученные из всех нефтяных компонентов. В работах [Борисова, 2009; Борисова, Конторович, 2010; Головки и др., 2012] показано, что структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, подобно УВ-биомаркерам, наследуют генетическую природу исходного ОВ и зависят от условий его фоссилизации.

Целью проведенного исследования являлось выявление особенностей УВ состава и структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов, а также установление на их основе генезиса нафтеновых нефтей.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются нефти Русского нефтегазового (Пур-Тазовская НГО), Барсуковского нефтегазоконденсатного и Пангодинского газоконденсатного (Надым-Пурская НГО) месторождений, расположенных на севере Западной Сибири. Месторождения выделяют в пределах одноименных локальных структур, для них характерно сложное геологическое строение, УВ флюиды аккумулированы в терригенных коллекторах, месторождения являются многозалежными [Русское..., 2005; Пангодинское..., 2006; Барсуковское..., 2008]. Пластовые температуры неглубоких залежей нефтей в сеномане (Русское (871—898 м), Барсуковское (1821—1829 м) и Пангодинское (1275—1277 м) месторождения) не превышают 60 °С, эти залежи имеют значительную площадь контакта с пластовыми водами. Более глубокая залежь нефти Пангодинского месторождения (2786—2789 м, пласт БН₉, мегинская свита) характеризуется пластовой температурой 91 °С.

Аналитическое исследование нефтей предусматривало получение информации о физико-химических характеристиках, групповом и углеводородном составе. Плотность, вязкость и фракционный состав нефтей определялись при помощи стандартизированных методик (ГОСТов).

Данные о структурно-групповом составе нефтей и соответствующие фракции (насыщенная, ароматическая, смолы) получены методом элюэнтной жидкостной адсорбционной хроматографии с предварительным осаждением асфальтенов [Богомоллов и др., 1984]. Процедура определения содержания и выделения асфальтенов предусматривала обработку нефти 40-кратным избытком *n*-гексана. Для хрома-

тографического разделения деасфальтизированного остатка (мальтены) использованы стеклянные адсорбционные колонки, заполненные силикагелем и окисью алюминия (носик колонки). В качестве десорбентов применялись: для УВ фракций — петролейный эфир, для смол — бензол и спиртобензольная смесь (1:1). Скорость вытекания жидкости из колонки — 2 мл/с. Точность разделения насыщенной и ароматической фракций определялась по показателю преломления ($n_D^{20} \leq 1.48$ и $n_D^{20} > 1.48$ соответственно).

Групповой состав ароматических УВ также определялся методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии [Певнева и др., 2010]: из масел выделяли насыщенные УВ, а затем моно-, би- и триарены. В качестве адсорбента использовался нейтральный оксид алюминия активностью II, по Брокману. Соотношение адсорбента к разделяемому образцу составляло 80:1 (по массе). Для десорбции УВ применялся гексан.

Хромато-масс-спектральный анализ индивидуального состава насыщенной фракции (*n*-алканы, ациклические изопренаны, стераны и терпаны) проведен на хроматографе Hewlett Packard 5890 — масс-спектрометре (MSD 5972A) с компьютерной системой (ChemStation) регистрации и обработки информации. Для деления использованы капиллярные кварцевые колонки HP-5. Газ-носитель — гелий. Температура инжектора 320 °С. Температурная программа: начало — изотерма при 100 °С длительностью 4 мин с последующим нагревом до 290 °С со скоростью 4 °С/мин и выдержкой при этой температуре 30 мин. Ионизирующее напряжение 70 эВ, температура источника 250 °С.

Информация о составе моно-, би- и триароматических УВ получена методом хромато-масс-спектрометрии соответствующих УВ фракций на квадрупольной системе GSMS-QP5050 «Shimadzu», снабженной капиллярной кварцевой колонкой DB5-MS. Анализ проводился в режиме программирования температуры, начиная с 80 до 290 °С со скоростью 2 °С/мин, конечная температура поддерживалась постоянной в течение 25 мин, газ-носитель — гелий.

Индивидуальные УВ идентифицированы с использованием библиотек масс-спектров NIST11, NIST02 и Willey229 при анализе масс-фрагментограмм по характеристичным ионам для алканов — m/z 57, 71, 183, 253; цикланов — m/z 69, 83, 109, 123, 177, 191, 217, 218; алкилбензолов — m/z 91, 105, 119, 133; нафтенобензолов — m/z 118, 145, 159, 212, 213, 226, 253, 365; алкилнафталинов — m/z 128, 142, 156, 170, 184; нафтенонафталинов — m/z 153, 165, 195, 209, 223; алкилфенантронов — m/z 178, 192, 206, 220, 234; нафтенофенантронов — m/z 231, 257, 342, 356; адамантанов — m/z 135, 136, 148, 163, 176, 188.

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов осуществлен по разработанной в ИХН СО РАН методике, основанной на совместном использовании сведений об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектрометрии протонного магнитного резонанса (ПМР) [Головки и др., 2012].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно классификации ГОСТ Р 51858-2002, нефти из неглубоких сеноманских залежей являются битуминозными (русская и пангодинская) и тяжелыми (барсуковская) (табл. 1). Проба пласта БН₉ Пангодинского месторождения относится к нефтям средней плотности. Эта нефть менее вязкая по сравнению с битуминозными и тяжелой пробами, в ней закономерно выше содержания бензиновой фракции (29.0 об. %) относительно сеноманских барсуковской (19.5 об. %) и русской (8.1 об. %).

Во всех исследованных нефтях низки концентрации серы и твердых парафинов. Содержания асфальтенов и смол закономерно выше в сеноманских пробах по сравнению с пангодинской нефтью средней плотности. Во всех исследованных нефтях углеводородов в несколько раз больше, чем смол и асфальтенов.

В исследованных нефтях насыщенные УВ преобладают над ароматическими, но соотношение между ними значительно выше в пангодинской нефти из пласта БН₉ по сравнению с сеноманскими (см. табл. 1).

Хроматограмма ПС насыщенной фракции и масс-фрагментограммы по m/z 57 и 183 (рис. 1) пангодинской нефти из пласта БН₉ показывают типичное для нефтей распределение *n*-алканов и ациклических изопренанов: эти УВ уверенно идентифицируются, последних значительно меньше по сравнению с *n*-алканами. Для сеноманских нефтей на хроматограммах ярко выражен «нафтеновый горб» (неразделяемая смесь изоалканов и цикланов), а распределение *n*-алканов и ациклических изопренанов существенно отличается от обычных нефтей и друг от друга. Менее всего проявляется «нафтеновый горб» в барсуковской нефти — в ней уверенно идентифицируются *n*-алканы C₁₆—C₃₃ и ациклические изопренаны, однако одновременно повышено содержание ациклических изопренанов на фоне уменьшения концентраций *n*-алканов.

В сеноманской пангодинской нефти идентифицированы *n*-алканы и ациклические изопренаны, соотношения между ними почти такие же, как в насыщенной фракции барсуковской нефти. На хроматограмме этой нефти «нафтеновый горб» существенно выше, соответственно, следует ожидать, что содержания идентифицированных *n*-алканов и ациклических изопренанов в ней значительно ниже, чем в барсуковской.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики исследованных нефтей

Характеристика	Месторождение			
	Русское	Барсуковское	Пангодинское	
Интервал отбора пробы, м	871—898	1821—1829	1275—1277	2786—2789
Возраст вмещающих отложений	K ₂ c	K ₂ c	K ₂ c	K ₂ v (пласт БН ₉)
Плотность, кг/м ³	937	886	918	830
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	433	25.6	66.5	5.9
Содержание, мас. %:				
серы	0.31	0.53	Не опр.	0.14
парафинов	1.70	2.40	»	4.21
насыщенных УВ	42.08	47.06	50.50	71.94
ароматических УВ	37.79	38.17	39.68	22.45
смола	19.31	14.09	9.42	5.44
асфальтенов	0.83	0.68	0.40	0.17

Примечание. Не опр. — не определено.

Высоким «нафтеновым горбом» характеризуется хроматограмма насыщенной фракции русской нефти. В ней отсутствуют ациклические изопрены, но уверенно идентифицируются *n*-алканы. Сопоставление данных ХМС-анализа насыщенной фракции с анализом нехроматографированных сеноманских русской и пангодинской нефтей, показавшим отсутствие в них *n*-алканов и ациклических изопренов, позволяет считать, что эти УВ в перечисленных выше нефтях содержатся в следовых количествах. В нехроматографированной барсуковской нефти уверенно идентифицируются ациклические изопрены, а *n*-алканы не наблюдаются. В нехроматографированной пангодинской нефти из пласта БН₉ идентифицируются типичные гомологические ряды *n*-алканов (C₁₀-C₃₅) и ациклических изопренов (C₁₂-C₁₉), а их содержания значительно выше, чем в сеноманских пробах. Таким образом, сопоставление информации по групповому составу (соотношение между насыщенными и ароматическими УВ) и распределению УВ насыщенной фракции (высота «нафтенового горба», распределение *n*-алканов и ациклических изопренов) позволяет отнести к **нафтеновому** и/или **ароматико-нафтеновому** химическому типу сеноманские нефти и к **метановому** — пангодинскую пробу из пласта БН₉ [Петров, 1984].

Отчетливо выраженный на хроматограммах «нафтеновый горб», состав и распределение *n*-алканов и ациклических изопренов свидетельствуют о биодеградации сеноманских нефтей. Отличительной особенностью русской нефти являются высокие концентрации деметилированных 25-норгопанов C₃₀—C₃₄, которые уверенно определяются на масс-фрагментограммах по *m/z* 177, а на масс-фрагментограмме по *m/z* 193 зафиксированы 8—14 секогопаны состава C₂₈, C₂₉ и C₃₁. Присутствие в русской нефти этих специфичных УВ наряду с отсутствием ациклических изопренов и следовыми концентрациями *n*-алканов указывает на высокую (интенсивную) стадию ее микробиального окисления [Каширцев, 2003; Peters et al., 2007]. Состав барсуковской и пангодинской нефтей соответствует умеренной стадии биодеградации: в них частично сохранились *n*-алканы и изопреноиды, но их концентрации значительно ниже и значения таких параметров, как пристан/*n*-C₁₇, фитан/*n*-C₁₈, (пристан + фитан)/(*n*-C₁₇ + *n*-C₁₈), значительно выше, чем, например, для неизменной пангодинской нефти пласта БН₉ (табл. 2).

Заклучение о преобразовании сеноманских нефтей за счет микробиального окисления согласуется с информацией об условиях их нахождения в залежах (низкие температуры, высокая обводненность), которые благоприятны для жизнедеятельности микроорганизмов [Петров, 1984; Peters et al., 2007].

В насыщенных фракциях нефтей помимо *n*-алканов и ациклических изопренов идентифицированы типовые наборы стеранов и терпанов. Как известно, генетические показатели, рассчитанные на основе информации о составе УВ-биомаркеров, сохраняют свою значимость даже на высоких стадиях микробиального окисления нефтей [Петров, 1984; Конторович и др., 1999; Каширцев, 2003]. В соответствии с такими соотношениями (см. табл. 2), как пристан/фитан, стераны C₂₉/стераны C₂₇, гомогопаны C₃₅/гомогопаны C₃₄, трициклановый индекс, исследованные нефти следует считать образованными за счет ОБ смешанного генезиса, а стерановые (стераны C₂₉: 20S/(20S + 20R), ββ(20S + 20R)/αα20R, αα20S/αα20R) и терпановые (Ts/Tm, 22S/(22S + 22R) для гомогопанов C₃₁ и C₃₂) индексы зрелости указывают на формирование нефтяных компонентов в условиях главной зоны нефтеобразования [Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1984; Конторович и др., 1999; Peters et al., 2007; и др.]. Сопоставление представленных в табл. 2 геохимических показателей позволяет предполагать, что нефтематеринское ОБ барсу-

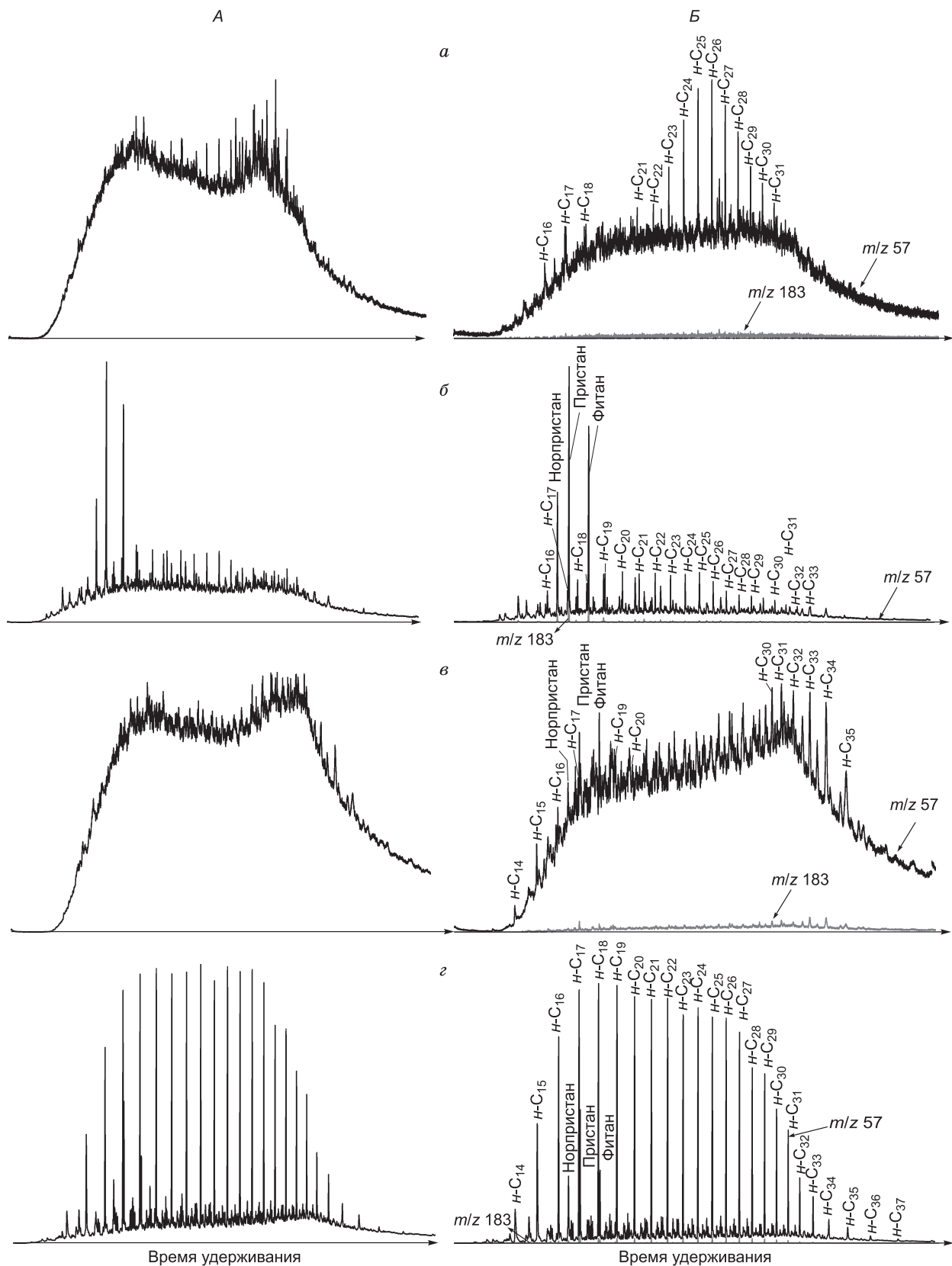


Рис. 1. Хроматограмма ГИС (А) и масс-фрагментограммы (Б) по m/z 57 и 183 насыщенной фракции исследованных нефтей.

Месторождения: а — Русское, б — Барсуковское, в — Пангодинское (1275—1277 м), г — Пангодинское (2786—2789 м).

ковской и пангодинских нефтей было в большей мере обогащено сапропелевыми компонентами и меньше окислено в диагенезе по сравнению с ОВ, давшим начало русской нефти. Такой вывод согласуется с информацией по геохимии РОВ нефтематеринских толщ района исследований [Конторович и др., 1975; Нефтегазовые бассейны..., 1994].

В работе [Каширцев и др., 2013] показано, что нефть Русского месторождения является уникальной по содержанию адамантоидов. В дистиллятных фракциях пангодинских нефтей методом ХМС также уверенно идентифицируются адамантан и его метилзамещенные производные. При этом в биодegradированных нефтях адамантоидов сконцентрировано значительно больше (русская — 21 %, пангодинская — 9 % на фракцию 180—260 °С), чем в неизменной пангодинской пробе из пласта БН₉ (0.03 % на фракцию 180—260 °С). В этих нефтях идентифицированы также бициклические монотерпаны (бициклооктаны и бициклононаны) и сесквитерпаны ряда дримана, предшественниками которых обычно рассматривают биополимеры высшей наземной растительности [Peters et al., 2007], а сами эти структуры могут быть основой для образования каркасных адамантоидных соединений. Полученные результаты подтверждают вывод о селективном накоплении адамантанов при биодegradации и о значительном вкладе в нефтематеринское ОВ русской и пангодинских нефтей растительных биополимерных комплексов.

Ароматические УВ в нефтях представлены соединениями, содержащими алкильные заместители, а также гибридными структурами, в которых наряду с ароматическими циклами присутствуют нафтеновые.

Среди ароматических УВ во всех нефтях в максимальной концентрации содержатся моноарены (табл. 3). Распределение аренов с двумя и более бензольными кольцами в русской и метановой пангодинской нефтях схожи: би- > поли- > три- (в порядке уменьшения концентрации). В барсуковской нефти триарены преобладают над поли- и биаренами, а в сеноманской пангодинской нефти полиаренов больше, чем три- и биаренов.

В изученных сеноманских нефтях, которые являются высоко- и умеренно биодegradированными, моноароматические УВ представлены преимущественно нафтенозамещенными соединениями. Алкилзамещенные бензолы в этих нефтях содержатся в крайне низких концентрациях — за пределами аналитического обнаружения. В барсуковской нефти содержание нафтенобензолов с одним насыщенным циклом превышает содержание би- > три- > пентанафтенобензолов. Нафтенобензолы русской нефти по концентрациям располагаются в ряд: моно- > три- > тетра- > ди- > пентанафтенобензолы. В сеноманской пангодинской нефти состав нафтенобензолов не определялся. В метановой пангодинской нефти *n*-алкилбензолы и орто-, мета- и параалкилтолуолы представлены гомологическими сериями с числом атомов углерода от 12 до 28. Среди изомеров алкилтолуолов преобладают наиболее термодинамически стабильные параизомеры. Таким образом, показано, что алкилзамещенные бензолы наряду с *n*-алканами подвергаются микробильному окислению.

Во фракции биароматических УВ идентифицированы нафталин, метилнафталины, изомеры ди- и триметилнафталинов. Изученные нефти различаются по групповому составу алкилнафталинов, что, по-видимому, обусловлено различиями в составе исходного ОВ и условиями осадконакопления. Так, в русской и метановой пангодинской нефтях алкилнафталины по концентрациям располагаются в ряд: ди- > моно- > триметилнафталины > нафталин, тогда как в барсуковской нефти преобладают триметилнафталины (рис. 2, а). Следует отметить, что в сеноманской пангодинской нефти затруднена идентификация триметилнафталинов, пики которых элюируются на фоне «нафтенового горба». В этой нефти содержание метилнафталинов выше, чем содержание нафталина, диметилнафталинов. В русской и барсуковской нефтях нафтенонафталины с одним насыщенным циклом преобладают над би- и тринафтенонафталинами.

В групповом составе триароматических УВ ряда фенантрена, так же как и для алкилнафталинов, наблюдаются заметные различия: в русской нефти содержится самое высокое количество фенантрена, в метановой пангодинской — метилфенантронов, в барсуковской — диметилфенантронов (см. рис. 2, б). В сеноманской пангодинской нефти отчетливо идентифицируются только три- и тетраметилфенантроны, тогда как идентификация фенантрена и метилфенантронов затруднена на фоне «нафтенового горба». Нафтенофенантроны в изученных сеноманских нефтях представлены преимущественно соединениями с одним насыщенным циклом.

Геохимические параметры по составу алкилнафталинов и алкилфенантронов (см. табл. 3), отражающие степень катагенетической преобразованности [Radke et al., 1986; Головкин и др., 2014], хорошо согласуются со стерановыми (стераны C₂₉: 20S/(20S + 20R), ββ (20S + 20R)/αα20R, αα20S/αα20R) и терпановыми (Ts/Tm) индексами зрелости (см. табл. 2).

Информация о структурно-групповых характеристиках смол и асфальтенов изученных нефтей приведена в табл. 4. Смолы исследованы во всех пробах. Структурные особенности асфальтенов панго-

Таблица 2. Геохимические показатели нефтей по составу насыщенных углеводородов

Параметр	Месторождение			
	Русское	Барсуковское	Пангодинское	
Интервал отбора пробы, м	871—898	1821—1829	1275—1277	2786—2789
<i>n</i> -Алканы и ациклические изопренаны:				
<i>n</i> -C ₂₇ / <i>n</i> -C ₁₇	Не опр.	1.40	Не опр.	0.89
пристан/фитан	»	1.24	0.88	2.02
пристан/ <i>n</i> -C ₁₇	»	21.00	2.22	0.64
фитан/ <i>n</i> -C ₁₈	»	8.50	5.63	0.30
(пристан + фитан)/(<i>n</i> -C ₁₇ + <i>n</i> -C ₁₈)	»	12.67	3.27	0.46
Стераны:				
стераны C ₂₉ /стераны C ₂₇	1.05	0.77	1.17	1.00
βα/ (αα + ββ)	0.69	0.68	0.87	1.05
стераны C ₂₉ : 20S/(20S+20R)	0.44	0.40	0.47	0.49
стераны C ₂₉ : ββ(20S+20R)/αα20R	3.62	2.94	5.01	5.30
стераны C ₂₉ : αα20S/αα20R	1.23	0.65	1.67	2.00
Терпаны:				
Ts/Tm	1.25	1.23	2.00	3.73
гомогопаны C ₃₅ /гомогопаны C ₃₄	0.92	0.88	0.69	0.62
$I_{tc} = 2 \cdot \Sigma C_{19-20} / \Sigma C_{23-26}$ (трициклановый индекс)	0.94	0.37	1.60	0.79
гомогопаны C ₃₁ : 22S/(22S+22R)	0.63	0.62	0.59	0.60
гомогопаны C ₃₂ : 22S/(22S+22R)	0.56	0.60	0.59	0.64
диагопан C ₃₀ /гопан C ₃₀	0.26	0.07	0.20	0.41

Таблица 3. Геохимическая характеристика нефтей по составу ароматических углеводородов

Параметр	Месторождение			
	Русское	Барсуковское	Пангодинское	
Интервал отбора проб, м	871—898	1821—1829	1275—1277	2786—2789
Содержание в нефти, мас. %:				
моноарены	18.1	12.0	17.5	10.7
биарены	10.3	7.2	6.5	4.1
триарены	2.0	10.5	7.6	3.9
полиарены	7.4	8.6	8.1	3.8
Геохимический параметр:				
MNR = 2-метил-/1-метилнф	1.44	1.64	1.78	1.61
DNR2 = (2,6- + 2,7-дмн)/1,5- дмн	3.19	2.71	4.42	5.31
TNR6 = (1,3,7- + 1,3,6- тмн)/(1,2,5- + 1,2,7-тмн)	2.25	2.24	Не опр.	4.29
MPI-1 = 1,5(2- + 3-мф)/(ф + 1-мф + 9-мф)	1.15	1.22	»	1.38
MPI-3 = (2- + 3-мф)/(9- + 1-мф)	0.76	0.81	»	0.92

Примечание. нф – нафталин; дмн – диметилнафталин; тмн – триметилнафталин; ф – фенантрен; мф – метилфенантрен.

динских нефтей не анализировались, поскольку их не удалось извлечь в достаточном для исследований количестве из-за очень низкого содержания (см. табл. 1).

Гетероциклические компоненты исследованных нефтей близки по элементному составу (см. табл. 4), в смолах по сравнению с асфальтенами чуть выше отношение Н/С. **Смолы являются моноблочными**, но молекулярная масса пангодинских смол ниже по сравнению с барсуковской и русской нефтями (см. табл. 4). Асфальтеновые структуры закономерно крупнее: барсуковские асфальтены двухблочные, и их молекулярный вес меньше по сравнению с трехблочными асфальтенами русской нефти.

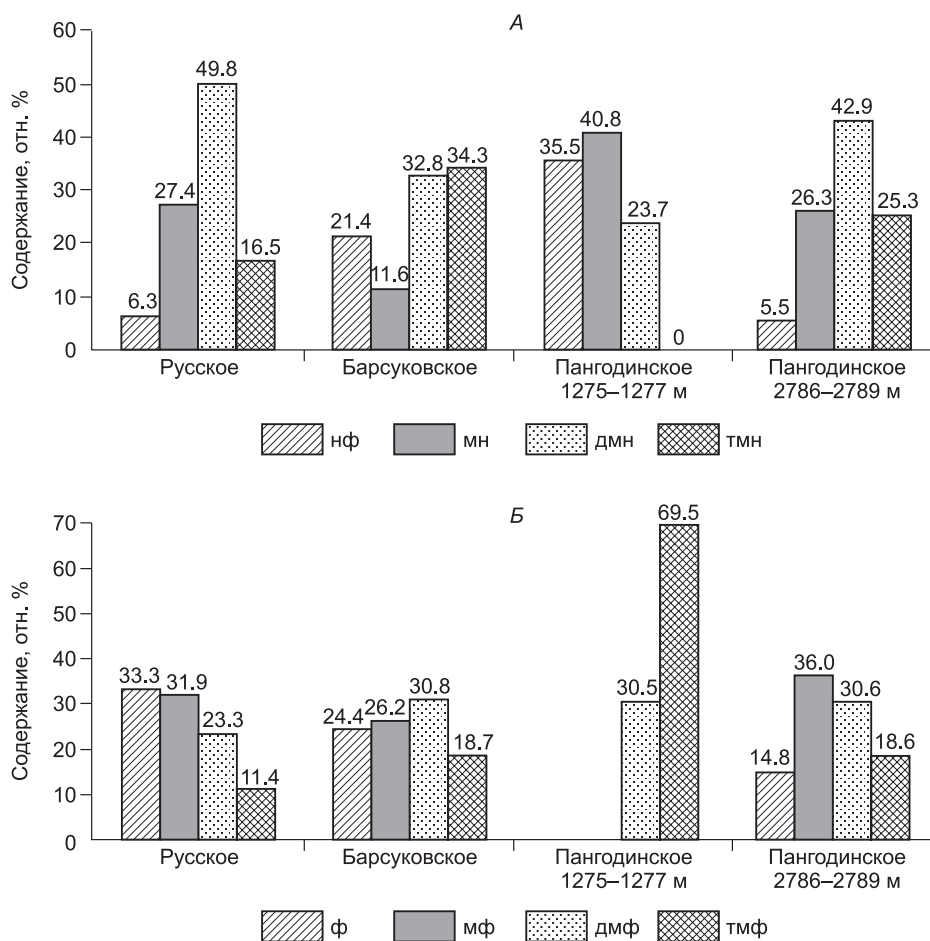


Рис. 2. Групповой состав: А — алкилнафталинов, Б — алкилфенантронов изученных нефтей.

мн — метилнафталины. Остальные усл. обозн. см. в табл. 3.

В смолах барсуковской нефти атомы углерода по структурным фрагментам — ароматическим, нафтеновым и алкильным — распределены равномерно (см. табл. 4). В составе смол сеноманской пангодинской нефти преобладают нафтеновые структуры, чуть меньше ароматических и далее алкильных фрагментов.

Смола метановой пангодинской нефти наиболее ароматизированы, далее в порядке убывания следуют алкильные и нафтеновые фрагменты. Смола русской нефти обогащена циклановыми блоками, в них чуть меньше ароматических структур, а алкильных почти вдвое меньше, чем ароматических. Исследованные асфальтены закономерно обогащены нафтеновыми и ареновыми фрагментами, а на алкильные приходится не более 5 %. Асфальтены русской нефти более ароматизированы по сравнению с барсуковскими.

Общая цикличность ($K_{\text{общ}}$) молекул смол барсуковской и русской нефтей существенно выше, чем пангодинской. В смолах русской нефти количество нафтеновых колец преобладает над количеством ароматических, а в молекулах смол барсуковской нефти их соотношение ≈ 1 . Для смол нафтеновой пангодинской нефти характерно преобладание нафтеновых колец над ароматическими, а в метановой — ароматических над нафтеновыми. Общее количество колец в асфальтенах русской нефти, так же как в смолах, выше по сравнению с барсуковской пробой. Для средних молекул асфальтенов барсуковской нефти характерно преобладание насыщенных циклов над ароматическими, а в асфальтенах русской нефти чуть больше ароматических, чем насыщенных.

Алифатические структуры (C_n) в смолах барсуковской нефти содержат в среднем 15 углеродных атомов, в смолах пангодинских нефтей — 11, а в русской нефти — 9 (см. табл. 4). На концевые метильные группы приходится около трех углеродных атомов (C_γ), что указывает на слаборазветвленный характер алкильных заместителей. Алкильное обрамление в молекулах асфальтенов как барсуковской, так и русской нефтей весьма скудное и содержит около четырех углеродных атомов.

Таблица 4.

**Общие характеристики и средние структурные параметры смол
и асфальтенов исследованных нефтей**

Параметр	Месторождение					
	Барсуковское		Русское		Пангодинское	
Интервал отбора, м	1821—1829		871—898		1275—1277	2786—2789
Показатель	См	А	См	А	См	См
Молекулярная масса, а.е.м.	645	1175	687	1708	556	443
Элементный состав, мас. %:						
С	83.5	85.9	84.2	84.0	83.5	84.2
Н	9.5	7.2	9.1	6.9	9.5	9.1
N	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
S	2.0	1.9	1.4	1.2	1.4	1.3
O	4.0	4.2	4.4	7.0	4.7	4.5
H/C	0.11	0.08	0.11	0.08	0.11	0.11
Число атомов в средней молекуле:						
C_a	15.4	38.8	16.5	61.2	12.6	13.4
C_n	14.8	41.3	22.9	54.4	15.4	7.0
C_{II}	14.7	4.0	8.79	3.99	10.7	10.7
C_α	5.8	11.3	6.1	16.6	5.0	3.9
C_γ	3.2	4.0	3.5	4.0	3.2	2.2
Распределение атомов углерода, %:						
f_a	34.3	46.1	34.3	51.2	32.6	43.0
f_n	33.0	49.1	47.5	45.5	39.8	22.7
f_{II}	32.8	4.8	18.2	3.3	27.6	34.3
Кольцевой состав:						
$K_{общ}$	7.3	22.8	9.4	29.2	6.7	5.0
K_a	3.7	9.6	3.9	15.4	2.9	3.2
K_n	3.6	13.2	5.5	13.8	3.8	1.7
Среднее число структурных блоков, m_a	1.3	1.8	1.3	2.5	1.2	0.8

Примечание. См – смолы; А – асфальтены; C_a , C_n , C_{II} , C_α , C_γ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул, в α -положениях к гетерофункциональным и ароматическим ядрам и в несвязанных с последними терминальных метильных группах соответственно; f_a , f_n и f_{II} – доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; $K_{общ}$ – общее число колец, K_a и K_n – количества ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле.

Структурные характеристики исследованных смол и асфальтенов соответствуют представлениям о гетероциклических компонентах нефтей [Борисова, Конторович, 2008; Борисова, 2009; Головкин и др., 2012]. Соотношения в элементном составе (H/C, содержание серы) и между структурными фрагментами смол и асфальтенов подтверждают вывод о смешанном генезисе нефтематеринского ОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что изученные сенноманские нефти по физико-химическим показателям являются тяжелыми, высоковязкими, смолистыми и содержат мало асфальтенов. По распределению УВ компонентов они являются нафтеновыми. Информация по распределению *n*-алканов и ациклических изопренанов, повышенные суммарные концентрации изоалканов, цикланов, аренов, а также, возможно, следовые количества или отсутствие алкилбензолов указывают на значительную микробальную окисленность нафтеновых нефтей.

Согласно данным о составе стерановых и терпановых УВ-биомаркеров и структурно-групповых характеристиках смол и асфальтенов, исследованные нефти образовались за счет нефтематеринского органического вещества смешанного генезиса в условиях главной зоны нефтеобразования. Выявленные различия концентрационных соотношений между УВ и структурными особенностями гетероцикличе-

ских компонентов обусловлены разным вкладом в состав нефтематеринского ОВ аквагенных и террагенных компонентов и особенностями условий его захоронения. Вместе с тем гетерогенность исследованных нефтей может быть связана не только со спецификой состава ОВ единой нефтематеринской толщи, но и с особенностями формирования самих месторождений. Из истории возникновения ловушек типа Русского месторождения следует, что эти бескорневые структуры на протяжении юры и большей части мела практически не обособлялись и были сформированы лишь благодаря кайнозойским тектоническим движениям [Конторович, 2009]. С этим же периодом связана интенсивная дизъюнктивная тектоника, которая переформировала первичные верхнеюрские и вышележащие залежи, создав новые крупные залежи в сеномане в результате вертикальной миграции.

И наконец, установленные высокие концентрации адамантоидов в составе сеноманских русской и пангодинской нефтей обусловлены их селективным накоплением при биодегградации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барсуковское** нефтегазоконденсатное месторождение // Горные ведомости, 2008, № 3, с. 86—91.
- Богомолов А.И., Темялко М.Б., Хотынцева Л.И.** Современные методы анализа нефтей. Л., Недра, 1984, 432 с.
- Борисова Л.С.** Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири // Геология нефти и газа, 2009, № 1, с. 76—80.
- Борисова Л.С., Конторович А.Э.** Геохимия смол рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири // ДАН, 2008, т. 420, № 3, с. 1—3.
- Борисова Л.С., Конторович А.Э.** Генетические особенности состава и структуры смол западно-сибирских нефтей // Материалы Всероссийской научной конференции «Успехи органической геохимии» 11—15 октября 2010 г. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 52—55.
- Галишев М.А., Гурко Н.Н., Кондакова Т.Н.** Типизация нефтей Западной Сибири как отражение особенностей исходного ОВ и их эволюции под влиянием вторичных процессов // Актуальные вопросы геохимии нефти и газа. Л., ВНИГРИ, 1984, с. 27—40.
- 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.
- Головко А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С., Фурсенко Е.А.** Состав и распределение алкилнафталинов в нефтях Западной Сибири // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 931—940.
- Гончаров И.В.** Геохимия нефтей Западной Сибири. М., Недра, 1987, 181 с.
- Гурко Н.Н., Галишев М.А.** К вопросу о генезисе нафтеновых нефтей // Геохимия, 1981, № 1, с. 1591—1598.
- Добрянский А.Ф.** Геохимия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1948, 476 с.
- Каширцев В.А.** Органическая геохимия нафтидов Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.
- Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М.О., Лавренов А.В.** Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений севера Западной Сибири // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1227—1235.
- Конторович А.Э.** Очерки теории нафтидогенеза / Ред. С.Г. Неручев. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004, 545 с.
- Конторович А.Э., Растегин А.А.** Прогноз фазового состояния углеводородов в залежах // Применение математических методов и ЭВМ при поиске и разведке месторождений нефти и газа. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1976, с. 27—38. (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 220).
- Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.И., Сурков В.С., Трофимук А.А., Эрвье Ю.Г.** Геология нефти и газа Западной Сибири. М., Недра, 1975, 679 с.
- Конторович А.Э., Бахтуров С.Ф., Башарин А.К., Беляев С.Ю., Бурштейн Л.М., Конторович А.А., Кринин В.А., Ларичев А.И., Ли Году, Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Фрадкин Г.С., Хоменко А.В.** Разновозрастные очаги нафтидообразования и нафтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (11), с. 1676—1693.
- Конторович В.А.** Мезозойско-кайнозойская тектоника и нефтегазоносность Западной Сибири // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (4), с. 461—474.
- Нефтегазоносные бассейны** и регионы Сибири. Вып. 3. Енисей-Хатангский бассейн / Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1994, 71 с.
- Пангодинское** газоконденсатное месторождение // Горные ведомости, 2006, № 5, с. 82—87.

- Певнева Г.С., Воронежская Н.Г., Головки Ю.А., Головки А.К.** Нафтоароматические углеводороды нефтей различного генезиса // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 375—383.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.
- Русское** газонефтяное месторождение // Горные ведомости, 2005, № 8, с. 82—87.
- Стасова О.Ф.** Типы мезозойских нефтей Западной Сибири // Рассеянное органическое вещество горных пород и методы его изучения. Новосибирск, 1977, с. 83—88. (Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 288).
- Тиссо В., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.
- Фурсенко Е.А., Борисова Л.С.** Роль процессов биodeградации в формировании состава нефтей и конденсатов из нижнемеловых отложений Западной Сибири // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2006, № 5—6, с. 44—51.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.** The biomarker guide. New York, Cambridge University Press, 2007, v. 1, 471 p.; v. 2, 684 p.
- Radke M., Welte D.H., Willisch H.** Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type // Org. Geochem., 1986, v. 10, № 1—3, p. 51—63.
- Shimoyama A., Hagiwara M., Nomoto S.** Naphthalenes in Neogene sediments of Shinjo Basin, Japan // Geochem. J., 2000, v. 34, p. 333—340.
- Sivan P., Datta G.C., Singh R.R.** Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India // Org. Geochem, 2008, v. 39, p. 1620—1630.

*Поступила в редакцию
2 декабря 2015 г.*