

УДК 665.61+553.982.2+547.91

DOI: 10.15372/ChUR2021316

## Особенности состава и свойств нефтей венд-нижнекембрийских и рифейских отложений центральной части Сибирской платформы

А. Р. АХМЕДОВА<sup>1</sup>, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА<sup>2</sup>, О. В. ШИГАНОВА<sup>1</sup><sup>1</sup>Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, Новосибирск (Россия)

E-mail: ahmedova-sniiggims@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск (Россия)

(Поступила 19.10.20; после доработки 01.02.21)

### Аннотация

Нефти центральной части Сибирской платформы очень разнообразны по своим физико-химическим свойствам. На основе данных о групповом составе углеводородов и содержании смолисто-асфальтеновых веществ изученные нефти разделены на четыре группы. В каждой группе нефтей определены их физико-химические свойства. Методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии выявлены особенности индивидуального состава насыщенных (*n*-алканы, изопrenoиды, 12- и 13-монометилалканы, циклопентаны, циклогексаны, терпаны и стераны) и ароматических (алкилбензолы, нафталины, флуорены, бифенилы, фенантрены) углеводородов. Определены закономерности изменения состава и физико-химических свойств при переходе от нефтей I группы, характеризующихся невысоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, к высокосмолистым нефтям IV группы. Эти изменения преимущественно связаны с различием в условиях накопления исходного нефтематеринского вещества и степени его термического преобразования.

**Ключевые слова:** Сибирская платформа, Восточная Сибирь, нефть, углеводороды, стераны, гопаны, ароматические углеводороды

### ВВЕДЕНИЕ

Месторождения нефти и газа центральной части Восточной Сибири являются основной сырьевой базой нефтегазового комплекса “Восточная Сибирь – Тихий океан”. На данной территории сосредоточены свыше 40 крупных и гигантских месторождений, преимущественно в отложениях верхнего протерозоя (рифей (R), венд (V)) и нижнего кембрия (С) – Юрубчено-Тохомское, Собинское, Верхнечонское, Талаканское и др. Однако большая часть запасов – трудноизвлекаемые, так как месторождения имеют сложное геологическое строение и низкую степень изученности и разведанности (степень раз-

веданности (вместе с Дальним Востоком) – 11.8 %, в то время как в целом по стране – 44 %) [1]. Изучение состава и свойств нефтей позволяет выявить не только источник углеводородов (УВ), но и его качественно-количественную продуктивность, определить состояние углеводородов в недрах, фазовый состав их залежей, что зависит не только от параметров среды, но и, в первую очередь, определяется фациально-генетическим (биоцинотическим) типом органического вещества (ОВ), степенью его термической преобразованности (зрелости, катагенеза). В настоящее время, с появлением новых данных о составе нефтей и рассеянного ОВ центральной части Восточной

Сибири, представление об их источниках генерации периодически меняется и уточняется [2–5]. Большая часть работ основывается преимущественно на составе насыщенных УВ, таких как нормальные и изопреноидные алканы, стераны и терпаны. Однако получить более полную картину и выработать критерии прогноза нефтегазоносности возможно благодаря комплексному подходу с рассмотрением большего числа классов соединений, в том числе и ароматических. Так, например, в работе [6] при изучении состава насыщенных и ароматических УВ (моно- и триароматических стероидов, фенантронов) и серосодержащих соединений (тиофена и его метилзамещенных гомологов) во флюидах Байкитской антеклизы были выделены районы преимущественного влияния генетического, катагенетического и миграционного факторов на состав нефтей, а также определены геохимические показатели, наиболее подверженные определенному фактору. В работе [7] на основе оценки распределения биомаркеров-фенантронов в ОВ и нефтях из докембрийских, фанерозойских отложений Сибирской платформы предложена тригонограмма для диагностики типа исходного ОВ пород и типизации генетически связанных с ним нефтей.

Цель данной работы – выявление особенностей группового и индивидуального состава насыщенных и ароматических УВ и свойств нефтей центральной части Восточной Сибири.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные образцы нефтей отобраны из поисковых и разведочных скважин трех нефтегазоносных областей (НГО) центральной части Сибирской платформы: Непско-Ботуобинской, Байкитской и Катангской. В тектоническом плане скважины расположены в пределах одноименных структур: Катангской седловины, Байкитской и Непско-Ботуобинской антеклиз, а также части Предпатомского прогиба, который относится к Непско-Ботуобинской НГО. Продуктивными в пределах Непско-Ботуобинской НГО являются породы терригенного комплекса венда, перекрывающие их породы венд-кембрийского и нижнекембрийского карбонатных комплексов, Катангской НГО – вендские отложения терригенного комплекса, а Байкитской НГО – карбонаты рифейского комплекса и терригенно-карбонатный комплекс венда.

Физико-химические свойства нефтей (всего 81 образец) изучены в соответствии со стан-

дартными методиками [8, 9]. Состав ациклических алканов исследовали методом газожидкостной хроматографии насыщенной фракции нефти. Условия анализа описаны в [10]. Анализ циклических насыщенных и ароматических УВ из гексановой фракции, выделенной из 25 нефтей методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия (IV степени активности по Брокману), проводили методом хромато-масс-спектрометрии, условия анализа описаны в [11]. Отдельные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам. Для этого привлекали спектроструктурные корреляции, приведенные в работах [12, 13], а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 2005, содержащую более 190 тыс. соединений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства исследованных нефтей представлены в табл. 1. Содержание бензиновой фракции большинства нефтей составляет 10–23 % (в единичных образцах 35–40 %), а температура начала кипения – до 100 °С. По групповому составу УВ исследованные нефти относятся к метаново-нафтовым (Me-N) и содержат 50–80 % насыщенных УВ. Содержание ароматических УВ (N-Ar) в 2–4 раза ниже насыщенных и для большинства образцов составляет 13–21 %. По содержанию смолистых компонентов нефти Байкитской антеклизы преимущественно смолистые (5.5–11.6 %), Катангской седловины – смолистые (6.4–12.5 %) и высокосмолистые (15.3–27.0 %), а Непско-Ботуобинской антеклизы и Предпатомского прогиба – преимущественно высокосмолистые (15.3–30.3 %). Нефти Байкитской антеклизы не содержат асфальтенов. На территории Катангской седловины встречаются нефти как без асфальтенов, так и с их невысоким содержанием (0.2–1.6 %). Большая часть нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы и Предпатомского прогиба содержат асфальтены от долей процента до 9.7 и 5.0 % соответственно (см. табл. 1).

Согласно стандартной классификации [8], изученные образцы нефтей по содержанию серы подразделяются на два класса: малосернистые и сернистые. К сернистым относятся нефти Непско-Ботуобинской антеклизы и Предпатомского прогиба (0.61–1.43 %), остальные нефти – к малосернистым (до 0.60 % серы). Увеличение содержания серы связано преимущественно с ростом содержания в нефтях смолисто-асфальтеновых компонентов. С увеличением возраста

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства и групповой состав нефтей

Возраст коллектора (число образцов)	Выход фракции до 200 °С	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Сера, %	Me-N, %	N-Ar, %	Смолы, %	Асфальтены, %
<b>Байкитская антеклиз</b>							
R (12)	16.2–36.0 21.9	818.0–862.9 836.0	0.00–0.64 0.26	59.7–76.5 72.1	13.0–19.1 16.9	5.5–21.2 11.0	0
V <sub>1</sub> (1)	24.5	821.0	0.18	75.1	16.6	8.31	0
<b>Катангская седловина</b>							
V <sub>1</sub> (11)	3.6–40.2 16.1	790.0–870.0 837.5	0.00–0.61 0.25	55.0–82.1 71.0	7.6–19.2 13.5	6.4–27.0 15.2	0–1.6 0.3
<b>Непско-Ботуобинская антеклиз</b>							
Є <sub>1-3</sub> (4)	5.1–15.1 11.1	849.0–907.0 869.8	0.13–0.81 0.55	53.4–68.2 61.5	16.5–21.7 19.7	14.7–22.0 17.1	0.1–3.5 1.7
V <sub>2</sub> -Є <sub>1</sub> (11)	7.4–24.4 15.5	830.4–911.9 865.4	0.12–1.24 0.70	47.2–71.8 59.6	16.1–21.4 18.5	9.1–30.3 19.9	0–7.9 2.0
V <sub>1-2</sub> (37)	2.4–40.7 15.1	797.0–998.2 864.6	0.00–1.43 0.62	44.1–76.9 61.4	13.5–29.5 19.8	4.5–28.8 17.0	0–9.7 1.4
<b>Предпатомский прогиб</b>							
Є <sub>1</sub> (1)	15.9	874.0	1.04	61.5	21.6	16.6	0.3
V <sub>2</sub> -Є <sub>1</sub> (4)	6.1–24.9 13.6	874.0–891.3 882.1	0.48–1.17 0.84	47.4–56.1 51.0	20.2–25.5 22.9	20.4–26.7 23.5	0.9–5.0 2.7

Примечание. В числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее.

вмещающих отложений наблюдается тенденция к снижению содержания серы и смолисто-асфальтеновых компонентов.

По плотности нефти Байкитской антеклизы и Катангской седловины относятся к особо легким (плотность до 830.0 кг/м<sup>3</sup>) и легким (830.1–850.0 кг/м<sup>3</sup>). Среди нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы встречаются все типы нефтей – от особо легких (797.0 кг/м<sup>3</sup>) до битуминозных (свыше 895.0 кг/м<sup>3</sup>), но преобладают средние (850.1–870.0 кг/м<sup>3</sup>) и тяжелые (870.1–895.0 кг/м<sup>3</sup>). Нефти Предпатомского прогиба относятся к тяжелым (874.0–891.3 кг/м<sup>3</sup>). С увеличением глубины залегания и содержания насыщенных УВ плотность нефтей снижается.

По содержанию парафинов нефти относятся преимущественно к парафинистым (3.0–5.6 %) и малопарафинистым (0.7–2.5 %), беспарафиновые (до 0.5 %) встречаются значительно реже. Содержание парафинов не зависит от возраста вмещающих отложений.

На рис. 1 показано разделение нефтей по содержанию отдельных групп УВ и смолисто-асфальтеновых веществ на четыре группы. К I группе относятся преимущественно нефти рифея Байкитской НГО и некоторые нефти венда Катангской и Непско-Ботуобинской НГО, которые содержат от 13 до 22 % N-Ar соединений, 5–13 % смолисто-асфальтеновых веществ и 68–78 % Me-N УВ. Вторую группу составляют

нефти из вендских отложений Катангской седловины, которые характеризуются более высоким содержанием насыщенных УВ (65–84 %) и пониженным – ароматических соединений (8–15 %) по сравнению с нефтями I группы, содержание смолисто-асфальтеновых компонентов составляет 8–18 %. К III группе отнесены нефти Непско-Ботуобинской НГО и единичные образцы венда Катангской и рифея Байкитской НГО, они более богаты ароматическими (13–28 %) и смолисто-асфальтеновыми компонентами (10–24 %) по сравнению с предыдущими группами. Четвертую группу составляют нефти, залегающие в отложениях от венда до кембрия в пределах Непско-Ботуобинской НГО. Это нефти с самым высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (25–35 %), возможно, вследствие оттока части флюидов из соответствующих залежей, и с самым низким содержанием насыщенных УВ (42–65 %). Содержание же ароматических УВ меняется в узком диапазоне и составляет 12–27 % (см. рис. 1).

Состав и свойства нефтей зависят от многих факторов, в первую очередь от фациально-генетического типа исходного ОВ, условий его формирования в диагенезе, а также от дальнейших термобарических условий преобразования в катагенезе. Для анализа особенностей индивидуального состава УВ нефтей каждой группы были выбраны образцы, геологические характе-

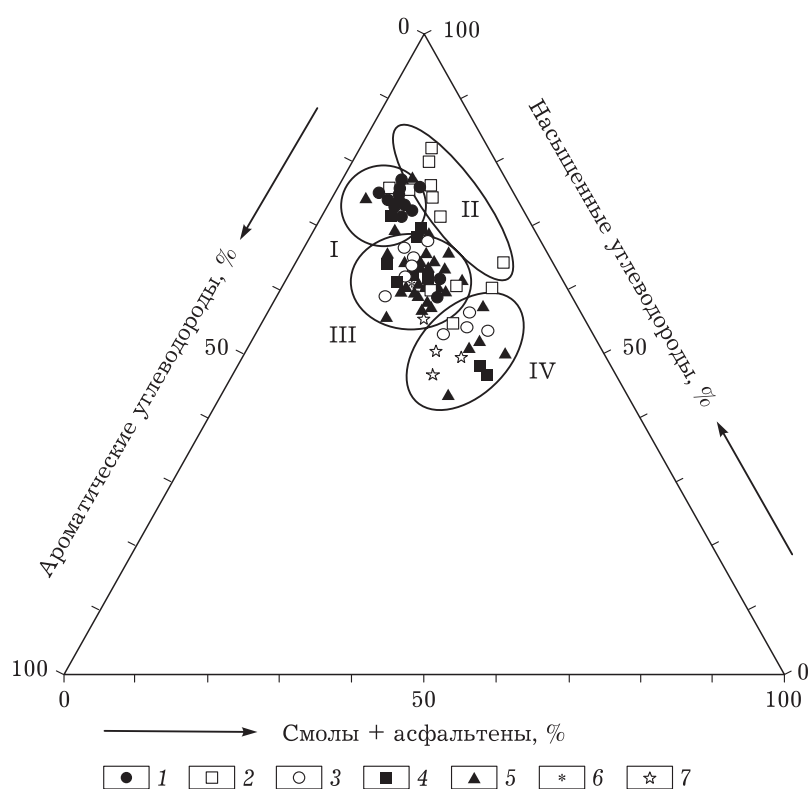


Рис. 1. Дифференциация нефтей по групповому углеводородному составу: 1 – R, Байкитская антеклиз; 2 – V, Катангская седловина; 3–5 – Непско-Ботуобинская антеклиз: 3 – С, 4 – V-С, 5 – V; 6,7 – Предпатомский прогиб: 6 – С, 7 – V-С.

ристики и некоторые свойства которых приведены в табл. 2.

Ациклические алканы изученных нефтей представлены  $n$ -алканами  $C_{10}$ – $C_{35}$  и выше, изопреноидами  $C_{13}$ – $C_{25}$ , а также 12- и 13-монометилалканами (ММА) состава  $C_{19}$ – $C_{30}$  [11, 14]. Эти ММА, так называемые mid chain X-compounds [5], являются “визитной карточкой” флюидов из рифей-венд-кембрийских отложений Восточной Сибири и, кроме того, встречаются в протерозойских нефтях и породах нескольких континентов [5, 15, 16]. Происхождение ММА точно не известно, однако показано, что биопродуцентами могут служить цианобактерии, губки и бесцветные сульфидокисляющие бактерии [17, 18].

Алканы нормального строения характеризуются унимодальным распределением с максимумом в низкомолекулярной области ( $n$ - $C_{15}$ , иногда  $n$ - $C_{17}$ ) (рис. 2), что характерно для нефтей аквагенного генезиса (генерированных преимущественно водорослевым ОВ). Значительное преобладание  $n$ -алканов в составе ациклических соединений свидетельствует об отсутствии процессов биодеградации [15]. При переходе от

метаново-нафтеновых нефтей I группы к высокосмолистым IV группы содержание  $n$ -алканов в составе ациклических УВ снижается по средним значениям от 70 до 62 %, а изопреноидов и 12- и 13-ММА растет от 21 до 27 и от 8 до 11 % соответственно. Особенностью состава  $n$ -алканов нефтей из осадков рифея I группы является преобладание в диапазоне  $C_{16}$ – $C_{25}$  четных гомологов (чет/нечет > 1) (табл. 3).

В составе изопреноидов для большинства образцов фитан (Ph) преобладает над пристаном (Pr), соотношение Pr/Ph < 1, что свидетельствует о восстановительных условиях седиментации ОВ. Исключения составляют два образца из I группы (№ 1 и 3, см. табл. 2), которые характеризуются повышенными значениями отношения Pr/Ph – 1.7 и 1.1 соответственно.

Значения отношений Pr/ $n$ - $C_{17}$  и Ph/ $n$ - $C_{18}$ , как и изопреноидный коэффициент (Ki), в целом снижаются при переходе от IV группы к I группе (см. табл. 3), что свидетельствует, согласно [19], о большей термической преобразованности нефтей I группы.

Профиль распределения алкилзамещенных гомологов циклопентана состава  $C_{11}$ – $C_{29}$  бимо-

ТАБЛИЦА 2

Характеристика исследованных нефтей отдельных групп

№ п.п.	Площадь, номер скважины	Глубина отбора, м	Возраст, свита	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание, %		Группа нефти
					Сера	Смолы	
<b>Байкитская антеклиза</b>							
1	Юрубченская, 5	2285–2295	R	818.0	0.54	10.8	I
2	Юрубченская, 8	2271–2284	R, юрубченская	826.0	0.22	9.6	I
3	Вэдрэшевская, 5	2329–2360	R	840.0	0.10	7.4	I
4	Юрубченская, 108	2500.0	R, юктенская, I	827.0	0.17	11.6	I
<b>Катангская седловина</b>							
5	Джелиндуконская, 103	2587–2638	V, ванаварская	790.0	0.61	9.6	II
6	Собинская, 32	2648–2651	V, ванаварская	826.0	0.43	12.5	II
7	Собинская, 14	2643–2652	V, ванаварская	841.2	0.34	15.3	II
8	Ванаварская, 1	3103.9–3147	V, ванаварская	820.0	0.18	6.4	I
<b>Непско-Ботубинская антеклиза</b>							
9	Нижнепская, 187	1772–1836	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , усольская	879.0	0.34	23.3	IV
10	Талаканская, 808	988.1–1067.1	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , билирская	830.4	0.38	13.3	III
11	Центрально-Талаканская, 827	1084–1101	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , билирская	845.4	0.76	17.1	III
12	Среднеботубинская, 25	1425–1452	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , билирская	872.1	1.14	26.7	IV
13	Среднеботубинская, 25	1480	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , билирская	862.2	1.24	25.1	IV
14	Верхнечонская, 55	1604–1620	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , успунская	863.1	0.30	15.4	III
15	Восточно-Кийская, 181	2158–2190	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , тэтэрская	838.0	0.84	9.1	I
16	Талаканская, 803	1505–1545	V, паршинская	797.0	0.30	4.5	I
17	Верхнечонская, 96	1612–1620	V, паршинская	865.7	0.35	18.8	III
18	Иллегинское, 421-1	2019–2027	V, хамакинский	887.0	0.51	13.2	III
19	Тас-Юряхская, 560	1939–1946	V, бюкская	857.1	0.54	15.0	III
20	Восточно-Алинское, 304-3П	1449–1463	V, хамакинский	847.0	0.45	11.4	III
21	Иреляхская, 737	2144–2154	V, бюкская	860.8	–	14.4	III
22	Мирнинская, 736	2150–2161	V, курсовская	875.3	0.55	18.5	III
23	Дулисьминская, 4	2542–2547	V, непская	830.1	0.00	8.7	I
<b>Предатомский прогиб</b>							
24	Кугасская, 364-0	1315–1321	C <sub>1</sub> , олекминская	874.0	1.04	16.6	III
25	Верхневилучанская, 677	1709–1722	V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> , юряхская	891.3	0.48	20.4	III

дальний с максимумами на C<sub>14</sub>, C<sub>20</sub> и преобладанием четных гомологов [11], что отвечает боковым алкильным заместителям с нечетным числом атомов углерода. Относительное содержание этих гомологов в диапазоне C<sub>16</sub>–C<sub>25</sub> возрастает в нефтях II–IV групп (см. табл. 3). Основные отличия между группами нефтей связаны с распределением гомологов C<sub>14</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>20</sub>. В нефтях I группы содержание циклопентанов в ряду C<sub>14</sub>–C<sub>17</sub>–C<sub>20</sub> падает, в нефтях III группы – растет, а в нефтях II и IV групп распределение циклопентанов соответствует ряду C<sub>14</sub> ≈ C<sub>20</sub> > C<sub>17</sub>.

Распределение гомологов циклогексана C<sub>11</sub>–C<sub>35</sub>, как и n-алканов, – унимодальное, с максимумом в низкомолекулярной области (C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub>). Среди гомологов C<sub>16</sub>–C<sub>25</sub> в большинстве нефтей I и II групп преобладают четные алкилциклогексаны (за исключением образцов № 5, 15, 23),

а в нефтях III и IV групп – нечетные (см. табл. 3). Метилалкилциклогексаны с заместителями в положениях 1,3-, 1,4- и 1,2- характеризуются унимодальным распределением гомологов состава C<sub>11</sub>–C<sub>31</sub>, с максимумом в области C<sub>14</sub>–C<sub>17</sub> и провалом на C<sub>15</sub>. В диапазоне C<sub>16</sub>–C<sub>25</sub> во всех образцах преобладают нечетные гомологи (чет/нечет < 1) [11]. Их относительное содержание в нефтях всех выделенных групп отличается незначительно (см. табл. 3).

Распределение бициклических сесквитерпанов, наличие которых может быть связано с присутствием в исходном ОВ остатков прокариотических организмов, таких как грибы и губки [16], в нефтях центральной части Сибирской платформы, как было показано ранее [11], однотипно. Содержание дриманов в среднем составляет 50 %, гомодриманов – 40 %, нордриманов – около 10 %.

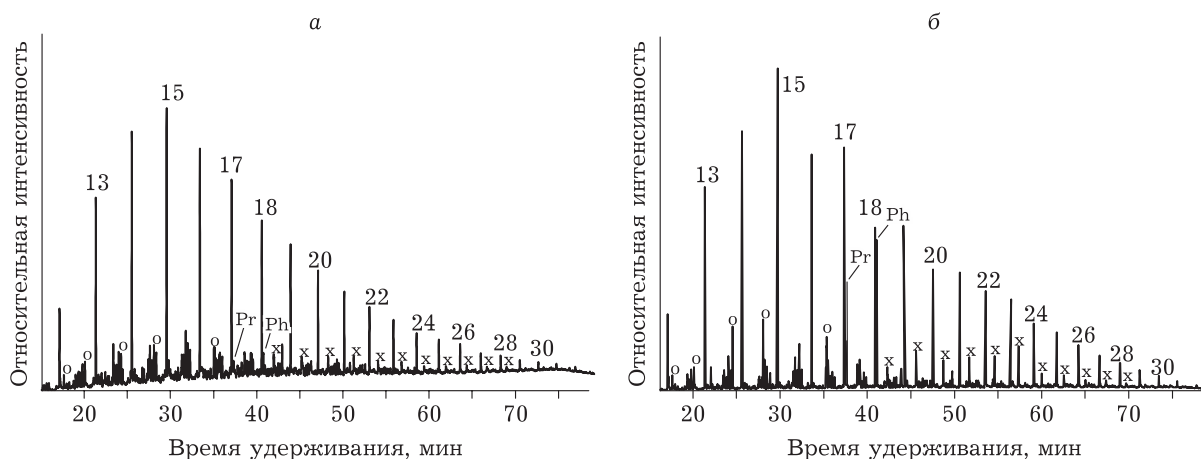


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов по полному ионному току (ТIC), типичное для нефтей различных групп. 13–30 – число атомов углерода в молекуле, Pr – пристан, Ph – фитан, о – изопреноиды, х – 12- и 13-монометилалканы.

Набор хейлантанов, прегнанов, стеранов и пентациклических тритерпанов во всех рассматриваемых нефтях практически идентичен. Среди них доминируют пентацикличе-

ские структурные аналоги гопана  $C_{27}$ – $C_{35}$  [11], что свидетельствует об активной бактериальной деятельности при накоплении исходного ОВ. Гопан  $C_{30}$  преобладает над норгопаном  $C_{29}$ . Среди хейлантанов  $C_{19}$ – $C_{30}$  преобладает  $C_{23}$ , что типично для нефтей морского генезиса. Присутствие тетрациклического терпана  $C_{24}$ , пентациклического гаммацерана, прегнанов  $C_{21}$ – $C_{22}$ , отмеченное для всех исследованных нефтей [14], указывает на повышенную соленость в бассейне осадконакопления (гиперсоленые условия) [16]. Относительное содержание гаммацерана  $C_{30}$  снижается при переходе от нефтей I группы к IV, соотношение гаммацеран /  $17\alpha$ -гопан  $C_{30}$  падает с 0.57 до 0.28 (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Параметры состава насыщенных углеводородов (средние значения)

Параметр	Группа нефтей			
	I	II	III	IV
Pr/Ph	1.01	0.67	0.72	0.77
Pr/ <i>n</i> - $C_{17}$	0.30	0.36	0.50	0.49
Ph/ <i>n</i> - $C_{18}$	0.49	0.70	0.92	0.99
Ki: (Pr + Ph)/( <i>n</i> - $C_{17}$ + <i>n</i> - $C_{18}$ )	0.37	0.50	0.68	0.74
<i>n</i> -Алканы, отн. %	70	69	65	62
Изопреноиды, отн. %	20	23	24	27
12- и 13-ММА, отн. %	10	8	11	11
<i>n</i> -Алканы чет/нечет $C_{16}$ – $C_{25}$	1.03	0.98	0.92	0.89
Циклопентаны чет/нечет $C_{16}$ – $C_{25}$	1.47	1.68	1.63	1.62
Циклогексаны чет/нечет $C_{16}$ – $C_{25}$	1.16	1.05	0.92	0.90
Метилалкилциклогексаны чет/нечет $C_{16}$ – $C_{25}$	0.81	0.85	0.84	0.89
Холестаны $C_{27}$ , отн. %	24	28	18	20
Метилхолестаны $C_{28}$ , отн. %	24	22	28	23
Этилхолестаны $C_{29}$ , отн. %	52	50	54	57
Диастераны/регулярные стераны ( $C_{27}$ – $C_{30}$ )	0.33	0.35	0.20	0.19
Прегнаны ( $C_{21}$ – $C_{22}$ )/стераны $C_{27}$ ( $\alpha\alpha$ , $\beta\beta$ , $\beta\alpha$ )	0.65	0.50	0.56	0.55
Гаммацеран/ $17\alpha$ -гопан $C_{30}$	0.57	0.41	0.32	0.28
28,30-Бисноргопан $C_{28}$ / $17\alpha$ -гопан $C_{30}$	0.38	0.21	0.20	0.13
Диагопан $C_{30}$ / $17\alpha$ -гопан $C_{30}$	0.35	0.33	0.24	0.25
Регулярные стераны $C_{27}$ – $C_{29}$ ( $\alpha\alpha$ , $\beta\beta$ )/ $17\alpha$ -гопаны $C_{29}$ – $C_{33}$	0.63	0.30	0.66	0.53

Доминирование гомогопанов  $C_{35}$  над  $C_{34}$  указывает на морские восстановительные условия седиментации ( $C_{35}/C_{34} \geq 1.5$ ). Кроме того, во всех образцах в значимых концентрациях обнаружен бисноргопан  $C_{28}$ , который образуется в морских восстановительных условиях, в зоне апвеллинга [16], значение отношения  $C_{28}/C_{30}$  при переходе от нефтей I группы к IV снижается от 0.38 до 0.13 (т. е. относительное содержание бисноргопана  $C_{28}$  падает).

Формирование исходного ОВ изученных нефтей протекало преимущественно в карбонатных породах, о чем свидетельствуют низкие содержания диастеранов  $C_{27}$ – $C_{29}$  относительно регулярных стеранов. Однако присутствие в нефтях перегруппированного гопана  $C_{30}$  (диагопана) связано с влиянием на исходное ОВ в породах кислотных катализаторов – глиен [16]. При переходе от нефтей I группы к IV отношение диагопан  $C_{30}$ /гопан  $C_{30}$  падает от 0.35 до 0.25, что, вероятно, связано со снижением содержания глиен в

нефтематеринских породах. Это заключение подтверждается тенденцией к снижению и содержания диастеранов (отношение диа-/регулярные стераны падает от 0.33 до 0.19) (см. табл. 3).

Особенностью распределения регулярных стеранов является преобладание этилхолестанов  $C_{29}$  (больше 50 % относительно суммы регулярных стеранов), биопродуцентом которых в протерозое были колонии цианобактерий – строматолиты (цианобактериальные маты) [20], распространенные только в мелководных зонах (поскольку для их жизни необходим солнечный свет) полностью соленых или, напротив, опресненных вод, а также там, где солевые потоки периодически сменялись пресными. Цианобактерии – древнейшие фотосинтезирующие организмы на Земле (не менее 2.8 млрд лет), играющие ключевую роль в эволюции и существовании биосферы нашей планеты [21]. Нефти III группы отличаются от остальных повышенным содержанием метилхолестанов  $C_{28}$ , представляющих собой производные основных стеролов диатомей [22], и пониженным – холестанов  $C_{27}$ , производных стеролов, доминирующих в фитопланктоне [23]. Это указывает на специфический источник исходного нефтематеринского вещества нефтей III группы.

Ароматические УВ представлены широким спектром соединений ряда бензола, нафталина, флуорена, бифенила и фенантрена. По усредненным данным, представленным в табл. 4, во всех группах нефтей преобладают биароматические УВ, их содержание составляет 42–51 %. Максимальным содержанием моноароматических УВ характеризуются нефти II группы (по средним данным – 39 %), минимальным – I группы (24 %). Содержание триароматических УВ меняется в диапазоне от 19 до 26 % и минимально в нефтях II группы. В целом нефти I, III и IV групп близки по составу ароматических УВ: при преобладании биароматических УВ, моно- и трициклические ароматические УВ присутствуют в близких концентрациях. В нефтях II группы, отличающихся минимальным содержанием суммы ароматических УВ, концентрация моноароматических УВ выше трициклических.

В составе моноаренов в исследованных нефтях идентифицированы гомологические ряды алкилбензолов (АБ), имеющих один заместитель ( $C_0$ -АБ), представляющий собой неразветвленную алифатическую цепь, содержащую от 5 до 31 атома углерода и изомерные им метил- ( $C_1$ ), этил- ( $C_2$ ), а также диметил- ( $C_2$ ) производные АБ. Кроме того, во всех исследованных

нефтях присутствуют АБ, содержащие изопреноидную алифатическую цепь  $C_{20}$  – фитанилбензол (ФтБ) и его замещенные гомологи  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  [11].

В составе АБ в основном преобладают  $C_1$ -гомологи (44–52 %). Их содержание снижается при переходе от нефтей I группы к IV (см. табл. 4). В нефтях I и II групп концентрация отдельных групп АБ снижается в ряду:

ТАБЛИЦА 4

Состав ароматических углеводородов (средние значения) и параметры термической зрелости

Параметр	Группа нефтей			
	I	II	III	IV
Ароматические УВ, % от $\Sigma$ аренов:				
Моноарены	24.5	38.6	25.7	29.0
Биарены	49.9	42.0	50.8	46.5
Триарены	25.6	19.3	23.4	24.5
Алкилбензолы, % на $\Sigma$ гомологов:				
Алкилбензолы	19.3	21.9	30.6	30.0
$C_1$ -Алкилбензолы	52.0	51.9	46.1	44.0
$C_2$ -Алкилбензолы	27.0	23.5	19.8	22.1
$\Sigma$ Фитанилбензолы	1.6	2.7	3.5	3.9
$C_1$ -алкилбензолы <i>мета-/орто</i> <sup>a</sup>	0.67	0.53	0.50	0.47
Алкилбензолы чет/нечет $C_{16}$ - $C_{25}$ <sup>a</sup>	0.82	0.71	0.48	0.52
$C_1$ -алкилбензолы чет/нечет $C_{16}$ - $C_{25}$ <sup>a</sup>	1.31	1.19	1.46	1.55
Нафталины, % на $\Sigma$ гомологов:				
Нафталин	2.7	8.0	1.5	2.5
$C_1$ -Нафталины	12.4	13.9	11.0	9.8
$C_2$ -Нафталины	31.2	22.0	31.8	30.0
$C_3$ -Нафталины	35.9	31.0	37.8	38.7
$C_4$ -Нафталины	17.8	25.1	17.9	19.0
DNR-1 <sup>a</sup>	6.0	3.1	4.7	3.6
MNR <sup>a</sup>	1.5	1.1	1.2	1.1
Бифенилы, % на $\Sigma$ гомологов:				
Бифенил	2.3	3.8	1.9	1.5
$C_1$ -Бифенилы	5.2	5.3	3.9	3.2
$C_2$ -Бифенилы	92.5	90.9	94.2	95.2
Флуорены, % на $\Sigma$ гомологов:				
Флуарен	12.3	8.1	5.1	12.8
$C_1$ -Флуарены	29.0	28.8	30.1	34.0
$C_2$ -Флуарены	58.6	63.1	64.8	53.2
Фенантрены, % на $\Sigma$ гомологов:				
Фенантрен	4.0	3.3	3.2	3.4
$C_1$ -Фенантрены	12.7	8.6	12.2	11.8
$C_2$ -Фенантрены	33.2	27.7	33.1	32.7
$C_3$ -Фенантрены	37.5	43.6	39.2	37.4
$C_4$ -Фенантрены	12.7	16.8	12.2	14.7
MPI-1 <sup>a</sup>	0.8	0.4	0.7	0.6
MTR <sup>a</sup>	1.2	0.7	1.1	1.1
Rc <sup>a</sup>	0.86	0.65	0.79	0.79

<sup>a</sup> Параметр термической зрелости.

$C_1 > C_2 > C_0 > \text{ФтБ}$ , в нефтях III и IV групп:  $C_1 > C_0 > C_2 > \text{ФтБ}$ . Самым низким относительным содержанием ФтБ характеризуются нефти I группы. При переходе от нефтей I группы к IV содержание  $C_0$ -АБ и ФтБ растет, а  $C_1$ - и  $C_2$ -гомологов – падает (см. табл. 4).

Особенности состава АБ и их метилзамещенных гомологов приведены в работе [11]. Распределение *n*-АБ унимодальное с максимумом на  $C_{17}$  и  $C_{21}$ . Высокие концентрации АБ  $C_{21}$  связаны с возможным предшественником этого соединения – полиолефином  $C_{21}H_{32}$  (генэйкоза-3,6,9,12,15,18-гексаен), источником которого являются планктонные водоросли [24]. Во всех группах нефтей в области  $C_{16}$ - $C_{25}$  преобладают нечетные гомологи, за исключением образцов из рифея I группы, в которых, как и в составе *n*-алканов и циклогексанов, преобладают соединения с четным числом атомов углерода. В составе  $C_1$ -АБ (см. табл. 4) во всех группах нефтей преобладают четные гомологи, при этом повышено содержание  $C_{18}$  и  $C_{22}$  [11], т. е. гомологов, содержащих алкильный заместитель той же длины, что и в преобладающих среди  $C_0$ -АБ. Это наблюдение подтверждает тесную связь механизмов образования обеих серий гомологов  $C_0$ -АБ и  $C_1$ -АБ [25]. Значения показателя зрелости *мета-/орто*- $C_1$ -АБ [26, 27] отрицательно коррелируют с величинами отношения изопреноидных алканов к нормальным, снижающимися с увеличением термической преобразованности нефтей [19] и отражающих повышенную термическую зрелость нефтей I группы (см. табл. 3, 4).

Одним из единых биохимических источников *n*-алканов, циклогексанов и АБ являются непредельные жирные кислоты. В результате термокаталитических реакций дегидратационной циклизации, протекающей по схеме: кислота → лактон → кетон → УВ, из непредельных жирных кислот образуется вся гамма алифатических, циклических и ароматических УВ состава  $C_6$ - $C_{35}$  [15]. Это позволяет говорить о генетическом родстве нефтяных *n*-алкилбензолов, алкилциклогексанов и *n*-алканов.

На рис. 3, а, б, г показано распределение биаренов, представленных нафталином, флуореном, бифенилом ( $C_0$ ), и их алкилзамещенных гомологов, содержащих в боковых алкильных цепях до двух (флуорены, бифенилы) и до четырех (нафталины) метильных групп ( $C_1$ - $C_4$ ). По средним значениям во всех выделенных группах нефтей преобладают  $C_3$ -нафталины (31–38 % от суммы нафталинов) (см. табл. 4).

В нефтях I, III и IV групп содержание групп нафталинов снижается в ряду:  $C_3 > C_2 > C_4 > C_1 > C_0$ . Нефти II группы отличаются повышенным содержанием  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_4$  и самым низким содержанием  $C_3$  среди других групп. Максимальные значения параметров термической преобразованности, основанные на реакциях изомеризации гомологов нафталина из менее устойчивых  $\alpha$ -положений метильного заместителя в более стабильные  $\beta$ -положения, такие как MNR, DNR-1 [28], характерны для нефтей I группы, минимальные – для II группы (см. табл. 4).

В составе бифенилов и флуоренов во всех нефтях доминируют  $C_2$ -гомологи (см. рис. 3, а, б), доля которых изменяется в интервале 91–95 и 53–65 % соответственно (см. табл. 4). Максимальная относительная концентрация  $C_2$ -флуоренов присуща нефтям II и III групп.

Триарены представлены фенантреном  $C_0$  и его метилзамещенными гомологами:  $C_1$ - $C_4$  (см. рис. 3, в) с максимальной концентрацией  $C_2$ - и  $C_3$ -фенантренов [11]. По средним значениям во всех исследованных нефтях преобладают  $C_3$ -гомологи (см. табл. 4). Содержание фенантренов в нефтях I и III групп падает в ряду:  $C_3 > C_2 > C_1 = C_4 > C_0$ , а в нефтях II и IV групп:  $C_3 > C_2 > C_4 > C_1 > C_0$ .

Фенантреновые индексы зрелости MPI-1, MTR [28] и Rc [29], как и нафталиновые, повышены в нефтях I группы и минимальны в нефтях II (см. табл. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе физико-химических свойств и группового состава УВ среди нефтей центральной части Сибирской платформы, приуроченных к различным стратиграфическим уровням и участкам территории, выделены четыре группы. При переходе от нефтей I группы к IV их плотность, сернистость и содержание в них смолисто-асфальтеновых компонентов увеличивается, а насыщенных УВ падает. Распространение групп нефтей по территории и разрезу частично перекрывается, за исключением нефтей II группы, которые обнаружены только в отложениях венда Катангской НГО.

Состав и свойства нефтей во многом зависят от источника исходного ОВ. Несмотря на то, что все изученные нефти аквагенного происхождения, о чем свидетельствует распределение *n*-алканов и соединений с длинным алкильным заместителем (циклопентаны, циклогек-



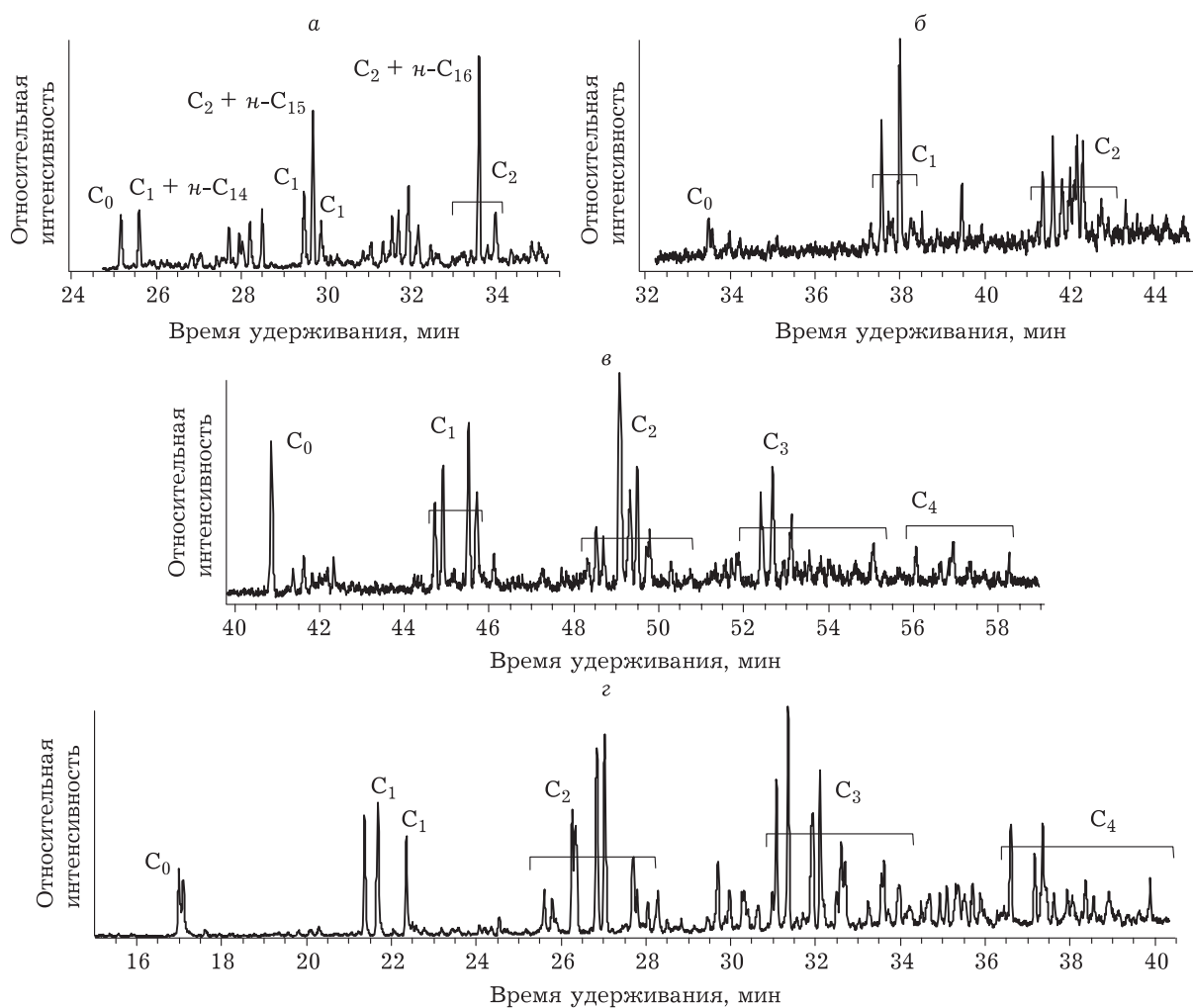


Рис. 3. Масс-хроматограммы ароматических углеводородов исследованных нефтей (образец № 14, см. табл. 2): а – бифенилы,  $m/z$  154, 168, 182, б – флуорены,  $m/z$  166, 180, 194, в – фенантрены,  $m/z$  178, 192, 206, 220, 234, г – нафталины,  $m/z$  128, 142, 156, 170, 184,  $C_0$ – $C_4$  – число метильных заместителей в молекуле,  $n$ - $C_{14-16}$  –  $n$ -алканы с числом атомов углерода от 14 до 16.

саны, алкилбензолы), в составе продуцентов (преимущественно цианобактерий) наблюдаются некоторые различия. По данным о составе стеранов, нефти III группы генерированы ОВ, в формировании состава которого, наряду с цианобактериями, большую роль играли разнообразности организмов, обитавших в венд-кембрийском бассейне и характеризовавшихся набором стеролов, аналогичным диатомеям.

Разнообразие биопродуцентов и трансформация исходного нефтематеринского ОВ в диагенезе определяются литофациальными условиями осадконакопления. Исходное ОВ изученных нефтей формировалось преимущественно в восстановительных условиях, о чем свидетельствуют низкие значения отношений изопреноидов (Pr/Ph) и гомогпанов ( $C_{34}/C_{35}$ ). Уровень солености в бассейне, где происходило накопле-

ние исходного ОВ, при переходе от нефтей I группы к IV падает, так как в нефтях снижается относительное содержание гаммацерана. В этом же ряду уменьшается вклад глинистой составляющей в карбонатные нефтематеринские породы, что фиксируется по снижению в составе стеранов и гопанов перегруппированных структур. При переходе от нефтей I группы к IV снижается доля бисноргопана  $C_{28}$ , который образуется в зонах апвеллинга.

Последующая трансформация исходного ОВ под действием температуры и природных катализаторов в итоге также отражается на составе и свойствах нефтей. Расчетные показатели по составу насыщенных и ароматических УВ говорят о повышенной термической преобразованности нефтей I группы по сравнению с остальными. В результате, в составе нефтей I группы фикси-

руется более высокое содержание *n*-алканов относительно изопреноидов и ММА. При переходе к нефтям II, III и IV групп содержание *n*-алканов падает, а разветвленных структур – растёт.

Таким образом, выявленные различия в составе насыщенных и ароматических УВ изученных групп нефтей указывают на различия в видовом составе биоты исходного ОВ нефтей III группы. При переходе от нефтей I группы к IV наблюдается снижение уровня солености в бассейне седиментации и вклада глинистой составляющей в карбонатные нефтематеринские породы. Более высокий уровень термической преобразованности ОВ отличает породы, генерировавшие нефти I группы.

Работа выполнена на основе данных, полученных в рамках Государственного контракта № 8Ф-07 от 13.04.2007 и государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Эдер Л. В., Филимонова И. В., Моисеев С. А. Нефтегазовый комплекс Восточной Сибири и Дальнего Востока: тенденции, проблемы, современное состояние // *Бурение и нефть*. 2015. № 12. С. 3–12.
- 2 Конторович А. Э., Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Махнева Е. А. Семейства верхнедокембрийских нефтей Сибирской платформы // *Докл. РАН*. 2000. Т. 370, № 1. С. 92–95.
- 3 Тимошина И. Д. Геохимия органического вещества нефтепроизводящих пород и нефтей верхнего докембрия юга Восточной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2005. 166 с.
- 4 Баженова Т. К., Дахнова М. В., Жеглова Т. П., Лебедев В. С., Можегова С. В., Ларкин В. Н., Назарова Е. С., Нечитайло Г. С., Грайзер Э. М., Киселев С. М., Киселева Ю. В., Горюнова Е. А., Борисова Л. Б. Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего-среднего кембрия Сибирской платформы. М.: ВНИГНИ, 2014. 128 с.
- 5 Kelly A. E., Love G. D., Zumberge J. E., Summons R. E. Hydrocarbon biomarkers of Neoproterozoic to Lower Cambrian oils from Eastern Siberia // *Org. Geochem*. 2011. Vol. 42, No. 6. P. 640–654.
- 6 Тимошина И. Д. Насыщенные и ароматические углеводороды-биомаркеры в нефтях Байкитской антеклизы // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2020. Т. 331, № 1. С. 184–194.
- 7 Каширцев В. А., Парфенова Т. М., Головкин А. К., Никитенко Б. Л., Зуева И. Н., Чалая О. Н. Биомаркеры-фенантроны в органическом веществе докембрийских и фанерозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59, № 10. С. 1720–1729.
- 8 ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2006.
- 9 Богомолов А. И., Темянко М. Б., Хотынцова Л. И. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 10 Akhmedova A. R., Serebrennikova O. V., Shiganova O. V. Composition of mono-, bi- and tricyclic aromatic hydrocarbons in oils from the middle part of the East Siberia // *J. of Siberian Federal University: Chemistry*. 2010. Vol. 3, No. 4. P. 329–339.
- 11 Ахмедова А. Р., Серебренникова О. В., Шиганова О. В. Состав углеводородов нефтей центральной части Восточной Сибири // *Журнал Сибирского федерального университета: Химия*. 2018. Т. 2, № 11. С. 230–248.
- 12 Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
- 13 Петров Ал. А., Головкина Л. С., Русинова Г. В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М.: Недра, 1986. 312 с.
- 14 Ахмедова А. Р., Серебренникова О. В., Шиганова О. В. Геохимическая характеристика нефтей центральной части Сибирской платформы // *Экспозиция Нефть Газ*. 2017, № 7 (60). С. 68–73.
- 15 Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 16 Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The Biomarker Guide* (2<sup>nd</sup> ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1156 p.
- 17 Shiea J., Brassell S. C., Ward D. M. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? // *Org. Geochem*. 1990. Vol. 15. P. 223–231.
- 18 Thiel V., Jenisch A., Wörheide G., Löwenberg A., Reitner J., Michaelis W. Mid-chain branched alkanic acids from “living fossil” demosponges: A link to ancient sedimentary lipids? // *Org. Geochem*. 1999. Vol. 30. P. 1–14.
- 19 Connan J., Cassow A. M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. Vol. 44, No. 1. P. 1–23.
- 20 Fowler M. G., Douglas A. G. Saturated hydrocarbon biomarkers of Late Precambrian age from Eastern Siberia // *Org. Geochem*. 1987. Vol. 11. P. 201–213.
- 21 Громов Б. В. Цианобактерии в биосфере. Энциклопедия “Современное естествознание”. Т. 2. М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2000. 307 с.
- 22 Rampen S. W., Abbas B. A., Schouten S., Sinnighe Damste J. S. A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity // *Limnology and Oceanography*. 2010. Vol. 55, No. 1. P. 91–105.
- 23 Veron B., Dauguet J. C., Billard C. Sterolic biomarkers in marine phytoplankton. II. Free and conjugated sterols of seven species used in mariculture // *J. Phycol.* 1998. Vol. 34. P. 273–279.
- 24 Иванова И. К., Каширцев В. А. Особенности распределения моноалкилбензолов состава C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>–C<sub>27</sub>H<sub>48</sub> в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы // *Геология и геофизика*. 2010. Vol. 51, № 11. P. 1539–1544.
- 25 Ellis L., Singh R. K., Alexander R., Kagi R. I. Geosynthesis of organic compounds. Formation of alkyltoluenes and alkylxylenes in sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. Vol. 59, No. 24. P. 5133–5140.
- 26 Albaiges J., Algaba J., Clavell E., Grimalt J. Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean off-shore) // *Org. Geochem*. 1986. Vol. 10. P. 441–450.
- 27 Sinnighe Damste J. S., Kock-van Dalen A. C., Albrecht P. A., de Leeuw J. W. Identification of long-chain 1,2-di-*n*-alkylbenzenes in Amposta crude oil from the Tarragona Basin, Spanish Mediterranean: Implications for the origin and fate of alkylbenzenes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. Vol. 55. P. 3677–3683.
- 28 Radke M. Organic Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons, in: *Advances in Petroleum Organic Geochemistry* / J. Brooks and D. H. Welte (Eds.). 1987. Vol. 2. P. 141–217.
- 29 Radke M., Welte D. H. The Methylphenantrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons // *Advances in Organic Geochemistry 1981* / Bjorøy M., et al. (Eds.), Chichester: Wiley and Sons, 1983. P. 504–512.