

УДК 550.43

АРИЛИЗОПРЕНОИДЫ В СОСТАВЕ НЕФТЕЙ НЮРОЛЬСКОЙ ВПАДИНЫ (ЮГО-ВОСТОК ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)*

© 2017 г. Д. Ю. Чиркова^{1, 2, **}, Н. А. Красноярова^{1, 2}, О. В. Серебренникова^{1, 2}, Я. В. Оленев²

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

**E-mail: diana-260290@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.01.2016 г.

Исследован состав нефтей Нюрольской впадины для выявления его особенностей и изменений по разрезу. Установлено, что основным отличительным признаком нефтей Нюрольской впадины юго-востока Западной Сибири является наличие в большинстве из них арилизопреноидов (триметилалкилбензолов с изопреноидным алкильным заместителем), не зафиксированных ранее в нефтях других нефтеносных районов Западной Сибири. Показано, что нефти, содержащие арилизопреноиды, присутствуют по всему нефтегазоносному стратиграфическому разрезу Нюрольской впадины от палеозоя до верхней юры. Максимальная концентрация этих соединений отмечена в нефтях из палеозоя и нижней юры, залегающих на востоке и юге Нюрольской впадины. Их содержание в 2.4–3.3 раза превышает содержание алкилбензолов. Нефти из палеозоя, в которых отсутствуют арилизопреноиды, отличаются от остальных наличием ретена, пониженным содержанием среди нафталинов три- и тетраметилзамещенных соединений.

Ключевые слова: нюрольская впадина, состав нефти, биомаркеры, арилизопреноиды.

DOI: 10.7868/S0028242116060034

Нюрольская впадина, располагающаяся в юго-восточной части Западно-Сибирской плиты на участке Обь-Иртышского междуречья, является высоко перспективным и уникальным объектом, представляющим особый интерес. На ее территории залежи углеводородов обнаружены практически по всему юрскому разрезу, а также в отложениях палеозоя и коры выветривания, что позволяет проследить изменение состава нефтей по разрезу и охарактеризовать его особенности.

В отличие от других районов Западной Сибири породы палеозоя в Нюрольской впадине не подвергались начальному региональному метаморфизму, отсутствуют глубинные разломы и проявления вулканизма [1]. Органическое вещество (ОВ) доюрских отложений преобразовано только до стадии мезокатагенеза [2]. Поэтому источником нефтей на территории Нюрольской впадины, помимо юрских, могли служить палеозойские отложения.

Химический состав и распределение отдельных групп углеводородов и гетероциклических органических соединений в нефтях может дать ответ на вопрос об источнике нефтей Нюрольской впадины, который до сих пор остается дис-

куссионным. В связи с этим целью данного исследования явилось установление особенности состава нефтей Нюрольской впадины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования послужили 19 нефтей Нюрольской впадины, отобранные из отложений палеозоя и его коры выветривания, а также из надояхского, вымского, мальшевского и васюганского горизонтов нижней, средней и верхней юры.

Все образцы нефтей исследованы по единой методике [3]. Углеводороды (УВ), дибензотиофены (ДБТ) и дибензофураны (ДБФ) были сконцентрированы методом адсорбционной хроматографии на колонке с оксидом алюминия IV-ой степени активности. В качестве подвижной фазы использовали *n*-гексан. Детальный анализ компонентного состава гексановой фракции, содержащей УВ, ДБТ и ДБФ, осуществляли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения DFS TermoElectron в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Газовый хроматограф укомплектован кварцевой капиллярной колонкой фирмы “ThermoScientific” с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной фазы 0.25 мкм, неподвижной фазой – TR-5MS, газом-носителем – гелием. Температу-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-05-03910.

ра испарителя – 250°C, температура интерфейса – 250°C. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{\text{нач}} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 град/мин до $T_{\text{макс}} = 300^\circ\text{C}$. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Газовые хроматограммы получены по общему ионному току (ТIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Содержание отдельных групп УВ рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: для молекулярных ионов би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220), тетра- (m/z 202, 216, 230) и пентациклических (m/z 252, 266) ароматических УВ, дибензотиофенов (m/z 184 и 198) и дибензофуранов (m/z 168 и 182), для фрагментных ионов три-, тетра- и пентациклических терпанов (m/z 191), бициклических терпанов и секоганов (m/z 123), алканов (m/z 57), алкилциклогексанов (m/z 83 и 97), стеранов (m/z 217 и 218), *n*-алкилбензолов, алкилтолуолов и арилизопреноидов (m/z 92, 105 и 133 соответственно) [4].

Для определения относительного содержания каждого компонента определены поправочные коэффициенты, представляющие собой отношение площади пиков по общему ионному току к площади пиков фрагментных ионов определяемого класса соединений. Коэффициенты рассчитывались для характеристических ионов каждого класса соединений на основе исследования их чистых смесей с целью учета влияния на интенсивность фрагментных ионов специфики использованного масс-спектрального оборудования и масштабирования всех пиков масс-фрагментграмм с хроматограммами по общему ионному току. Для определения относительного содержания конкретного соединения, площадь его пика по характеристическому фрагментному иону умножали на поправочный коэффициент и рассчитывали долю этого соединения в сумме всех идентифицированных компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе нефтей Нюрольской впадины идентифицированы нормальные алканы, алкилциклогексаны (АЦ), стераны (регулярные и перегруппированные), терпаны (би-, три-, тетра-, пентациклические), ароматические УВ (АУВ) и гетероциклические (ГЦ) соединения – ДБТ и ДБФ (таблица).

Среди УВ исследованных нефтей преобладают *n*-алканы, в составе которых практически во всех

нефтях наибольший вклад имеют низкомолекулярные гомологи C_{12} – C_{17} . Алкилциклогексаны и метилалкилциклогексаны во всех нефтях представлены гомологическими сериями от C_{10} до C_{35} и от C_{11} до C_{31} соответственно.

Стераны представлены регулярными и перегруппированными формами с преобладанием структур регулярного строения. В составе изостеранов большинства нефтей доминируют ситостаны (St_{29}), а ниже-табаганская (скв. 4), малоичская и урманская (скв. 11) нефти характеризуются равными долями холестанов (St_{27}) и ситостанов. В составе терпанов всех исследованных нефтей палеозоя и юры преобладают бициклические структуры (сесквитерпаны), только в малоичской нефти преобладают гопаны.

Сесквитерпаны в исследованных нефтях представлены тремя группами изомеров (C_{14} – нордриманы, C_{15} – дриманы и C_{16} – гомодриманы), содержащих в качестве боковых заместителей метильные группы, а в гомодриманах, наряду с метильными, одну этильную группу. Большинство исследованных нефтей характеризуется преобладанием среди сесквитерпанов дриманов, а среди них – декагидро-4,4,9,9,10-пентаметилнафталина.

Трициклические терпаны отсутствуют в нефтях васюганского горизонта, в остальных они преимущественно представлены T_{23} – T_{26} гомологами (рис. 1). В северо-калиновой нефти из отложений коры выветривания обнаружен, кроме того, трициклический терпан T_{27} , а в нефтях из надояхского и вымского горизонтов Широтной площади, в нефтях из коры выветривания и в калиновой нефти из палеозоя – T_{30} . Низкомолекулярные гомологи T_{19} – T_{22} присутствуют в нефтях из коры выветривания и мальшевского горизонта, а также в двух нефтях из палеозоя (северостанинская и калиновая).

Тетрациклический терпан Tet_{24} зафиксирован во всех образцах юрских и палеозойских нефтей, за исключением нефтей васюганского горизонта. Наряду с ним, в нефтях из коры выветривания и мальшевского горизонта, а также в нефти скв. 11 Урманской площади зафиксирован тетрациклический терпан Tet_{30} .

В составе пентациклических терпанов идентифицированы изомеры гопанов (Н) C_{27} , C_{29} , C_{30} – C_{35} и гаммацеран (G). Гопаны представлены трисноргопанами $17\alpha\text{H}$ (Ts) и $18\alpha\text{H}$ (Tm), норгопаном, гопаном и гомогопанами $17\alpha\text{H}$, $21\beta\text{H}$, моретанами (M) $17\beta\text{H}$, $21\alpha\text{H}$ и диагопаном (DN_{30}) $17\alpha\text{H}$, среди которых во всех нефтях преобладает гопан с 30 атомами углерода в молекуле (H_{30}). Гомогопаны C_{31} – C_{35} включают изомеры 22S и 22R. Tm преобладает над Ts в нефтях из верхних горизонтов (васюганского и мальшевского), а также в восточно-герасимовской нефти. В нефтях из на-

Относительное содержание отдельных групп соединений в составе идентифицированных компонентов нефтей Нюрольской впадины

Горизонт	Площадь	Скв. №	Интервал испытания, м	Содержание, отн. %					
				алка- ны	АЦ	сте- раны	тер- паны	АУВ	ГЦ
J ₃ (vs)	Западно-Останинская	447	2488–2524	88.08	5.40	0.09	0.30	5.90	0.21
	Арчинская	50	2628–2642	92.41	4.75	0.01	0.63	2.12	0.08
J ₂ (ml)	Нижне-Табганская	18	2712–2727	93.52	3.17	0.06	1.10	2.08	0.07
	Кулгинская	140	2821–2834	90.80	5.66	0.01	1.02	2.46	0.06
J ₂ (vm)	Восточно-Герасимовская	1	2778–2785	73.32	9.06	0.15	2.03	14.48	0.97
	Широтная	53	2908–2920	79.12	11.18	0.12	2.45	7.06	0.07
J ₁ (nd)	Еллей-Игайская	5	2964–2978	91.92	4.73	0.02	1.50	1.82	0.00
	Герасимовская	18	2878–2892	72.80	5.27	1.52	5.56	14.10	0.75
	Широтная	51	3019–3026	73.98	9.02	0.14	2.05	13.91	0.90
J ₁ + Pz	Урманская	11	3025–3046	73.16	11.96	0.04	1.07	13.27	0.49
к.в.	Урманская	10	3075–3081	77.86	8.81	0.09	2.02	10.57	0.65
	Северо-Калиновая	21	2970–2983	76.12	4.79	0.24	1.90	15.10	1.85
Pz	Малоичская	6	2842–2889	84.06	3.79	0.18	0.91	9.50	1.57
	Северо-Останинская	3	2818	85.62	6.51	0.14	0.94	6.33	0.46
	Арчинская	56	3168–3171	66.80	9.40	0.21	2.39	18.97	2.22
	Арчинская	45	3106–3120	46.97	7.55	0.14	5.30	37.74	2.30
	Арчинская	50	3168–3171	61.25	13.44	0.21	2.49	21.52	1.09
	Нижне-Табганская	4	3080–3090	66.13	12.44	0.03	0.93	19.25	1.22
	Калиновая	10	3120–3140	70.66	9.46	0.12	3.36	16.08	0.33
Еллей-Игайская	2	3950–3850	84.53	6.86	0.05	0.83	7.36	0.37	

дояхского горизонта, коры выветривания и палеозоя они содержатся в близких концентрациях, либо Т_s преобладает над Т_m. Ароматические УВ представлены моно- (бензолы), би- (нафталины и бифенилы), три- (фенантрены и флуорены) и тетрациклическими (флуорантены, пирены, хризены и бензантрацены) соединениями с преобладанием во всех нефтях биаренов. Пентациклические АУВ в нефтях отсутствуют. В составе тетрациклических АУВ, обнаруженных во всех нефтях, кроме калиновой, чаще преобладают диметилзамещенные гомологи флуорантена, пирена, бензантрацена и хризена; только в некоторых нефтях малышевского и васюганского горизонтов доминируют метилзамещенные гомологи. Незамещенные флуорантен и пирен в исследованных нефтях не обнаружены. В составе трициклических АУВ нефтей из палеозоя и юры преобладают фенантрены (77–97 отн. %), а среди них – ди- и триметилзамещенные структуры. Флуорены присутствуют в невысоких концентрациях. Ретен зафиксирован во всех образцах нефтей васюганского и малышевского горизонтов, а также в составе еллей-игаической нефти из надояхского горизонта,

северо-останинской, арчинской (скв. 45) и нижне-табганской нефтях из палеозоя.

Во всех нефтях в смеси бициклических УВ, доминируют нафталин (С₀) и его С₁-, С₂-, С₃-, С₄-метилзамещенные гомологи, содержание бифенилов (С₀, С₁, С₂) существенно ниже. Их доля в составе бициклических ароматических УВ не превышает 25 отн. %.

Моноароматические УВ в исследованных нефтях представлены алкилбензолами (АБ), среди которых были идентифицированы соединения с одним неразветвленным алкильным заместителем в молекуле (*n*-АБ), с дополнительной метильной группой в *мета*-, *орто*- и *пара*-положении (МАБ), а также триметилалкилбензолы с алкильным заместителем изопреноидного строения (ТМАБ).

Триметилалкилбензолы С₁₃–С₂₂ с алкильным заместителем изопреноидного строения (арилизопреноиды) (рис. 2) с длиной изопреноидной цепи от С₄ до С₁₃ зафиксированы во всех исследованных нефтях палеозоя, коры выветривания, нижней юры и вымского горизонта за исключением

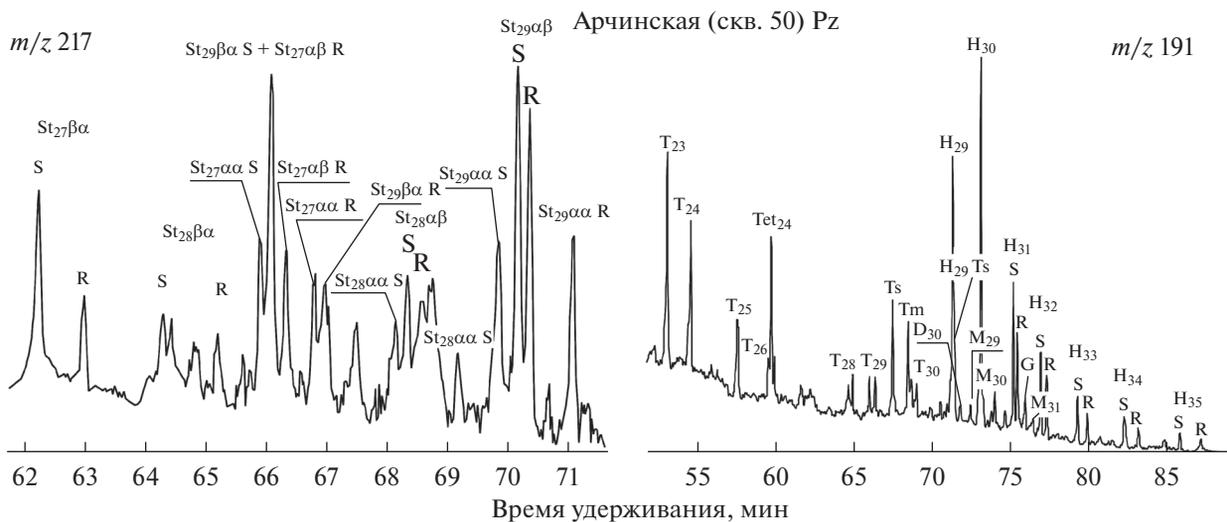


Рис. 1. Фрагмент масс-хроматограмм по m/z 217 и 191 Арчинской (скв. 50) нефти, где $St_{27\beta\alpha}$, $St_{28\beta\alpha}$, $St_{29\beta\alpha}$ – диастереаны C_{27} – C_{29} ; $St_{27\alpha\alpha}$, $St_{28\alpha\alpha}$, $St_{29\alpha\alpha}$ – регулярные стераны нормального строения C_{27} – C_{29} ; $St_{27\alpha\beta}$, $St_{28\alpha\beta}$, $St_{29\alpha\beta}$ – регулярные стераны изоспроения C_{27} – C_{29} ; T_{23} – T_{30} – трициклические терпаны с C_{23} – C_{30} ; Ts – $18\alpha(H)$ -триснорнеогопан C_{27} ; Tm – $17\alpha(H)$ -трисноргопан C_{27} ; H_{29} – $17\alpha(H)$ -норгопан C_{29} ; $H_{29}Ts$ – $18\alpha(H)$ -норнеогопан C_{29} ; D_{30} – $17\alpha(H)$ -диагопан C_{30} ; M_{29} – M_{31} – $17\beta(H)$ -моретаны C_{29} – C_{31} ; H_{30} – $17\alpha(H)$ -гопан C_{30} , H_{31} – H_{35} – $17\alpha(H)$ -гомогопаны C_{31} – C_{35} ; G – гаммацеран C_{30} .

трех нефтей из палеозоя и одной – из надояхского горизонта, отличающихся наличием ретена и пониженным содержанием среди нафталинов изомеров C_3 и C_4 . Все исследованные нефти из малышевского и васюганского горизонтов содержат ретен, тем не менее, в нефтях из этих отложений на Нижне-Табганской и Арчинской площадях ари-

лизопrenoиды в невысокой концентрации все же присутствуют.

Арилизопrenoиды, зафиксированные впервые на месторождении Шакалык-Астана [5, 6], обнаружены на многочисленных площадях в составе РОВ пород и нефтей, в том числе в силурских [7, 8] и нижнемеловых нефтях [9], в составе РОВ пород верхнего девона [10], пермо – триаса [11], тоара – возрастного аналога китербютского горизонта [12, 13] мела [14, 15], в природном асфальтите верхней перми [16]. Наиболее распространенные арилизопrenoиды содержат метильные заместители в положениях 2, 3 и 6 (рис. 2) [17]. Биологическими предшественниками арилизопrenoидов принято считать ароматические каротиноиды изорениератен и β -изорениератен. Эти соединения присутствуют в фотосинтетических зеленых серных бактериях (*Chlorobiaceae*), которые существуют в строго анаэробной среде и для их метаболизма требуется свет и H_2S [18, 19], что ограничивает круг потенциально нефтематеринских пород.

В составе арилизопrenoидов практически всех нефтей отмечено максимальное содержание C_{13} – C_{15} гомологов. Исключением является нефть Калиновой площади, в которой максимум распределения арилизопrenoидов смещен в область C_{15} – C_{19} (рис. 2).

По территории Нюрольской впадины в нефтях меняется относительное содержание арилизопrenoидов в составе алкилбензолов (рис. 3). Максимальное относительное содержание ТМАБ зафик-

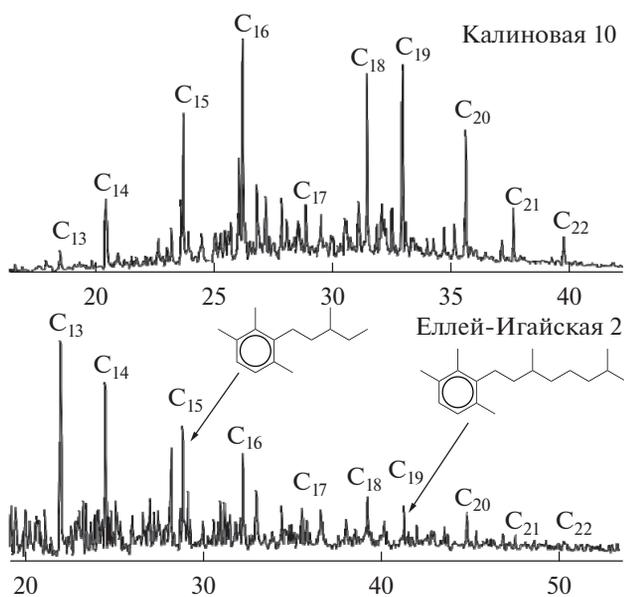


Рис. 2. Фрагмент масс-хроматограмм по m/z 133 калиновой (скв. 10) и еллей-игайской (скв. 2) нефтей, где C_{13} – C_{22} – количество атомов углерода в молекуле ТМАБ.

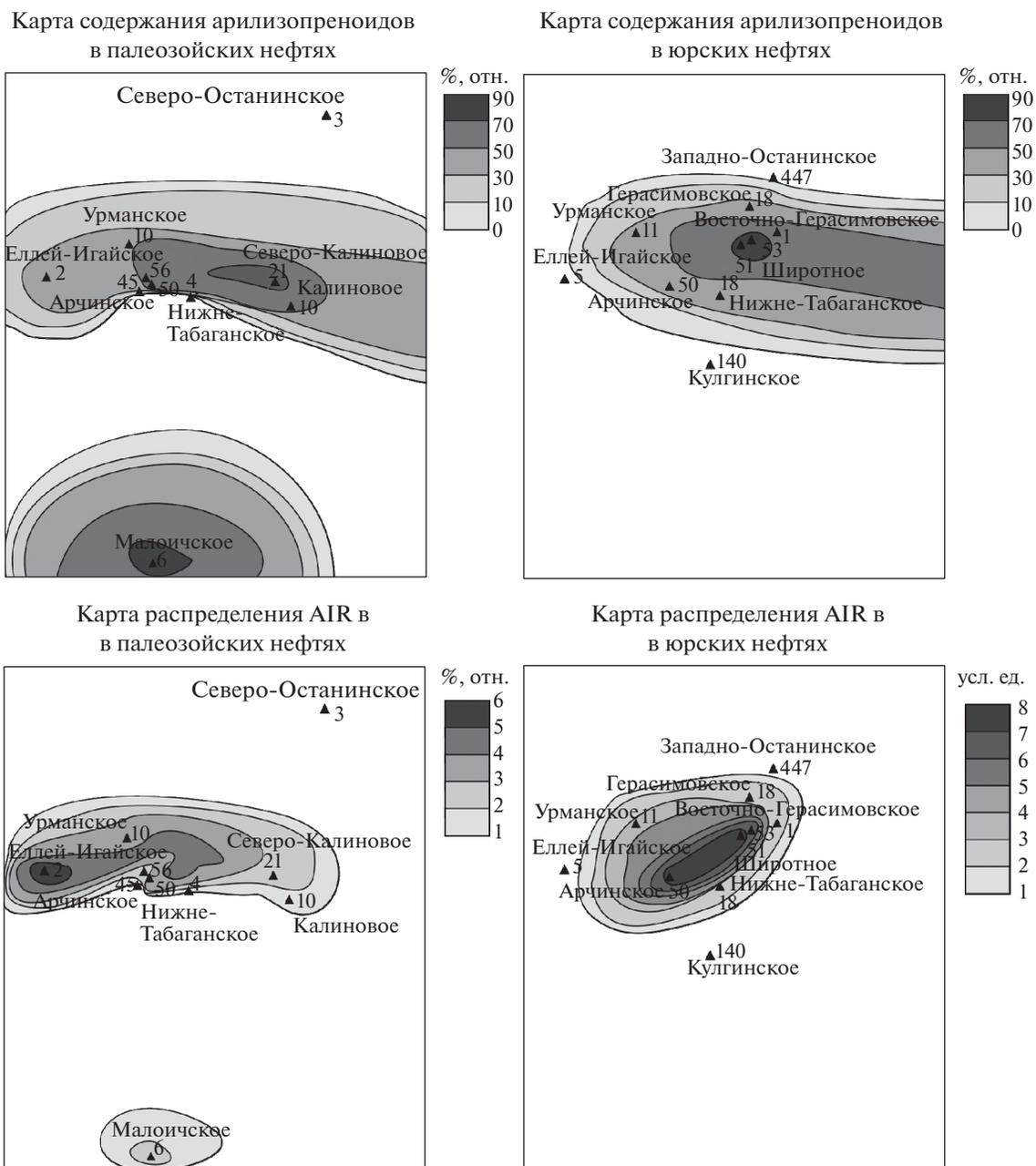


Рис. 3. Распределение относительного содержания арилизопреноидов и отношения AIR в нефтях палеозоя и юры по площади исследованной территории.

сировано в нефтях палеозоя центральной части Нюрольской впадины и на юге исследованной территории (Малоичское месторождение). На запад к Еллей-Игайской площади содержание ТМАБ снижается.

Рассчитанный по индивидуальному составу арилизопреноидов индекс AIR, представляющий собой отношение суммы арилизопреноидов C_{13-17} к C_{18-22} , характеризует стабильность существования закисной фотической зоны [12]. AIR возрастает по мере снижения стабильности эвксинной

зоны в бассейне осадконакопления и, как следствие, в таких условиях должно снижаться общее содержание арилизопреноидов.

Распределение по площади величины индекса AIR в палеозое обратно распределению их относительного содержания — нефть с максимальным значением AIR (5.2) находится в западной части исследованной территории.

Относительное содержание арилизопреноидов в юрских нефтях снижается в западном направлении, а их максимальным содержанием ха-

рактируются нефти центральной части в районе Широтной площади. Повышенными значениями индекса AIR характеризуются нефти Широтной и Арчинской площадей. Далее его величина снижается во всех направлениях.

Таким образом, основным отличительным признаком нефтей Нюрольской впадины Западно-Сибирской НГП является наличие в большинстве из них арилизопреноидов (триметилалкилбензолов с изопреноидным алкильным заместителем), не зафиксированных ранее в нефтях других нефтеносных районов Западной Сибири.

Нефти, содержащие арилизопреноиды, присутствуют по всему нефтегазоносному стратиграфическому разрезу Нюрольской впадины от палеозоя до верхней юры. Максимальная концентрация этих соединений отмечена в нефтях из палеозоя и нижней юры, залегающих на востоке и юге Нюрольской впадины. Их содержание в 2.4–3.3 раза превышает содержание алкилбензолов. Нефти из палеозоя, в которых отсутствуют арилизопреноиды, отличаются от остальных наличием ретена, пониженным содержанием среди нафталинов три- и тетраметилзамещенных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гайдукова Т.А., Кудряшова Л.К.* Международный научно-практический форум “Нефтегазовый комплекс Сибири”: современное состояние и перспективы развития // Новый взгляд на геологическое строение поверхности доюрского фундамента юго-восточной части Нюрольской впадины. Томск. 2012. С. 20.
2. *Фомин А.Н.* Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. 331 с.
3. *Organic geochemistry Standard analytic procedure requirements and reporting guide.* Statoil. 1988.
4. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
5. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М: Наука, 1984. 264 с.
6. *Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров А.А.* // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 6. С. 723.
7. *Summons R.E., Powell T.G.* Chlorobiaceae in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes, and geology // *Nature*. 1986. V. 319. P. 763.
8. *Summons R.E., Powell T.G.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 557.
9. *Júnior G.R.S., Santos A.L.S., Lima S.G.D., Lopes J.A.D., Reis F.A.M., Neto E.V.S., Chang. H.K.* // *Org. Geochemistry*. 2013. V. 63. P. 94.
10. *Bushnev D.A.* // *Earth Sciences Reports*. 2009. V. 426. № 4. P. 677.
11. *Hongfu Y., Qinglai F., Shucheng X., Jianxin Y., Weihong H., Handong L., Xulong L., Xianyu H.* // *Front. Earth Sci. China*. 2007. V. 1. № 2. P. 129.
12. *Schwark L., Frimmel A.* // *Chem. Geology*. 2004. V. 206. P. 231
13. *Breuge Y.V., Baas M., Schouten S., Mattioli E., Damste J.S.S.* // *Paleoceanography*. 2006. V. 21. P. 1.
14. *Marynowski L., Kurkiewicz S., Rakociński M., Simoneit B.R.T.* // *Chem. Geology*. 2011. V. 285. P. 144.
15. *Feng Z., Fang W., Li Z., Wang X., Huo Q., Huang C., Zhang J., Zeng H.* // *Sci. China: Earth Sci*. 2011. V. 54. P. 1304.
16. *Антупенко В.П., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В.* // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5. С. 90
17. *Requejo A.G., Allan J., Creany S., Gray N.R., Cole K.S.* // *Org. Geochemistry*. 1992. V. 19. P. 245.
18. *Summons R.E., Powell T.G.* // *Nature*. 1986. V. 319. P. 763.
19. *Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 22. P. 4467.