

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЕЙ ВЕРХНЕГО ДЕВОНА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

© 2017 г. Д. А. Бушнев^a, *, М. Б. Смирнов^b, **, Н. С. Бурдельная^a, О. В. Валяева^a

^aИнститут геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 29

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

**e-mail: m-smirnov@yandex.ru

Поступила в редакцию после доработки 20.10.2016 г.

Принята к печати 21.11.2016 г.

Исследован состав углеводородов биомаркеров и особенности структурно-группового состава нефтей верхнего девона Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции методами хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Среди изученной выборки выделяются несколько основных групп, нефти которых отличаются по составу и распределению полициклических биомаркеров. При этом все изученные нефти остаются достаточно близкими по своим геохимическим характеристикам, типу исходного органического вещества и термической зрелости. Сопоставление характеристик нефти по составу полициклических биомаркеров и параметров, определенных методом спектроскопии ЯМР, дало возможность выявить ряд важных и требующих дальнейших исследований закономерностей взаимосвязей между структурно-групповыми особенностями нефтяного флюида и его геохимической характеристикой.

Ключевые слова: биомаркеры, нефть, Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопия, структурно-групповой состав нефти

DOI: 10.7868/S0016752517080027

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПНГП) в верхнедевонском комплексе открыто более 100 залежей углеводородов (УВ). Крупные залежи нефти данного комплекса были открыты в 80-е годы 20 века на Харьгагинском и Пашшорском месторождениях (Антоновская, 2015). Залежи нефти располагаются в значительном глубинном интервале: от 2000 до 4000 м (Валяева, 2000; Физико-химическая характеристика..., 1989). Здесь встречаются как легкие (0.8191–0.8682 г/см³), так и тяжелые (0.8731–0.8911 г/см³), и очень тяжелые нефти (0.9234–0.9917 г/см³) (Анищенко и др., 1994; Бушнев, 1998). Сернистость нефтей изменяется в широких пределах: от 0.35 до 3.43%, но в целом это нефти с высоким содержанием серы.

Геохимия нефтей ТПНГП является предметом для активного изучения. Существуют работы, посвященные генетической типизации нефтей бассейна (Бушнев, 1998), сопоставлению состава нефтей и ископаемого органического вещества (ОВ), в том числе и на основании изотопных данных молекулярного уровня (Бушнев, Бурдельная,

2015). Изучена миграция нефтей на основании данных о распределении нефтяных карбазолов (Бушнев, Валяева, 2000).

До настоящего времени в геохимии при анализе нефтей спектроскопия ЯМР практически не использовалась, несмотря на перспективность метода для решения разнообразных задач. Так, методом ЯМР ¹³C впервые в нефтях был идентифицирован ряд насыщенных соединений C₁₂₊, в сумме составляющих, как правило, >5% отбензиненных насыщенных углеводородов (Смирнов, 1990а, 1990б; Смирнов, Ванюкова, 2009, 2012; Смирнов и др., 2008, 2012). Среди них Т-образные структуры (с этильным, *n*-пропильным, *n*-бутильным и т.д. заместителями алкильной цепи), для которых предложен простой метод идентификации и количественного определения (Смирнов, 1990а; Смирнов, Ванюкова, 2012), транс-1,2-диалкилциклопентаны (с одним заместителем — метилом и с двумя многоатомными алкильными заместителями) (Смирнов, 1990б; Смирнов, Ванюкова, 2009), неизопренановые соединения вида R-CCCCC-C(C)CCCC(C)-CCCC-R' (Смирнов и др., 2012). За исключением алканов Т-образной структуры

соединения этих групп иными методами не определялись. Метод ЯМР ^1H позволил разработать методику полного количественного анализа изомеров C_2 -карбазолов и получить представление об их составе (Smirnov, Frolov, 1998). Методами ЯМР ^1H и ^{13}C были получены ключевые доказательства присутствия в нефтях высоких концентраций непредельных углеводородов радиогенной природы (Frolov, Smirnov, 1994; Frolov et al., 1998). ЯМР ^1H является единственным на сегодняшний день методом (причем методом быстрым и дешевым), позволяющим дифференцировать непредельные углеводороды радиогенного и термогенного генезиса при их содержании в нефти от ~ 0.1 – 0.2 мас. % (Смирнов и др., 2010; Smirnov et al., 2012). При ином варианте ЯМР ^1H и ^{13}C могут быть использованы для изучения нефракционированных нефтей (единственное, что требуется — удаление основной части наиболее низкокипящих компонентов до C_7 – C_8). Это дало возможность создать методику, пригодную для массового анализа, позволяющую охарактеризовать состав нефтей в целом и изучить общие закономерности состава нефтей отдельных бассейнов (Смирнов, Ванюкова, 2014а, 2014б, 2015).

Целью данной работы является попытка совместного анализа данных по распределению углеводородов-биомаркеров полициклического и ациклического строения, а также ряда ароматических углеводородов и результатов изучения нефракционированных нефтей методом спектроскопии ЯМР для ряда верхнедевонских залежей ТПНГП (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение углеводородной фракции осуществлялось на колонках с силикагелем размером 60×6 мм, в нижней части колонки дополнительно добавлялся силикагель, импрегнированный 20% нитрата серебра. Элюент — n -гексан (5 мл).

Газохроматографический анализ (ГХ) углеводородной фракции выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка НР-5, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм . Температура программировалась от 110 до 300°C , со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура инжектора и детектора 300°C .

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) углеводородной фракции выполнялась на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка НР-5, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм . Температура программировалась от 110 до 300°C , со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура инжектора 300°C , детектора 250°C .

Спектры ЯМР растворов в CDCl_3 ($\sim 1 : 1 \text{ v/v}$) нефракционированных нефтей после удаления из них наиболее низкокипящих компонентов (до

C_7 – C_8) регистрировали при 313 K на спектрометре DRX-400 (“Bruker”, ФРГ; 400 МГц по ^1H и 100.6 МГц по ^{13}C) с пятимиллиметровым датчиком без вращения образца. Условия регистрации спектров, способы отсчета величин химических сдвигов и их обработки те же, что в (Смирнов, Ванюкова, 2014а, 2015). Отнесение сигналов C -атомов n -алкильных структур приведено в работе (Смирнов и др., 2008).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состава ациклических углеводородов

Ациклические углеводороды, к которым относятся нормальные алканы и изопреноиды, составляют существенную в процентном отношении весовую часть нефти и при этом их распределение несет важнейшую информацию об условиях образования нефтяного флюида. Распределение n -алканов в верхнедевонских нефтях изученных нами залежей в целом достаточно схоже между собой. Его главными признаками являются отсутствие выраженных локальных максимумов (за исключениями, обсуждаемых ниже), приуроченность главного максимума распределения к молекулярной области C_{13} – C_{20} . Ациклические изопреноиды, к которым относятся широко известные пристан (Pr) и фитан (Ph), представлены во всех исследованных нефтях. Считается, что отношение пристан/фитан (Pr/Ph) зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды осадконакопления исходного ОВ. В исследуемых нефтях отношение Pr/Ph варьирует в диапазоне от 0.49 до 2.30 (табл. 1). Это, согласно классической интерпретации (Тиссо, Вельте, 1981), может указывать на то, что накопление исходного ОВ протекало в обстановках от резко восстановительной до субокислительной. Результаты моделирования катагенеза (Koormans et al., 1998; Бушнев и др., 2004) свидетельствуют о возможном повышении значения данного коэффициента в пределах 0.6 – 1.5 только за счет роста термической преобразованности ОВ. В исследованных нефтях часто наблюдается значительное содержание изопреноидных углеводородов по сравнению с нормальными алканами. Так, отношение $(\text{Pr} + \text{Ph})/(\text{C}_{17} + \text{C}_{18})$ варьирует здесь в широких пределах: 0.32 – 1.73 , при этом для многих нефтей это соотношение составляет примерно 1 или больше. Известно, что катагенез ОВ пород приводит к снижению этого коэффициента (Connan, Cassow, 1980).

Состав полициклических биомаркеров

В составе алифатической фракции нефти содержатся полициклические соединения, которые относят к биомаркерам — реликтовым структурам (Петров, 1984). Наибольшее внимание в геохими-

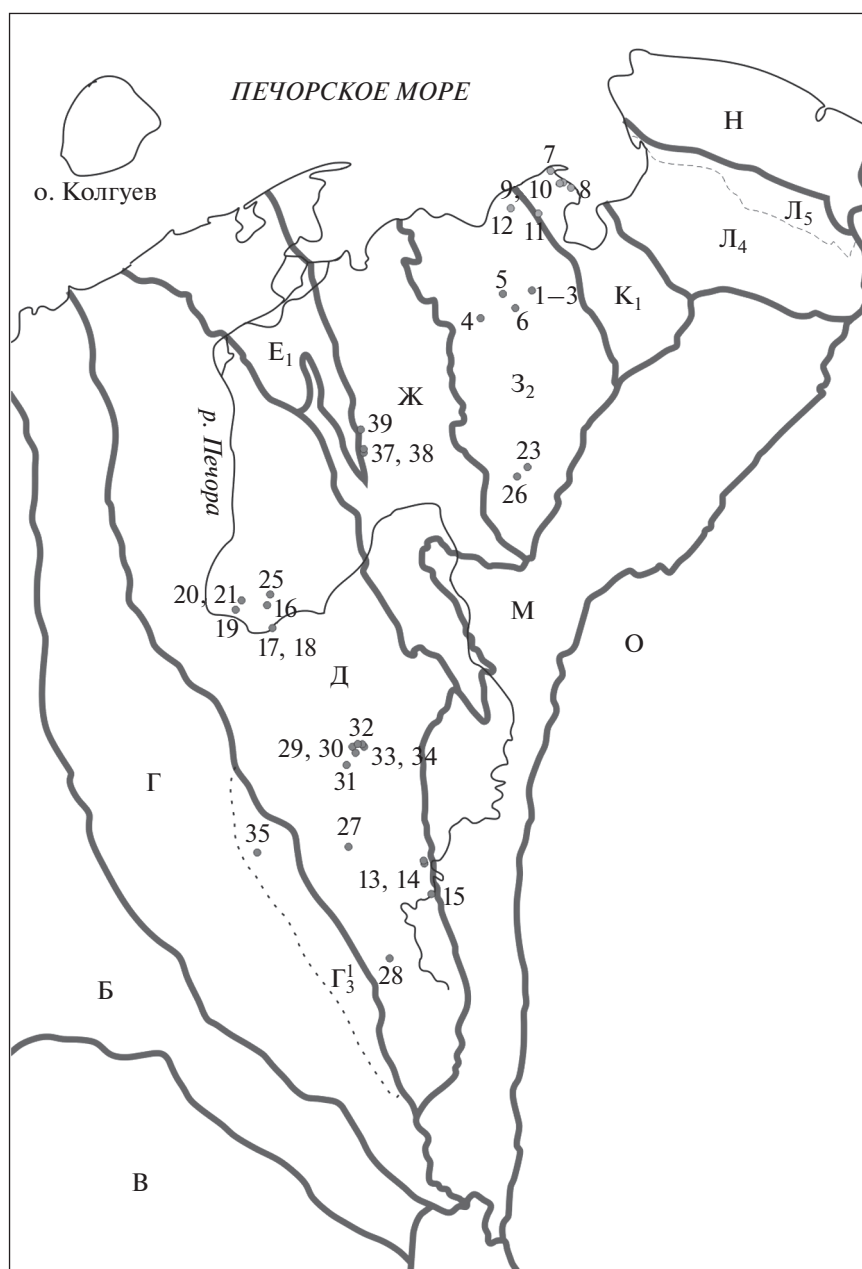


Рис. 1. Схема расположения исследованных нефтей из отложений верхнего девона Тимано-Печорской провинции. Тектоническое районирование приведено по (Прищепа и др., 2011). Условные обозначения: Б – Мезенская синеклиза; В – Волго-Уральская антеклиза; Тимано-Печорская плита: Г – Тиманская гряда (Гз¹ – Ухта-Ижемский вал); Д – Ижма-Печорская синеклиза, Е₁ – Нарьян-Марская моноклинал, Ж – Печоро-Колвинский авлакоген, З₁ – Хорейверская впадина, К₁ – Варандей-Адзвинская структурно-тектоническая зона; Л₄ – Котораихинская впадина, Л₅ – Васьегинско-Сабриягинская складчато-надвиговая зона, М – Предуральский краевой прогиб, Н – Пайхойско-Новоземельская складчатая зона, О – Западно-Уральская складчато-надвиговая область. 1–39 – месторождения нефтей (расшифровка номеров приведена в табл. 1).

ческих исследованиях уделяется распределению тетрацикланов стеранового ряда, три- и пентациклическим терпанам (Waples, Machihara, 1991).

Распределение полициклических биомаркеров в нефти определяется генетическими факторами, к которым относятся тип исходного ОВ, условия его накопления в осадке, минеральный

состав нефтематеринской породы, в частности, ее обогащенность глинистыми минералами, и катагенетическим фактором – то есть влиянием термической эволюции органического вещества и нефтей в недрах (Peters et al., 2005).

Показатели зрелости исследуемых нефтей, такие как отношения $20S/(20S + R)$ для $C_{29} \alpha\alpha\alpha$

Таблица 1. Геохимическая характеристика нефтей верхнего девона по данным ГЖХ и ХМС

№ п/п	Месторождение	№ скв.	Возраст	Группа	Pr/Ph	(Pr + Ph)/ (C ₁₇ + C ₁₈)	2*C ₁₇ / (C ₁₆ + C ₁₈)	αβ стераны C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	Три/пента	Стераны/ гопаны
1	Верхнеколвинское	65	D ₃ fm	1	0.55	0.32	1.07	24:22:53	0.02	0.03
2	Верхнеколвинское	60	D ₃ f ₃ -fm	1	0.56	0.33	1.05	25:23:53	0.02	0.02
3	Верхнеколвинское	65	D ₃ f ₃ -fm	1	0.56	0.32	1.06	25:22:52	0.02	0.03
4	Янемдейское	2	D ₃ f	1	0.65	0.40	1.08	25:22:52	0.01	0.02
5	Сюрхаратинское	1	D ₃ f ₂	1	0.49	0.62	1.41	24:23:52	0.00	0.02
6	Северо-Сихорейское	20	D ₃ fm	1	0.54	0.35	1.04	25:22:52	0.01	0.03
7	Мельнское	3	D ₃ f ₂	2	0.66	0.67	1.18	35:22:44	0.09	0.15
8	Мядсейское	32	D ₃ f ₂₋₃	2	0.69	0.58	1.30	33:25:43	0.07	0.14
9	Тобойское	36	D ₃ f ₂	2	0.72	0.72	1.21	37:20:43	0.11	0.18
10	Южно-Торовейское	31	D ₃ fm	2	0.82	0.85	1.08	38:19:43	0.11	0.17
11	Тобойское	35	D ₃ sm + br	2	0.82	0.95	1.08	38:18:44	0.10	0.17
12	Варкнаское	1	D ₃ sm	2	0.83	0.55	1.04	39:18:44	0.15	0.15
13	Восточно-Савиноборское	11	D ₃ fm	3	1.06	1.38	1.13	34:17:49	0.14	0.19
14	Северо-Савиноборское	100	D ₃ dzt	3	1.09	1.10	1.05	35:18:47	0.16	0.22
15	Пашнинское	600	D ₃ fm	3	1.14	0.71	1.08	32:19:49	0.14	0.20
16	Макаръельское	1	D ₃ f ₃	3	1.14	0.71	1.01	36:17:47	0.19	0.24
17	Щельяюрское	13	D ₃ f ₂₋₃	3	1.17	0.70	1.02	36:17:47	0.17	0.22
18	Щельяюрское	113	D ₃ dm	3	1.23	0.74	1.01	37:17:46	0.23	0.23
19	Южно-Низевое	4	D ₃ sr	3	1.18	0.83	1.02	37:16:47	0.19	0.22
20	Низевое	102	D ₃ dm	3	1.20	0.74	1.02	37:17:46	0.20	0.21
21	Низевое	1	D ₃ dm	3	1.20	0.66	1.03	36:17:47	0.20	0.21
22	Южно-Сотчемьюское	4	D ₃ zd	3	1.19	1.16	1.04	34:19:47	0.13	0.18

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Месторождение	№ скв.	Возраст	Группа	Pr/Ph	$\frac{(Pr + Ph)}{(C_{17} + C_{18})}$	$2 \cdot \frac{C_{17}}{(C_{16} + C_{18})}$	$\alpha\beta$ стераны $C_{27}:C_{28}:C_{29}$	Три/пента	Стераны/ гопаны
23	Восточно-Вейское	32	D ₃ fm	3	1.19	0.67	1.12	30:20:50	0.11	0.15
24	Южно-Сейдинское	25	D ₃ dm	3	1.23	0.73	1.03	35:18:48	0.20	0.22
25	Верхневольминское	15	D ₃ dm	3	1.24	0.74	1.02	36:17:47	0.20	0.21
26	Баганское	16	D ₃ dm	3	1.26	0.67	1.13	32:21:47	0.22	0.31
27	Западно-Тэбукское	281	D ₃ fm	3	1.26	1.23	1.05	35:18:48	0.11	0.14
28	Нижнеомринское	675	D ₃ f ₁	3	1.31	0.40	1.20	33:20:47	0.40	0.37
29	Северо-Аресское	102	D ₃ fm ₁	4	1.65	0.94	1.02	38:18:44	0.21	0.22
30	Северо-Аресское	11	D ₃ f ₃	4	1.68	0.89	1.04	37:18:45	0.22	0.21
31	Аресское	1	D ₃ fm ₁	4	1.63	1.19	1.05	37:18:45	0.14	0.18
32	Турышевское	72	D ₃ fm ₁	4	1.57	0.94	1.01	37:17:46	0.24	0.25
33	Северо-Израильское	50	D ₃ fm	4	1.67	1.73	1.05	35:18:47	0.07	0.08
34	Северо-Израильское	64	D ₃ fm	4	1.57	1.58	1.07	34:18:48	0.08	0.10
35	Нижнечугтинское	102	D ₃ tm	4	1.63	0.94	1.13	32:18:50	0.23	0.33
36	Южный Тиман, р. Чуть, обн. 7, к. 13 м, 24/14		D ₃ dm	4	1.65	1.46	1.14	31:19:50	0.22	0.29
37	Южно-Юрьянское	3658	D ₃ f ₂ (dm)	5	2.02	0.41	1.07	34:18:48	0.24	0.35
38	Южно-Юрьянское	109	D ₃ fev-iv	5	2.13	0.37	1.06	34:20:46	0.27	0.36
39	Верхнегубешорское	1187	D ₃ f ₂ (dm)	5	2.30	0.60	1.05	35:18:46	0.21	0.40

Pr/Ph – пристан/фитан по данным ГЖХ;

 $\frac{(Pr + Ph)}{(C_{17} + C_{18})} - \frac{(пристан + фитан)}{(n-гептадекан + n-октадекан)}$ по данным ГЖХ; $2 \cdot \frac{C_{17}}{(C_{16} + C_{18})} - 2 \cdot \frac{n-гептадекан}{(n-гексадекан + n-октадекан)}$ по данным ГЖХ; $\alpha\beta$ стераны $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ на примере $C_{27} - 100\% \cdot (C_{27} \alpha\beta 20S + 20R) / (C_{27} \alpha\beta 20S + 20R + C_{28} \alpha\beta 20S + 20R + C_{29} \alpha\beta 20S + 20R)$ по данным хромато-масс-спектрометрии с использованием масс-хроматограммы по 218 иону;три/пента – сумма трициклических терпанов/сумма гопанов по данным хромато-масс-спектрометрии с использованием масс-хроматограммы по 191 иону. (трициклические $C_{19}-C_{25}$ /пентациклические $C_{27}-C_{35}$);стераны/гопаны – отношение суммы стеранов ($m/z = 217$) к сумме гопанов ($m/z = 191$).

стеранов, $22S/(22S + R)$ для C_{31} $\alpha\beta$ гопанов, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ для стеранов состава C_{29} , $\beta\alpha/(\alpha\beta + \beta\alpha)$, % для гопанов состава C_{30} , лежат для всей выборки исследуемых нефтей преимущественно в одном диапазоне (табл. 2). Интерпретация показателей зрелости по составу полициклических биомаркеров позволяет предполагать, что формирование всех исследуемых нефтей происходило в начале главной фазы нефтеобразования.

Несколько большую вариативность демонстрирует отношение Ts/Tm . Его значения резко отличаются в нефтях Шапкина-Юрьянского вала Печоро-Колвинского авлакогена (Южно-Юрьянское и Верхнегубешорское) от всех остальных нефтей. Здесь его значения составляют 1.8–2.9, а для остальных исследованных нефтей значения данного коэффициента не превышают 1.3, в основном ниже 1.

Распределение ациклических и полициклических биомаркеров в пробах удобно рассмотреть, сгруппировав исследуемые нефти (табл. 1, рис. 2). Совместный анализ распределения ациклических и полициклических биомаркеров позволил выделить несколько групп нефтей из всей совокупности проанализированных образцов верхнего девона. Наиболее четко это разделение на группы удалось продемонстрировать на графике, отражающем взаимосвязь доли стерана C_{29} и отношение Pr/Ph (рис. 2). Две контрастно выделенные на этом графике группы точек соответствуют ранее изученным типам нефтей из месторождений Центрально-Хорейверского поднятия (ЦХП) и северной части Варандей-Адзвинской структурно-тектонической зоны (ВАЗ). Состав биомаркеров в указанных нефтях детально описан (Бушнев, Валяева, 2000). Характерной особенностью состава биомаркеров нефтей ЦХП является присутствие в них гопановых углеводородов, содержащихся в аномальных концентрациях, и, как следствие, минимальная величина отношения стераны/гопаны (в среднем 0.013). Нефти севера ВАЗ имеют отношение стераны/гопаны в среднем равное 0.106. В рамках настоящего исследования мы можем дополнительно указать, что геохимическая обособленность нефтей ЦХП была подтверждена обнаружением в их составе 4-метилалканов, характеризующихся необычным распределением (Бушнев и др., 2015), присутствие которых может свидетельствовать о генетической связи нефтей и нефтематеринских пород лагунного генезиса. Анализ ароматической фракции нефтей ЦХП показал, что здесь содержатся алкилбензолы, характеризующиеся весьма необычным распределением. В их составе отмечается резкое доминирование гомолога C_{21} (Бушнев, Валяева, 2015).

На графике зависимости доли C_{29} стерана от отношения Pr/Ph сравнительно компактная группа точек принадлежит нефтям, распространенным в различных областях ТПНГП. Это нефти южной части Хорейверской впадины, Ижемской, Тэбукской и Омра-Сойвинской ступеней и Мичаю-Пашнинского вала Ижма-Печорской синеклизы. Характерной особенностью данных нефтей является более высокая, по сравнению с нефтями первых двух групп, величина отношения Pr/Ph . Также от нефтей первых двух групп нефти третьей группы отличаются повышенной величиной отношения стераны/гопаны, которое здесь в среднем составляет 0.19. Следующая группа нефтей верхнего девона выделяется нами по величине отношения Pr/Ph (интервал значений – 1.57–1.68); месторождения, содержащие нефти этой группы, компактно расположены в Лемъюской ступени Ижма-Печорской синеклизы и Ухта-Ижемском валу Тиманской гряды. И, последняя группа, к которой отнесены всего три образца нефти из Южно-Юрьянского и Верхнегубешорского месторождений (Шапкина-Юрьянской вал). Их характерной особенностью является значительная величина отношения Pr/Ph , которая превышает здесь 2.

По распределению стерановых углеводородов состава C_{27} – C_{29} наиболее контрастно отличаются от остальных нефти ЦХП (табл. 1, рис. 3). Точки, отвечающие нефтям второй группы, расположены с левого края основного поля, а основная часть данных по нефтям 3, 4 и 5 групп образует компактное поле точек. Но, несмотря на эти различия говорить о том, что состав стерановых углеводородов в исследуемых нефтях достаточно вариативен сложно. Это скорее вариации одного и того же распределения, которое характеризуется доминированием стеранов состава C_{29} над C_{27} при подчиненном положении C_{28} . Этот тип распределения стерановых углеводородов является, видимо, вполне характерным для нефтей верхнего девона Тимано-Печорской провинции.

Необычная связь (рис. 2) наблюдается между отношениями три-/пента и стераны/гопаны. Коэффициент корреляции Спирмена (r_s) между этими величинами, равный 0.94, позволяет говорить о наличии функциональной зависимости, которую в первом приближении можно рассматривать как линейную. При этом нефти первой группы резко выделяются крайне малыми значениями обоих параметров. Низкая величина отношения стераны/гопаны свидетельствует о большом вкладе в нефтематеринское вещество бактериального материала. Противоположный конец ряда значений указанных параметров характерен для нефтей пятой группы. Компактно расположены на графике также точки, отвечающие нефтям группы два. Нефти третьей и четвертой группы харак-

Таблица 2. Геохимическая характеристика нефтей верхнего девона по данным ХМС и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C

№ п/п	$\text{C}_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$	$\text{C}_{29} 20\text{S} / (20\text{S} + \text{R})$	$\text{C}_{31} 22\text{S} / (22\text{S} + \text{R})$	Ts/Tm	$\beta\alpha / (\alpha\beta + \beta\alpha), \%$	$\Sigma n\text{-Alk}$	H_β	H_α	$\text{H}_{\text{ар}}$	$\text{H}_{\text{ар.1}}$	$\text{H}_{\text{ар.2+}}$	$\text{H}_{\text{дв}}$	$\text{C}_{\text{ар}}, \%$	$\text{C6 } n(3) / \text{C4 } n(1)$
1	0.61	0.51	0.59	0.64	6.05	22.43	61.52	9.85	4.88	1.97	2.91	<0.2	19.17	0.83
2	0.60	0.47	0.59	0.65	6.20	21.34	61.64	10.06	4.84	1.92	2.92	<0.2	18.45	0.84
3	0.57	0.42	0.59	0.62	5.82	21.98	60.06	9.98	4.99	2.13	2.86	<0.2	19.36	0.80
4	0.55	0.44	0.59	0.54	7.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.55	0.48	0.56	0.33	7.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0.54	0.46	0.55	0.61	7.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0.57	0.47	0.60	0.49	5.64	16.67	59.69	10.46	3.99	1.82	2.17	<0.2	16.70	0.75
8	0.54	0.46	0.60	0.76	6.49	19.64	59.87	10.32	3.72	1.53	2.19	<0.5	14.94	0.82
9	0.57	0.46	0.60	0.45	5.54	17.90	59.67	10.43	3.96	1.75	2.21	<0.2	16.61	0.75
10	0.58	0.43	0.59	0.47	6.94	13.31	57.27	12.31	4.76	2.09	2.68	0.11	19.60	0.74
11	0.57	0.45	0.59	0.28	5.74	16.10	58.99	10.99	4.08	1.94	2.14	<0.2	17.94	0.75
12	0.59	0.45	0.58	0.31	7.64	18.72	59.71	9.58	4.21	1.93	2.28	<0.2	16.38	0.77
13	0.58	0.39	0.58	0.43	7.46	14.36	58.80	8.89	3.59	1.74	1.85	0.48	14.74	0.67
14	0.59	0.45	0.58	0.60	7.57	16.52	58.05	7.86	3.31	1.70	1.61	0.52	13.17	0.66
15	0.59	0.43	0.57	0.49	7.68	16.35	60.37	9.00	3.75	1.74	2.01	0.89	15.24	0.73
16	0.59	0.44	0.57	0.74	7.60	19.32	61.32	9.98	4.51	1.83	2.68	0.87	18.63	0.78
17	0.60	0.43	0.58	0.66	7.25	18.50	59.03	8.62	3.95	1.73	2.23	0.91	16.07	0.73
18	0.61	0.44	0.57	0.68	7.84	19.08	60.54	9.19	4.12	1.75	2.37	0.26	16.76	0.74
19	0.59	0.44	0.57	0.58	7.05	18.57	61.02	8.95	3.95	1.70	2.26	<0.3	16.07	0.77
20	0.60	0.44	0.57	0.69	7.42	19.34	59.92	8.87	3.91	1.71	2.20	<0.2	15.92	0.75
21	0.60	0.44	0.57	0.84	8.15	19.50	61.70	9.03	4.02	1.69	2.32	0.77	17.52	0.79
22	0.58	0.45	0.59	0.37	8.28	18.06	59.46	8.34	3.74	1.63	2.11	<0.3	15.42	0.67
23	0.60	0.42	0.60	0.88	7.92	19.08	60.17	7.06	3.17	1.39	1.77	0.31	13.88	0.69
24	0.61	0.44	0.58	0.72	7.70	15.58	59.32	8.59	3.25	1.47	1.78	2.00	14.21	0.68
25	0.61	0.46	0.58	0.70	7.60	19.65	59.82	8.36	3.63	1.58	2.05	<0.2	15.44	0.73
26	0.61	0.45	0.57	0.98	8.85	18.06	59.75	7.04	3.13	1.59	1.54	1.23	13.01	0.70
27	0.56	0.41	0.57	0.57	9.25	15.03	59.22	9.49	3.76	1.71	2.05	0.58	15.72	0.72
28	0.57	0.48	0.51	1.31	8.95	19.59	61.54	5.69	2.67	1.30	1.36	9.28	10.42	0.69
29	0.57	0.41	0.56	0.53	9.68	14.23	57.24	7.61	3.13	1.43	1.70	<0.3	13.43	0.64
30	0.55	0.41	0.56	0.54	8.99	14.93	58.54	8.45	3.60	1.62	1.98	0.24	15.35	0.67
31	0.49	0.45	0.56	0.49	10.12	14.66	57.33	7.50	3.11	1.41	1.70	<0.2	13.37	0.67
32	0.58	0.49	0.57	0.49	7.55	15.40	57.18	7.63	3.19	1.44	1.76	<0.3	13.25	0.65
33	0.48	0.39	0.59	0.58	9.86	14.85	58.60	8.23	3.50	1.57	1.92	<0.2	14.57	0.69
34	0.51	0.42	0.57	0.53	9.54	15.05	58.52	8.20	3.41	1.52	1.88	<0.2	13.73	0.68
35	0.54	0.44	0.57	0.55	7.62	13.75	59.73	7.66	2.96	1.49	1.47	48.97	12.25	0.65
36	0.55	0.43	0.55	0.57	8.39	13.16	59.77	8.04	3.03	1.48	1.55	55.41	12.90	0.63
37	0.59	0.47	0.54	1.78	7.34	23.13	63.37	5.44	2.58	1.14	1.44	<0.3	10.18	0.75
38	0.66	0.35	0.53	1.91	5.37	23.01	63.02	4.90	2.31	1.02	1.29	0.40	8.95	0.72
39	0.60	0.49	0.51	2.89	7.60	18.22	60.30	5.33	2.48	1.10	1.38	<0.2	11.24	0.67

$\text{C}_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) - (\alpha\beta\beta 20\text{S} + 20\text{R}) / (\alpha\beta\beta 20\text{S} + 20\text{R} + \alpha\alpha\alpha 20\text{S} + 20\text{R})$ по данным хромото-масс-спектрометрии ($m/z = 217$). $\text{C}_{31} 22\text{S} / (22\text{S} + \text{R}) - \alpha\beta 22\text{S} / (\alpha\beta 22\text{S} + 22\text{R})$ по данным хромото-масс-спектрометрии ($m/z = 191$). Ts/Tm – 18 α (H) – 22, 29, 30-триэнометилгопан – по данным хромото-масс-спектрометрии ($m/z = 191$). $\text{C}_{30} \beta\alpha / (\alpha\beta + \beta\alpha) - 100^* \text{моретан } \text{C}_{30} / (\text{моретан } \text{C}_{30} + \text{гопан } \text{C}_{30})$ по данным хромото-масс-спектрометрии ($m/z = 191$).

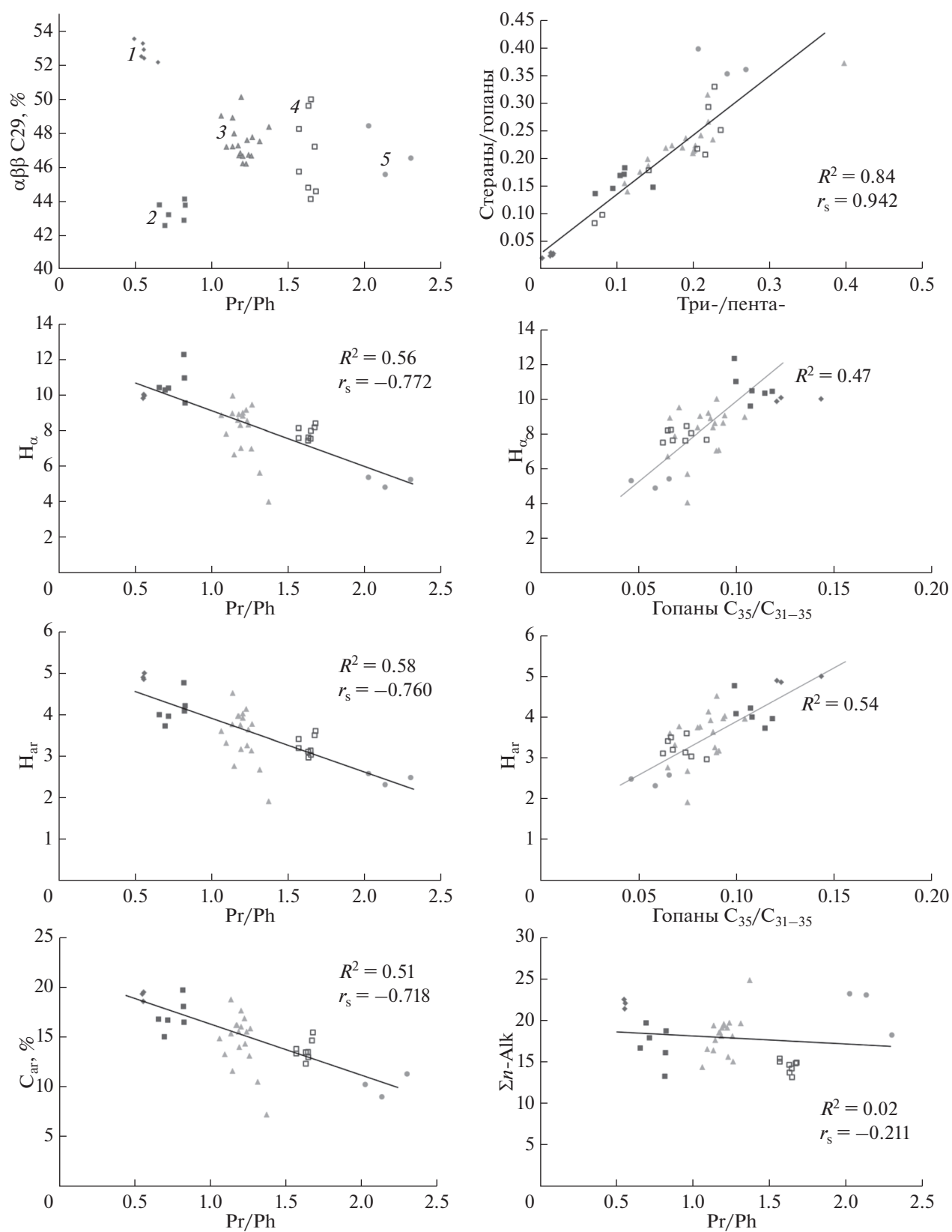


Рис. 2. Графики зависимости между геохимическими показателями нефтей.

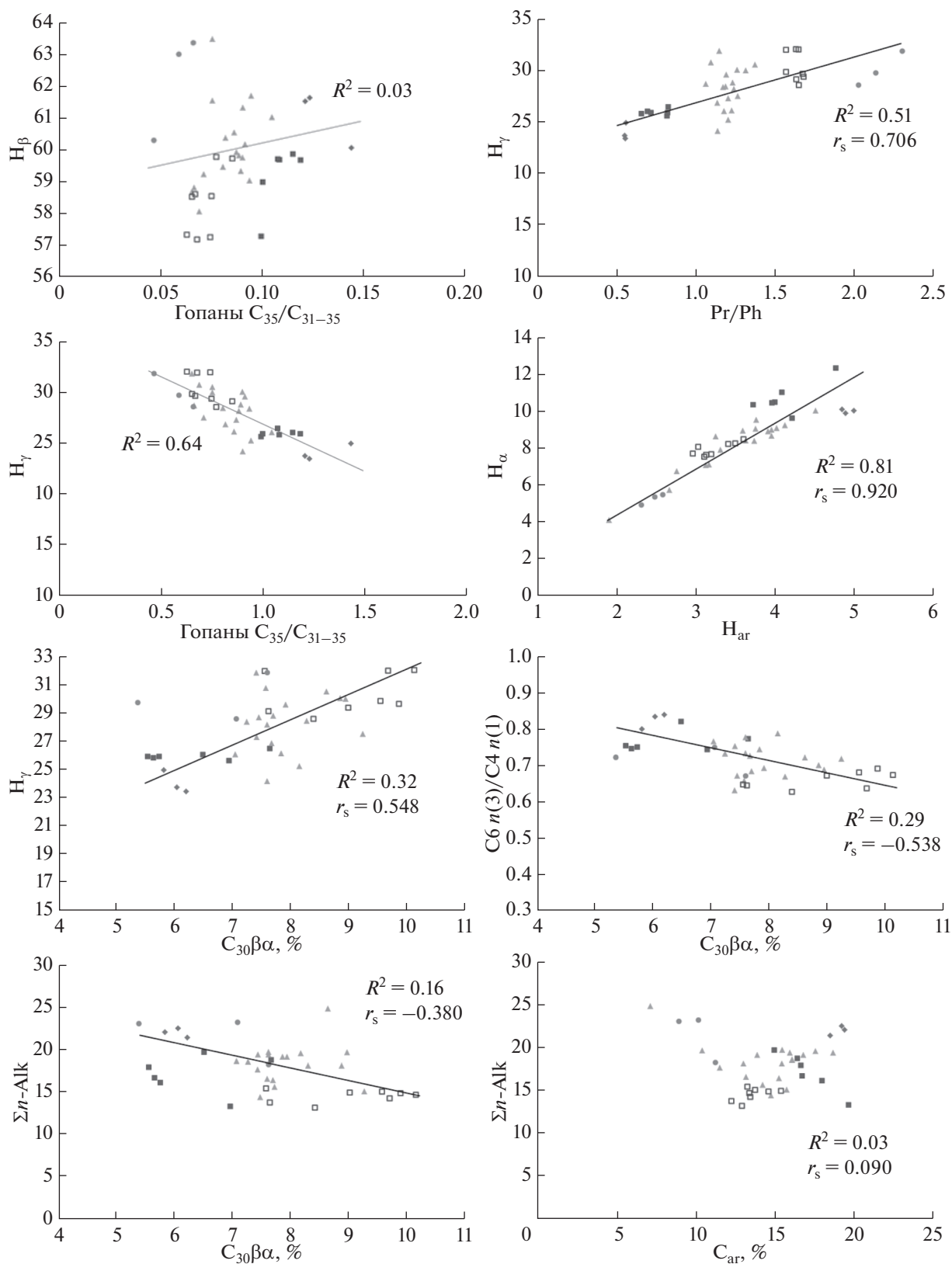


Рис. 2. (Окончание.)

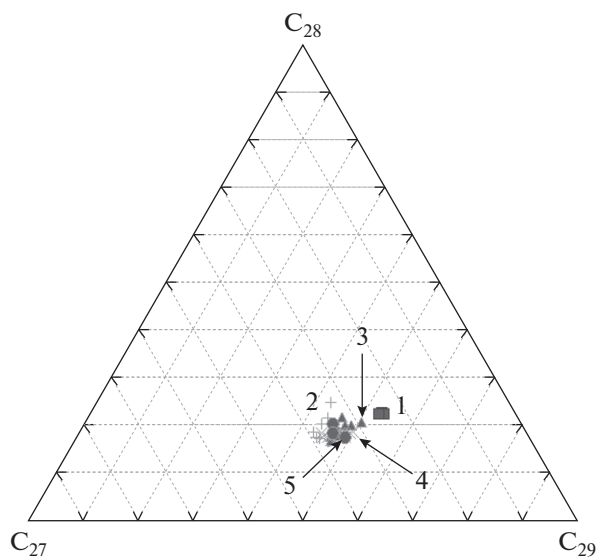


Рис. 3. Распределение $\alpha\beta\beta$ стеранов в исследуемых нефтях.

теризуются существенно более широким набором значений обеих величин, лежащих примерно в одних и тех же пределах.

Структурно-групповой состав нефтей по данным ЯМР ^1H и ^{13}C

Для всех образцов измерены следующие структурно-групповые параметры (в процентах от общего водорода $\text{H}_{\text{об}}$ или общего углерода $\text{C}_{\text{об}}$ образца, соответственно):

— H_γ — доля водорода CH_3 -групп, удаленных не менее чем на три $\text{C}-\text{C}$ -связи от ароматических колец, карбонильных групп или гетероатомов;

— H_β — доля водорода групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}<$, β - и более далеких по отношению к тем же структурным единицам;

— H_α — доля водорода групп CH_3- , $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}<$ в α -положении к ним же;

— $\text{H}_{\text{ар}}$ — доля водорода в ароматических циклах с разбиением на два диапазона:

— $\text{H}_{\text{ар},1}$ — водород преимущественно в моноциклоароматических структурах (Смирнов и др., 2010),

— $\text{H}_{\text{ар},2+}$ — водород преимущественно в би- + полициклоароматических структурах (т.е. $\text{H}_{\text{ар}} = \text{H}_{\text{ар},1} + \text{H}_{\text{ар},2+}$);

— $\text{H}_{\text{дв}}$ — доля водорода в изолированных двойных связях;

— $\text{C}_{\text{ар}}$ — доля углерода в ароматических циклах;

— $n(1)-\text{C}_4$ — доля углерода в концевых метильных группах n -алкильных структур из 4-х C -ато-

мов $\text{C}^*\text{CCC}-$ (соответствующий C -атом, как и далее, помечен “*”);

— $n(3)-\text{C}_6$ — доля углерода $\text{C}-3$ в структуре $\text{CCC}^*\text{CCC}-$;

— $n(5+)$ — доля углерода в CH_2 -группах цепей, начиная с $\text{C}-5$, удаленных от любого заместителя не менее чем на 3 $\text{C}-\text{C}$ -связи ($-\text{CCC}-\text{C}^*-\text{CCC}-$).

Кроме того, рассчитаны величины $\text{H}_{\text{ар},2+}/\text{H}_{\text{ар},1}$, $\text{H}_\alpha/\text{H}_{\text{ар}}$, $\Sigma n\text{-Alk}$ (общая доля углерода в n -алкильных фрагментах цепей; методика расчета описана в (Смирнов, Ванюкова, 2014а)).

По перечисленным параметрам состава изученные нефти весьма различны. Так, величины, характеризующие ароматичность образцов ($\text{H}_{\text{ар}}$, $\text{C}_{\text{ар}}$), перекрывают почти весь диапазон встречающихся значений в представительном наборе из 167 нефтей Волго-Уральского НГБ (Смирнов, Ванюкова, 2015) ($\text{H}_{\text{ар}} - 1.9-5.0\%$ от $\text{H}_{\text{об}}$, $\text{C}_{\text{ар}} - 7.1-19.6\%$ от $\text{C}_{\text{об}}$). То же справедливо для параметра, характеризующего соотношение между моно- и би- + полициклоароматическими структурами ($\text{H}_{\text{ар},2+}/\text{H}_{\text{ар},1} - 0.95-1.52$). По общему содержанию n -алкильных структур ($\Sigma n\text{-Alk} - 13.2-24.7\%$ от $\text{C}_{\text{об}}$) изученные нефти в целом также близки к основной массе нефтей Волго-Уральского бассейна. Величины, отражающие степень замещения ароматических циклов ($\text{H}_\alpha - 4.1-12.3\%$ от $\text{H}_{\text{об}}$, $\text{H}_\alpha/\text{H}_{\text{ар}} - 2.0-2.8$), в основном лежат в области значений, отвечающих первым максимумам распределений для нефтей Волго-Уральского НГБ. Очень велики различия между нефтями по содержанию непредельных углеводородов (Frolov, Smirnov, 1994; Frolov et al., 1998). В нефтях первой и второй группы и почти во всех — пятой они не наблюдаются (предел обнаружения ~ 0.1 мас. %). Исключение — нефть Южно-Юрьянского месторождения, скв. 109, в которой их содержание мало (~ 0.25 мас. %). В большей части нефтей третьей группы непредельных углеводородов — от 0.3 до 1 мас. %, хотя в 4-х пробах их меньше предела обнаружения. Нефть Нижнеомринского месторождения выделяется повышенным содержанием этих компонентов (~ 5 мас. %). Среди нефтей 4-й группы выделяются две с исключительно высокой долей непредельных УВ, достигающей ~ 30 мас. % (Нижнечутинское месторождение, скв. 102 и р. Чуть, обн. 7). Ранее наибольшая концентрация таких соединений наблюдалась в одной из нефтей Восточной Сибири и составляла 20 мас. % (Frolov, Smirnov, 1994). В прочих же образцах 4-й группы сигналы $\text{H}_{\text{дв}}$ не наблюдаются. Все обнаруженные в нефтях непредельные УВ являются радиогенными (Smirnov et al., 2012). Детальный анализ состава радиогенных непредельных углеводородов нефтей приведен в (Frolov, Smirnov, 1994; Frolov et al., 1998) и цитируемой в этих работах литературе. Следует отметить, что

мощное радиационное воздействие не сказывается на значениях параметров, рассчитываемых по составу биомаркеров, что естественно из-за неselectивности радиационного воздействия (Frolov, Smirnov, 1994; Frolov et al., 1998).

*Состав полициклических биомаркеров
и структурно-групповые особенности нефтей*

С целью выяснения взаимосвязи условий формирования нефти и ее структурно-групповых особенностей мы провели анализ возможных зависимостей между рядом геохимических коэффициентов, определяемых по соотношениям углеводородов-биомаркеров и параметров, определенных по результатам ЯМР спектроскопии нефтей.

Рассмотрим пары показателей, продемонстрировавших наилучшие корреляционные зависимости. Отношения Pr/Ph ациклических изопреноидных алканов и соотношение $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ гопановых углеводородов традиционно рассматриваются как показатели, отражающие окислительно-восстановительный потенциал среды осадконакопления. Отношение Pr/Ph растет с увеличением доли окислительных процессов в раннем диагенезе, его минимальные значения характерны для органического вещества резко-восстановительных фаций и продуцируемых им нефтей (Тиссо, Вельте, 1981). Доля гомогопана состава C_{35} , напротив, увеличивается при условии накопления органического вещества в восстановительной среде (Peters et al., 2005). Совместный анализ этих коэффициентов и показателей, определенных по данным спектроскопии ЯМР, показал наличие четкой взаимосвязи между окислительно-восстановительным потенциалом среды накопления нефтематеринских толщ и качеством продуцируемых ими нефтей (рис. 2). Со смещением условий осадконакопления в область восстановительной среды в нефтях наблюдается возрастание всех параметров, характеризующих их ароматичность: ароматического водорода, ароматического углерода и водорода групп CH_3- , $-CH_2-$ и $-CH<$ в α -положении к ароматическим циклам. Коэффициенты корреляции Спирмена между Pr/Ph и H_{ar} — -0.76 , между Pr/Ph и C_{ar} — -0.72 , между Pr/Ph и H_{α} — -0.77 ; критическое значение при уровне значимости $0.001-0.513$. При этом резкое увеличение оказывается характерно и для моно, и для би+ ароматических структур. Показатели структурно-группового состава, относимые к алифатической части нефти, напротив, демонстрируют полное отсутствие зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды накопления исходного ОВ, например, $\Sigma n-Alk$ (рис. 2; $r_s = -0.21$ при критическом значении для уровня значимости 0.1 , равно 0.271) или показатель H_{β} . Единственный индикатор доли алифатических

структур, статистически значимо связанный с показателями окислительно-восстановительного потенциала, — это содержание водорода в метильных группах — H_{γ} (рис. 2; $r_s = 0.71$). В отличие от показателей ароматичности, доля метильного водорода с ростом доли окислительных процессов в диагенезе растет.

Следует также отметить, что отдельные группы нефтей, выделенные по составу биомаркеров, дифференцируются также по данным ЯМР. На рис. 2 представлена зависимость H_{α} от H_{ar} . Нефти первой группы (три изученных методом ЯМР образца) почти не отличаются друг от друга и занимают на графике одно из крайних положений. Пять из 6-ти проб нефтей группы 2 образуют отдельную “ветку”. По сравнению с нефтями первой группы в них заметно больше заместителей в ароматических циклах при том же числе незамещенных положений в ароматике. Пятая группа нефтей в целом соответствует общему тренду для нефтей двух других групп, но отличается наименьшей ароматичностью. Разница между нефтями первых двух групп явно обусловлена различиями в нефтематеринском веществе.

Выше нами отмечалось, что показатели термической зрелости, определенные по составу полициклических биомаркеров, указывают на близкие в целом условия формирования нефтей из ископаемого органического вещества. Наибольший разброс значений характерен для содержания моретанов, выраженного через отношение углеводородов состава C_{30} $\beta\alpha/(\alpha\beta + \beta\alpha)$, %. Сопоставление данных по содержанию моретанов в нефти и показателей ее структурно-группового состава по данным ЯМР спектроскопии позволило, в нашем случае, установить некоторую связь между коэффициентом C_{30} $\beta\alpha$, % и показателями H_{γ} и $C_6 n(3)/C_4 n(1)$ (рис. 2). Повышение термической зрелости нефти сопровождается снижением величины C_{30} $\alpha\beta$, % и ростом показателя $C_6 n(3)/C_4 n(1)$, при снижении величины H_{γ} . Можно отметить наличие некоторой весьма слабой связи между $\Sigma n-Alk$ и содержанием моретана. Рост термической зрелости приводит к незначительному увеличению содержания n -алкановых структур нефти. Отметим, что при этом никакой связи между содержанием суммы алканов $\Sigma n-Alk$ и долей ароматического углерода в нефти не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом комплексных исследований состава биомаркеров ациклического и полициклического строения нефтей верхнедевонского комплекса и структурно-групповых особенностей их состава, вскрытых по результатам спектроскопии ЯМР, стало выявление ряда зависимостей, природа которых требует дальнейшего интенсивного

изучения. Нам удалось установить, что такие показатели ароматичности нефтей как H_{ar} , C_{ar} , H_{α} зависят от окислительно-восстановительного потенциала среды осадконакопления нефтематеринских толщ. Напротив, показатели, отражающие содержание алифатических структур, такие как H_{β} и $\Sigma n-Alk$ с окислительно-восстановительным потенциалом не связаны. Несмотря на близкий уровень термической зрелости нефтей между собой нам удалось выявить некоторые статистически достоверные взаимоотношения между такими показателями как H_{γ} , $C_6 n(3)/C_4 n(1)$, $\Sigma n-Alk$ и катагенезом, наилучшим индикатором которого для изученных нефтей мы считаем долю моретанов (то есть отношение гопанов $C_{30} \beta\alpha/(\alpha\beta + \beta\alpha)$, %). По ходу исследований нами, на основании комплекса геохимических показателей, относящихся как к полициклическим биомаркерам, так и к показателям, определенным по результатам спектроскопии ЯМР, показано наличие на территории ТПНГП пяти основных типов нефтей в отложениях верхнего девона, различия между которыми обусловлены генетически неоднородным органическим веществом продуцирующих отложений.

ГХ и ХМС исследования выполнены в ЦКП "Гео-наука".

Работа выполнена при частичной поддержке проектов УрО РАН: 15-8-5-42 и 15-11-5-29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анищенко Л.А., Аминов Л.З., Дедеев В.А. Мельникова Л.А., Павлова С.Н., Забоева С.А. (1994). Геология природных углеводородов Европейского севера России (флюидные углеводородные системы), Сыктывкар, 179 с.
- Анищенко Л.А., Валяева О.В., Процько О.С., Разманова О.Ф. (2014). Тяжелые нефти Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **237**(9), 11-14.
- Антоновская Т.В. (2015). Перспективы нефтегазоносности доманикового горизонта Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **247**(7), 20-25.
- Бушнев Д.А. (1998). Генетические особенности нефтей Варандей-Адзвинской зоны Печорского бассейна. (Науч. доклады Коми НЦ УрО РАН; вып. 401). Сыктывкар, 24 с.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015). Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия* **55**(5), 375-382.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. (2004). Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза. *Нефтехимия* **44**(6), 1-13.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2000). Условия образования и направления миграции нефтей верхнедевонского комплекса северной части Печорского бассейна. *Нефтехимия* **40**(5), 334-343.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015). *n*-алкилбензолы и 1-*n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **250**(10), 17-20.
- Бушнев Д.А., Зубова Т.А., Бурдельная Н.С. (2015). 4-метилалканы в нефти Сюрхаратинского месторождения. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **243**(3), 30-32.
- Валяева О.В. (2000). Генерация и латеральная миграция нефтей верхнедевонских отложений Хорейверской впадины и Варандей-Адзвинской зоны. Автореф. дисс. канд. геол.-минерал. наук. Сыктывкар: Институт геологии, 17 с.
- Петров Ал.А. (1984). Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.
- Прищепа О.М., Богацкий В.И., Макаревич В.Н., Чумакова О.В. (2011). Новые представления о тектоническом и нефтегазогеологическом районировании Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **6**(4).
- Смирнов М.Б. (1990а). Нефтяные насыщенные углеводороды Т-образной структуры. *Нефтехимия* **30**(2), 158-165.
- Смирнов М.Б. (1990б). 1,2-диалкилциклопентаны в высших фракциях нефти. *Нефтехимия* **30**(4), 445-448.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2009). Изучение нефтей методом ЯМР ^{13}C : обнаружение C_{15+} транс-1-метил-2-алкилциклопентанов. *Нефтехимия* **49**(3), 217-224.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2012). Идентификация углеводородов с этильными и *n*-алкильными заместителями цепей в нефтях методом ЯМР ^{13}C . *Нефтехимия* **52**(6), 413-421.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2014а). Закономерности распределения и степень взаимосвязи основных структурно-групповых параметров состава нефтей Западной Сибири по данным ЯМР. *Нефтехимия* **54**(1), 17-28.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2014б). Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Западной Сибири по данным ЯМР. *Нефтехимия* **54**(5), 360-370.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2015). Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР. *Нефтехимия* **55**(6), 473-486.
- Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. (2008). Совместное определение методом ЯМР ^{13}C состава монометилзамещенных и изопренановых алкильных структурных единиц насыщенных углеводородов нефтей. *Нефтехимия* **48**(5), 334-343.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А. (2010). Непредельные углеводороды термокаталитического генезиса в некоторых нефтях и битумоидах юга Анадырского бассейна. *Нефтехимия* **50**(3), 202-211.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А. (2012). Изучение нефтей методом ЯМР ^{13}C : идентификация соединений с $k, (k+3)$ -диметилалкильными фрагментами неизопренановой структуры в нефтях и битумоидах юга Анадырского бассейна. *Нефтехимия* **52**(3), 186-190.
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981). Образование и распространение нефти. М.: Мир, 504 с.

Физико-химическая характеристика и индивидуальный углеводородный состав нефтей и конденсатов Советского Союза (1989). М-во геол. СССР; ВНИГРИ. Под ред. Максимова С.П., Ильинской В.В. М.: Недра, 295 с.

Connan J., Cassow A.M. (1980). Properties of gases and liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**(1), 1-23.

Frolov E.B., Smirnov M.B. (1994). Unsaturated hydrocarbons in crude oils. *Org. Geochem.* **21**(2), 189-208.

Frolov E.B., Smirnov M.B., Melikhov V.A., Vanyukova N.A. (1998). Olefins of radiogenic origin in crude oils. *Org. Geochem.* **29**(1/3), 409-420.

Koopmans M.P., Rijpstra W. Irene C., de Leeuw J.W., Lewan M.D. and Sinninghe Damste J.S. (1998). Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation, Jordan. *Org. Geochem.* **28**(7-8), 503-521.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. (2005). The biomarker guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 2nd ed. Cambridge University Press, 1155 p.

Smirnov M.B., Frolov E.B. (1998). A complete analysis of crude oil C₂-carbazole fraction by ¹H NMR spectroscopy. *Org. Geochem.* **29**(5-7), 1091-1099.

Smirnov M.B., Vanuykova N.A., Parenago O.P. (2012). Method of determination of genetic type of native unsaturated hydrocarbons in oils and oil fractions of dispersed organic matter with NMR H¹ spectroscopic data. *Petroleum and Coal* **54**(4), 348-356.

Waples D.W., Machihara T. (1991). Biomarkers for geologist – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *AAPG methods and exploration* **9**, 91 p.