

УДК 550.42.553.98

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ И КОНДЕНСАТОВ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СООБЩЕНИЕ 2. ТИПЫ НЕФТЕЙ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕРАНОВ И ТЕРПАНОВ

© 2017 г. Г. Н. Гордадзе*, М. В. Гируц, А. Р. Пошибаева

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

**E-mail: gordadze@rambler.ru*

Поступила в редакцию 14.04.2017 г.

В работе проведена дифференциация нефтей по распределению стеранов и терпанов, анализируемых методом хроматомасс-спектрометрии. Приведены масс-хроматограммы нефтей различного генотипа (в том числе уникальных).

Ключевые слова: типы нефтей, стераны, терпаны.

DOI: 10.7868/S0028242117050082

В первом сообщении [1] предпринята попытка определения генетического родства или различия нефтей по закономерностям распределения *n*-алканов и изопренанов, определяемых методом газожидкостной хроматографии. Были приведены хроматограммы некоторых сырых нефтей (в том числе уникальных). Однако только по распределению *n*-алканов и изопренанов невозможно полностью охарактеризовать генетическую принадлежность данной нефти, поскольку при близком относительном их распределении она может значительно отличаться по относительному содержанию высокомолекулярных насыщенных циклических углеводородов-биомаркеров — стеранов и терпанов. Вместе с тем, в настоящее время, закономерности распределения стеранов и терпанов используются для оценки широкого круга возможностей и условий образования нефти и газа. Молекулярный уровень исследования углеводородного состава нефтей и рассеянного органического вещества (ОВ) пород оказывает существенное влияние на развитие таких направлений нефтяной отрасли, как разведка, добыча и переработка.

Генетическая типизация нефтей основана на изучении как генетических, так и катагенетических процессов, формирующих окончательный облик нефти, и на изучении закономерностей качественного и количественного распределения важнейших биомаркеров, в том числе нормальных алканов, изопреноидных алканов, стеранов, терпанов, а также биомаркеров, специфичных для ряда конкретных осадочных бассейнов и стратиграфических комплексов.

Ниже приводится далеко не полный перечень геохимических показателей, основанных на применении углеводородов-биомаркеров — стеранов и терпанов: корреляция в системах нефть–нефть, нефть–рассеянное ОВ пород, нефть–кероген (потенциальные производящие породы–источники); определение типа исходного ОВ (морское, континентальное, прибрежно-морское, лагунное и т.д.); определение степени катагенеза (созревания) керогена, нефти, битумоида; эволюция ОВ в конкретных бассейнах осадконакопления; определение фациальной обстановки в диагенезе: карбонатные или терригенные породы, степень солёности вод в данном бассейне, окислительная или восстановительная обстановка и пр.; определение интенсивности микробиологической трансформации ОВ в диагенезе, генерация этим путем новых УВ; определение степени и масштабов микробиологического изменения нефти в залежах (биодеградация); определение геологического возраста нефти, вернее, геологического возраста образующего ее ОВ; определение путей и интенсивности процессов первичной и вторичной миграции нефти. Довольно полные обзоры по составу и применению этих УВ опубликованы в работах [2–12]. На рис. 1 представлены структуры и схемы ионной фрагментации при электронной ионизации стерановых и терпановых углеводородов (УВ).

Чем больше редко встречающихся стеранов и терпанов имеется в образцах, тем существует большая уверенность в их сходстве, то есть достигается положительная корреляция между нефтями и ОВ. С отрицательной корреляцией обычно

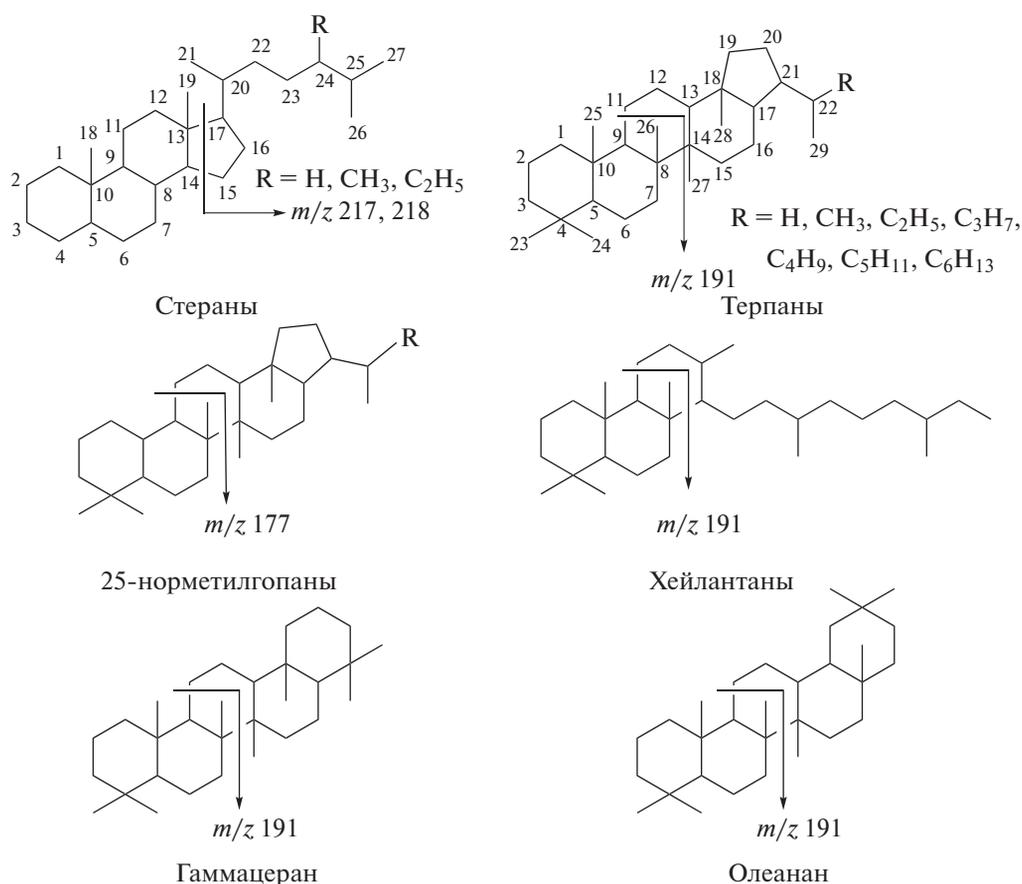


Рис. 1. Структуры и схемы фрагментации при электронной ионизации стеранов и терпанов.

меньше проблем. Необходимо найти только одно важное различие между образцами, например недостаток 28,30-бисноргопана, 25,28,30-трисноргопана и стеранов состава C_{30} и так далее.

Изменение относительной концентрации того или иного биомаркера может быть следствием различных геохимических процессов. Например, изменение относительной концентрации 20R-эпимеров в стеранах может происходить по разным причинам, а именно: при созревании ОБ, биодеградаций, миграции и т.д. [13–18]. Вследствие этого необходимо, по возможности, оценивать полную геохимическую историю исследуемого объекта — нефти или рассеянного органического вещества (РОВ) пород. Другой пример: одна и та же величина показателя Ts/Tm (Ts — 17 α -метил-18 α (H)-22,29,30-трисноргопан; Tm — 18 α -метил-17 α (H)-22,29,30-трисноргопан) может соответствовать как определенной степени термической зрелости, так и диагенетическим условиям осадконакопления [6]. Большую путаницу в использовании биомаркеров вносит ОБ смешанного генезиса, где малое изменение величины какого-либо одного параметра (например, относительное содержание стеранов состава C_{29}) для морского ОБ сопровож-

дается большой величиной этого же параметра для ОБ континентального генезиса.

Отмеченные выше недостатки использования биомаркеров для разработки научных основ генетической типизации нефтей, конечно, не являются первенствующими, но их необходимо всегда учитывать, особенно при воссоздании геохимической истории объектов из различных нефтеносных регионов, что весьма и весьма затруднительно.

Цель настоящего, второго, сообщения — рассмотрение нефтей разного генотипа по распределению стерановых и терпановых УВ, в том числе ряда уникальных, встречающихся в природе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распределение стеранов и терпанов исследовали методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС) на приборе HP-6890N/5975С с использованием системы компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов с m/z 217, 218, m/z 191, 177 для три-, тетра- и пентациклических терпанов. Разделение УВ проводили на капиллярной колонке с силиконовой фазой HP-1MS 25 м \times 0.25 мм

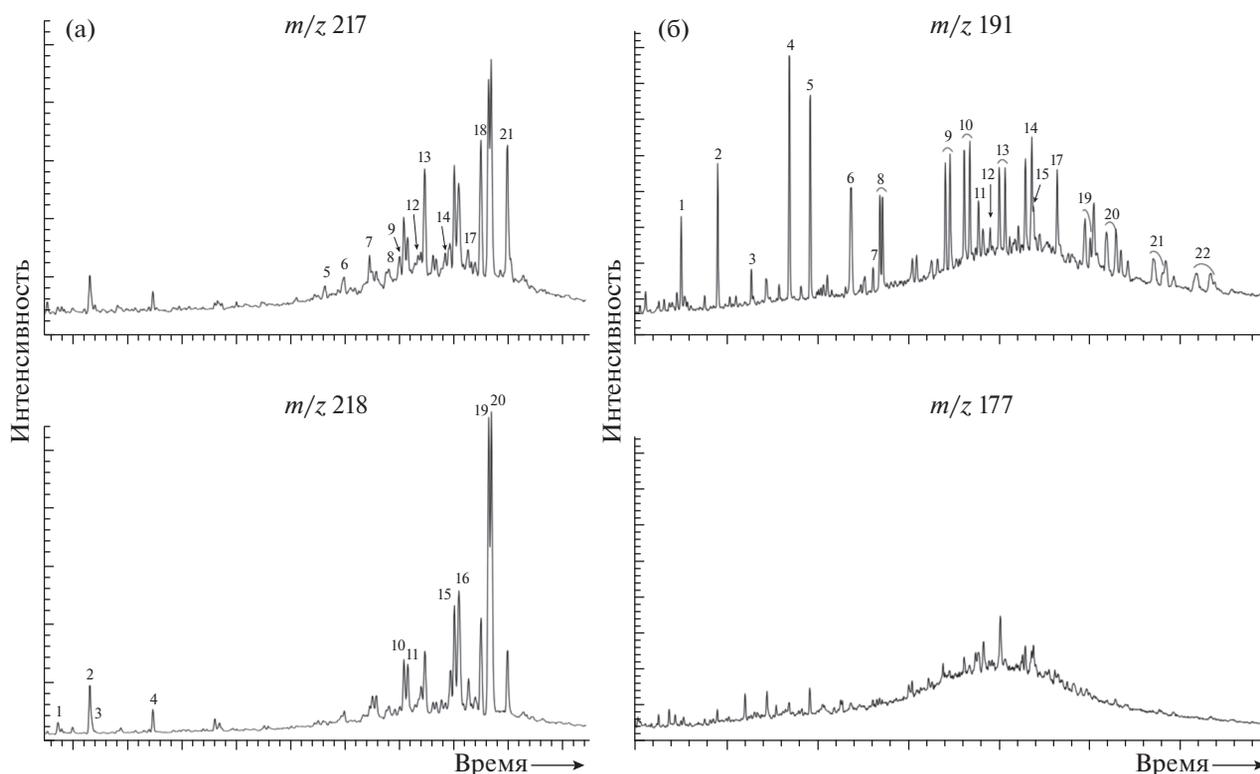


Рис. 2. Типичные масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) докембрийской нефти на примере нефти месторождения Ярактинское, скв. 16, 2685–2687 м, пласт В-13, V. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

в режиме линейного программирования температуры от 40 до 290°C со скоростью подъема температуры 4°/мин. Запись спектров в режиме сканирования с интервалом 2 с. Затем выполняли компьютерную реконструкцию масс-хроматограмм по характерным для различных групп УВ осколочным ионам, указанным выше. Все спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации 250°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимо отметить, что четких границ, характеризующих состав биомаркеров для перечисленных выше условий, не существует, и часто нефти с одинаковым (или близким) набором биомаркеров образуются в различных фациальных условиях. Поэтому мы ограничились всего четырьмя основными генетическими типами нефтей России, что, в общем, позволяет достаточно четко различить между собой эти генетические типы: докембрийские нефти; нефти морского генезиса; нефти, генерированные доманиковыми толщами; нефти континентального генезиса [19].

Докембрийские нефти. Широкое распространение докембрийских осадочных толщ в пределах Восточно-Европейской платформы и региональ-

ная приуроченность к ним нефтепроявлений и промышленных притоков позволяет рассматривать верхнепротерозойские отложения в качестве самостоятельного нефтегазоносного комплекса, так и возможного источника палеозойских нефтей [8, 9]. Биомаркеры протерозойского ОВ являются остатками древней органической жизни, законсервированными в осадочной оболочке Земли, и уже благодаря этому представляют бесспорный интерес как непосредственные свидетели докембрийских событий. Кроме того, сопоставление состава биомаркеров докембрийского и фанерозойского ОВ позволяет проследить эволюцию органического мира на протяжении геологической истории Земли.

На рис. 2 и 3 представлены масс-хроматограммы стеранов и терпанов типичных нефтей, залегающих в докембрийских отложениях Восточной Сибири и Пермской области. Обозначения пиков представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из рис. 2 и 3, для докембрийских нефтей характерно резкое преобладание среди стеранов 24-этилхолестанов. Преобладание в нефтях 24-этилхолестана обычно рассматривается как следствие вклада в нефтематеринское вещество большого количества органического вещества высших растений суши. Для данных нефтей подобное объяснение неприемлемо, так как

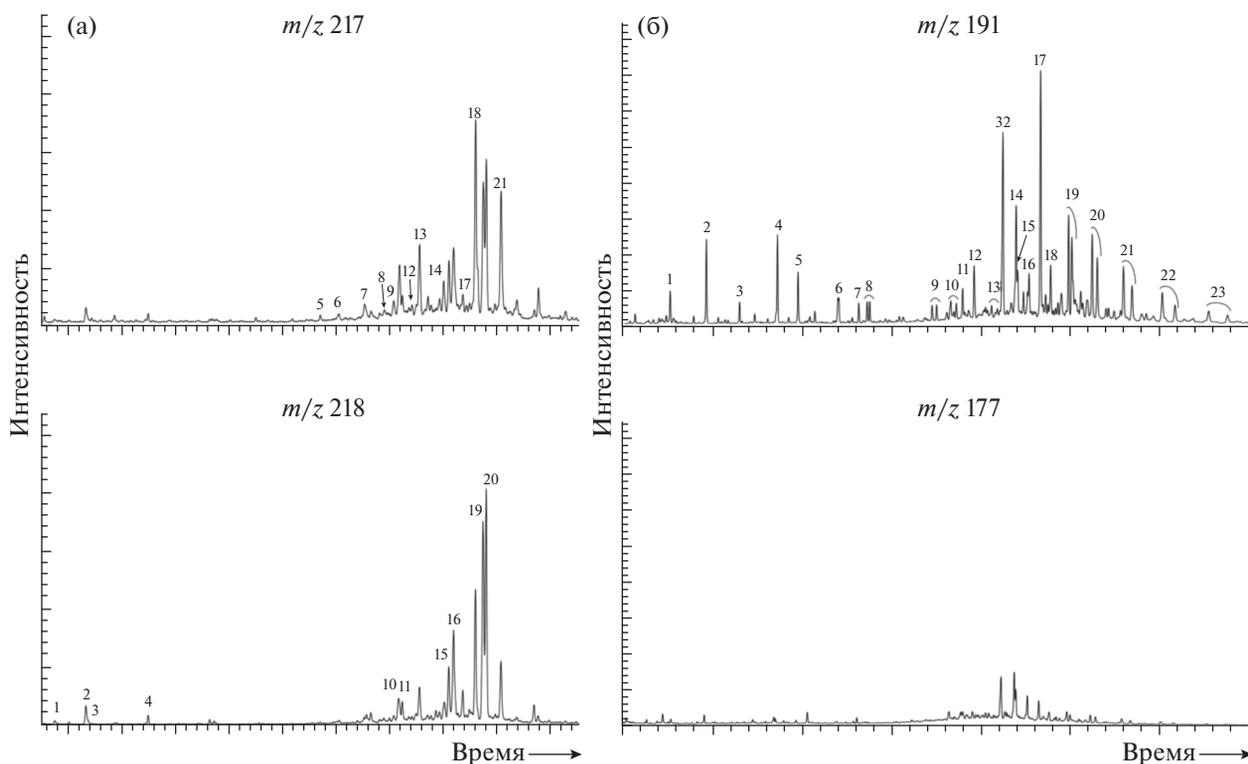


Рис. 3. Масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти месторождения Сивинское, скв. 1, 2788–2800 м, бавлинская свита, РР. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

до позднего силура высших растений на Земле не существовало. Есть предположение [10], что источником стеранов C_{29} в древних нефтях могут являться сине-зеленые водоросли — цианобактерии или другие примитивные формы микроводорослей. Отличительной чертой этих нефтей является невысокая степень катагенетической преобразованности, определяемая величинами стерановых индексов зрелости $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$, что соответствует градации степени катагенеза ПК₂. Нетрудно заметить (см. рис. 2 и 3), что Ярактинская нефть содержит практически одни хейлантаны, в отличие от Сивинской нефти, где наблюдается обычное распределение терпанов, хотя Сивинская нефть биодеградирована.

Необходимо отметить, что как отдельный геохимический тип наиболее ярко выделяется группа протерозойских нефтей запада Пермской области. Состав стеранов (резкое преобладание стеранов состава C_{29}) указывает на однотипность исходного ОВ с ОВ докембрийских нефтей Восточной Сибири (рис. 3). Здесь все нефти протерозоя генерированы из морского ОВ в карбонатных породах в условиях мелководного бассейна. Интересно и то, что, несмотря на древний возраст, отмечается уменьшенная катагенная зрелость нефтей, меньшая, чем зрелость палеозойских нефтей этого же региона. В отличие от протерозойских нефтей Восточной Сибири в древних

нефтях Пермского Прикамья отсутствуют 12- и 13-метилалканы и в качестве характерной биометки можно отметить 28,30-биснорметилгопан [11, 20]. Именно поэтому, как мы уже отмечали выше, вопросы генетической типизации нефтей не выдерживают формальной классификации и в некоторых случаях могут быть с успехом заменены описанием геолого-геохимических условий образования нефтей.

Нефти морского генезиса. Нефти, генерированные морским глубоководным ОВ (водоросли, фито- и зоопланктон), как правило, генерируются в резко восстановительной обстановке. Характерный признак таких нефтей — наличие стеранов C_{27} – C_{29} (иногда и C_{30}), а также высокая концентрация гомогопанов состава C_{31} . В стеранах глубоководной морской нефти обычно наблюдаются близкие концентрации стерановых УВ C_{27} , C_{28} и C_{29} . Типичными нефтями глубоководного морского генезиса являются нефти баженовской свиты (пласт Ю₀), которые охватывают обширную территорию Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Типичные масс-хроматограммы стеранов и терпанов представлены на рис. 4.

Характерная особенность этих нефтей — различная концентрация высших биометок в разных районах. Так, в Салымском районе она незначи-

Таблица 1. Стераны, идентифицированные в нефтях

№ пика	Стераны (m/z 217, 218)	Стереохимическая индикация*	Кол-во атомов "С"
1	Диапрегнан	10 α , 13 β , 17 α	21
2	Изопрегнан	5 α , 14 β , 17 β	21
3	Диа-20-метилпрегнан	10 α , 13 β , 17 α	22
4	20-Метилизопрегнан	5 α , 14 β , 17 β	22
5	β , α -Диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	27
6	β , α -Диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	27
7	24-Метил- β , α -дихолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	28
8	24-Метил- β , α -дихолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	28
9	α -Холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20S	27
10	Изохолестан + 24-этил- β , α -дихолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R 10 α , 13 β , 17 α , 20S	27 29
11	Изохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	27
12	α -Холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	27
13	24-Этил- β , α -дихолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	29
14	24-Метил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20S	28
15	24-Метилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	28
16	24-Метилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	28
17	24-Метил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	28
18	24-Этил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20S	29
19	24-Этилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	29
20	24-Этилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	29
21	24-Этил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	29
22	**	5 α , 14 α , 17 α , 20S	30
23	**	5 α , 14 β , 17 β , 20R + 20S	30
24	**	5 α , 14 α , 17 α , 20R	30

* Всюду указана ориентация (H).

** Для палеозоя – 24-пропилхолестаны, для юры, мела и кайнозоя чаще – 4,23,24–триметилхолестаны (диастераны).

тельна, что обычно согласуется с высоким уровнем катагенеза, в то время как в районе Южно-Фестивального и Саймовского месторождений их содержание значительно выше. В остальном нефти баженовской свиты являются типичными нефтями морского генезиса: соотношение стеранов $C_{27} : C_{28} : C_{29}$ составляет 30 : 30 : 40; диастераны/регулярные стераны – 0.5. Трициклические УВ, генезис которых часто связан с ОВ из озерных осадков, практически отсутствуют. Все нефти баженовской свиты катагенетически весьма зрелые, генерировались в терригенных отложениях. Коэффициенты созревания $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ близки к равновесию.

В работе [21] были изучены закономерности изменения углеводородного состава нефтей баженовской свиты от пластовой температуры их залегания. Было выявлено, что при пластовых

температурах залегания нефтей в пределах 98–116°C стерановые и терпановые показатели практически не изменяются, а выше 120°C происходит изменение некоторых углеводородных соотношений. При пластовых температурах 120–138°C наблюдается изменение относительного содержания структурных изомеров 22,29,30-триснорметилгопанов (увеличивается величина отношения Ts/Tm). Как и следовало ожидать, с увеличением пластовой температуры увеличивается доля термодинамически более устойчивого 17-метил-18 α (H)-22,29,30-триснорметилгопана (Ts) – в равновесной смеси его содержится более 95% [5].

С увеличением пластовой температуры залегания нефти резко увеличивается доля адамантановых УВ (отношение адамантаны C_{12} /прегнаны C_{21-22} увеличивается от 0.3 до 5.2). Этот показатель нами введен впервые и мы считаем, что он может быть использован при оценке степени преобразо-

Таблица 2. Терпаны, идентифицированные в нефтях

№ пика	Терпаны (m/z 191, 177)	Стереохимическая индикация*	Кол-во атомов "С"
1	Трициклический терпан	13 β	19
2	Трициклический терпан	13 β , 14 α	20
3	Трициклический терпан	13 β , 14 α	21
4	Трициклический терпан	13 β , 14 α	23
5	Трициклический терпан	13 β , 14 α	24
6	Трициклический терпан	13 β , 14 α	25
7	Тетрациклический терпан	13 β , 14 α	24
8	Трициклический терпан	13 β , 14 α ; 22S + 22R	26
9	Трициклический терпан	13 β , 14 α ; 22S + 22R	28
10	Трициклический терпан	13 β , 14 α ; 22S + 22R	29
11	22,29,30-Триснорметилгопан (Ts)	18 α , 21 β	27
12	22,29,30-Триснорметилгопан (Tm)	17 α , 21 β	27
13	Трициклический терпан	13 β , 14 α ; 22S + 22R	30
14	30-Норметилгопан (адиантан)	17 α , 21 β	29
15	Неоадиантан	18 α , 21 β	29
16	Моретан	17 β , 21 α	29
17	Гопан	17 α , 21 β	30
17*	Диагопан	17 α , 21 β	30
18	Моретан	17 β , 21 α	30
19	Гомогопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	31
20	Гомогопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	32
21	Гомогопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	33
22	Гомогопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	34
23	Гомогопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	35
19*	Гомодиагопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	31
20*	Гомодиагопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	32
21*	Гомодиагопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	33
22*	Гомодиагопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	34
23*	Гомодиагопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	35
24	25-Норметилгопан	17 α , 21 β	29
25	25-Норметилгомгопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	30
26	25-Норметилгомгопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	31
27	25-Норметилгомгопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	32
28	25-Норметилгомгопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	33
29	25-Норметилгомгопаны	17 α , 21 β ; 22S + 22R	34
30	Гаммацеран	—	30
31	25,30-Биснорметилгопан	17 α , 21 β	28
32	28,30-Биснорметилгопан	17 α , 18 β + 17 α , 18 α	28
33	25,28,30-Триснорметилгопан	17 α , 21 β	27
34	Олеанан	18 α + 18 β	30
35	22,25,29,30-Тетракиснорметилгопан (25-норметил-Ts)	18 α , 21 β	26
36	22,25,29,30-Тетракиснорметилгопан (25-норметил-Tm)	17 α , 21 β	26

* Всяду указана ориентация (H).

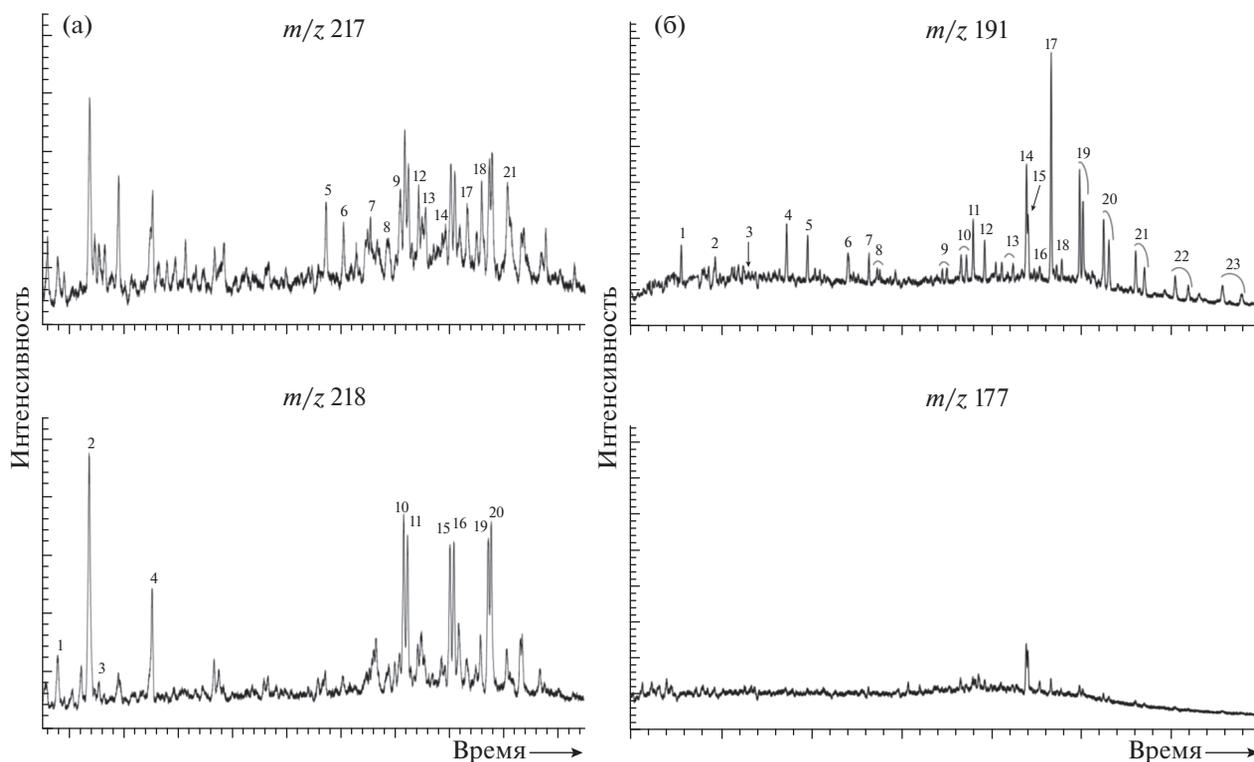


Рис. 4. Типичные масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти морского генезиса на примере нефти месторождения Салымское, скв. 113, 2892–2924 м, пласт Ю₀, баженовская свита. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

ванности ОВ, особенно, при сравнении между собой термически сильно преобразованных нефтей. Интересен этот показатель тем, что адамантановые структуры отсутствуют в исходной биомассе, но, вместе с тем, они присутствуют буквально во всех нефтях, генерированных как морским, так и континентальным ОВ, как в слабо так и сильно преобразованных нефтях, генерированных как глинистыми, так и карбонатными толщами от протерозоя до кайнозоя [19, 22]. Увеличение отношения гопан С₃₀/стеран С₂₉ при пластовой температуре залегания нефти выше 120°C подтверждает ранее известный факт, что с увеличением степени термической зрелости органического вещества, в первую очередь исчезают УВ ряда гопана.

Подводя итог, можно сказать, что при геохимических выводах при корреляции в системе нефть–нефть, сделанных на основании распределения биомаркеров, необходимо учитывать и пластовую температуру залегания нефти, ибо, как и следовало ожидать, пластовая температура влияет на некоторые соотношения УВ.

Нефти, генерированные доманиковыми толщами. Такие нефти, в основном, встречаются в Татарстане – как на северо-востоке Татарстана, так и в близлежащих районах юго-восточной и центральной части республики (Ромашкинское, Бав-

линское и др. месторождения) [11, 23, 24]. На рис. 5 представлены типичные масс-хроматограммы стеранов и терпанов нефтей, генерированных доманиковыми толщами.

Для этих нефтей характерны: низкие величины отношения диа/рег стеранов, что свидетельствует об их генерации в карбонатных или кремнисто-карбонатных толщах; стерановые параметры зрелости $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ нефтей, указывающие на достижение в них термодинамического равновесия изомеров регулярных стеранов; терпановые показатели зрелости $T_s/T_m < 0.2$ (несмотря на то, что стерановые коэффициенты достигли термодинамически равновесного состояния); адиантан С₂₉ преобладает над гопаном С₃₀; гомогопан С₃₅ преобладает над гомогопаном С₃₄ (свидетельство седиментации и диагенеза, протекающих в восстановительной геохимической среде); отнесение нефтей, генерированных доманиковыми толщами, к категории нефтей не очень высокой зрелости.

Нефти континентального генезиса. Нефти континентального генезиса не так часто встречаются в природе. Они представлены основной массой нефтей Западной Камчатки и Чукотки. Такие нефти генерированы из липидов высших растений. Для них характерна окислительная обста-

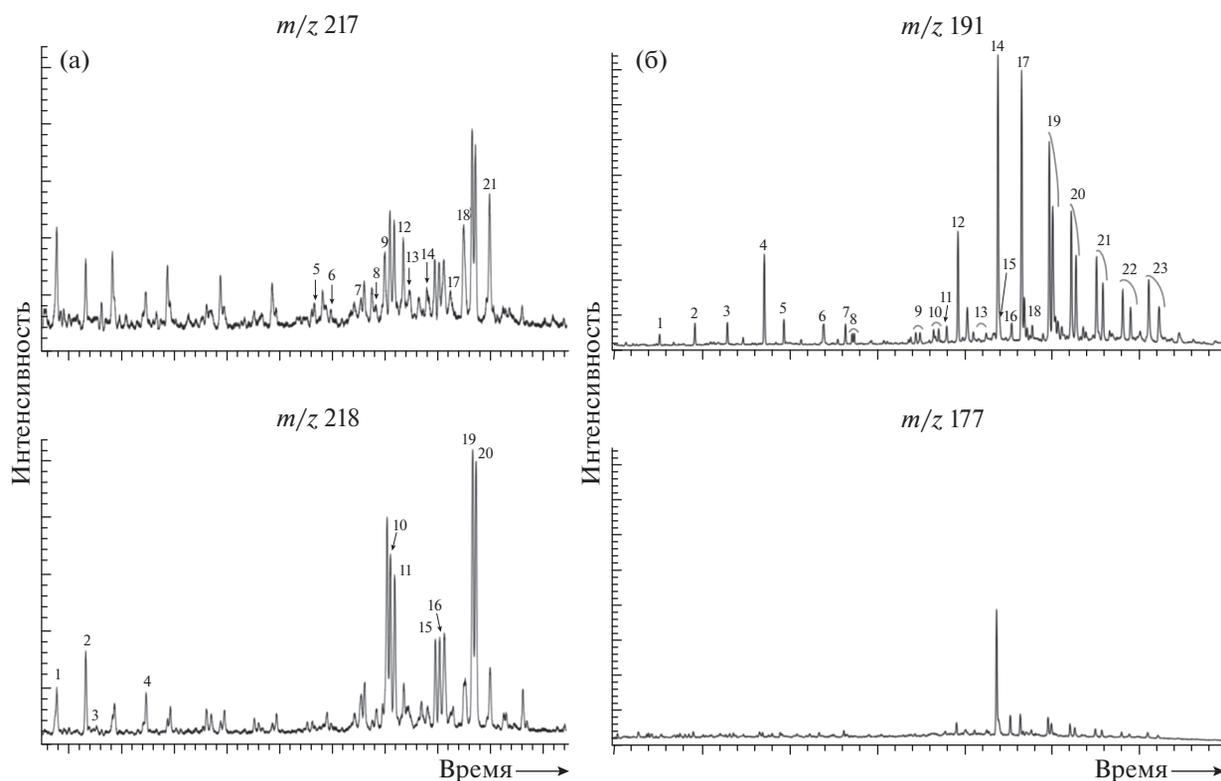


Рис. 5. Типичные масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти, генерированной доманиковыми толщами, на примере нефти месторождения Лапинское, скв. 5, 1672–1730 м, C_{1t} . Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

новка в диагенезе, относительно высокие концентрации 24-этилхолестана (до 90%, рис. 6) и содержание *n*-алканов выше C_{20} [1]. Однако общая концентрация стеранов незначительна. Величина отношения пристан/фитан высокая и составляет 5–15. Как было указано выше, в докембрийских нефтях также наблюдается высокое относительное содержание 24-этилхолестана, но, в отличие от континентальных нефтей, величина отношения пристан/фитан в этих нефтях близка к единице [1].

Континентальные нефти Камчатки и Чукотки характеризуются также отсутствием короткоцепочечных стеранов – эпимеров прегнана и метилпрегнана. Концентрация олеанана в этих нефтях меньше, чем в Сахалинских нефтях. Относительная концентрация перегруппированных стеранов во всех нефтях континентального генезиса указывает на глинистый характер нефтематеринских пород.

Подводя итог рассмотрению этих четырех генетических типов нефтей нетрудно заметить, что в них присутствует один и тот же набор углеводородов-биомаркеров – стеранов и терпанов, разница заключается лишь в их относительном распределении.

Ниже представлены масс-хроматограммы уникальных нефтей, где наряду с вышеуказанными стеранами и терпанами отмечены и некоторые другие циклические углеводороды-биомаркеры. Как правило, эти уникальные углеводороды присутствуют в биодegradированных нефтях.

Нефти с уникальными углеводородами-биомаркерами. Среди уникальных УВ в нефтях, в первую очередь, можно назвать деметилированные гопаны – 25-норметилгопаны, 25,30- и 28,30-биснорметилгопаны, 25,28,30-триснорметилгопан, гомодиагопаны C_{31} – C_{35} , олеанан, гаммацеран, а также нефти, содержащие из терпанов практически только одни хейлантаны. Среди них можно выделить:

Нефти, содержащие олеанан. Олеанан содержится в высших растениях и, как правило, находится в нефтях континентального генезиса (рис. 6).

Нефти, содержащие гаммацеран. Значительное содержание гаммацерана свидетельствует о сильной восстанавливающей способности и повышенной засоленности среды отложения осадка (рис. 7) [6].

Нефти, содержащие 25-норметилгопаны. Распространение 25-норметилгопанов преимущественно в интенсивно биодegradированных нефтях склонило большинство исследователей к

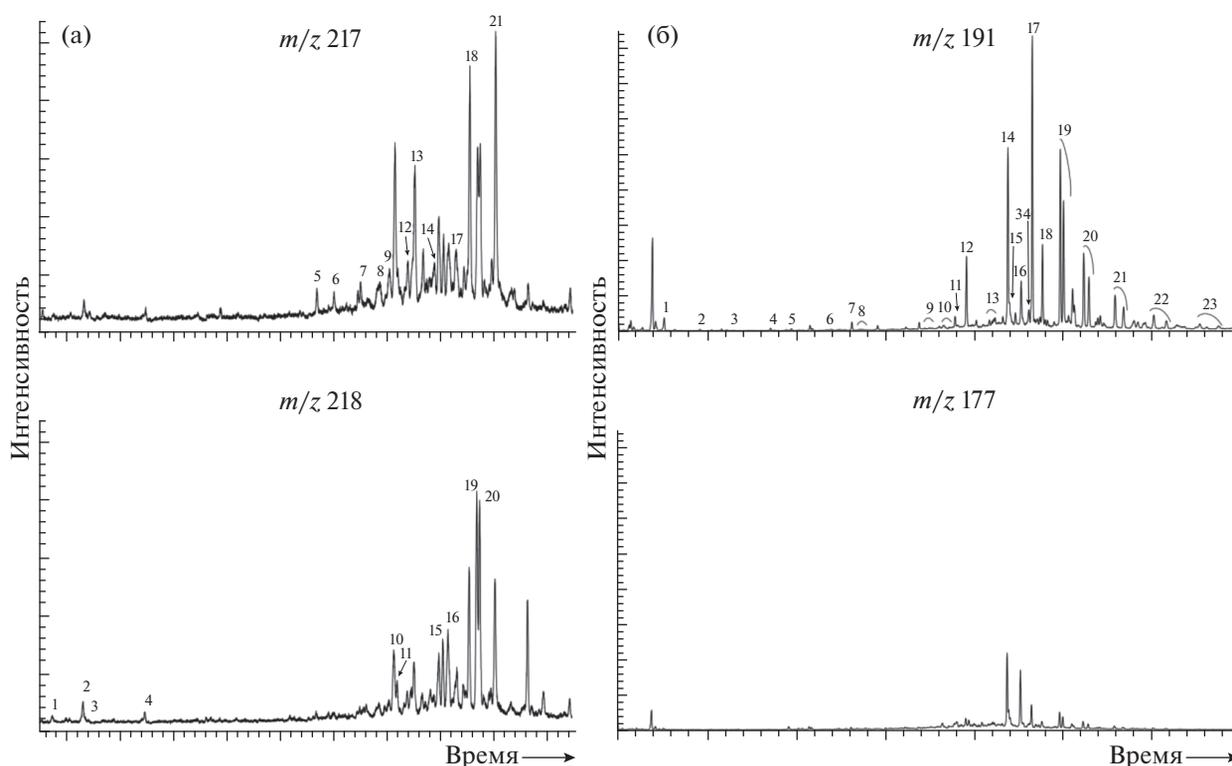


Рис. 6. Типичные масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти континентального генезиса на примере нефти месторождения Южно-Невежское, скв. 1-П, 1950–2100 м, найбутинская свита, N₁. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

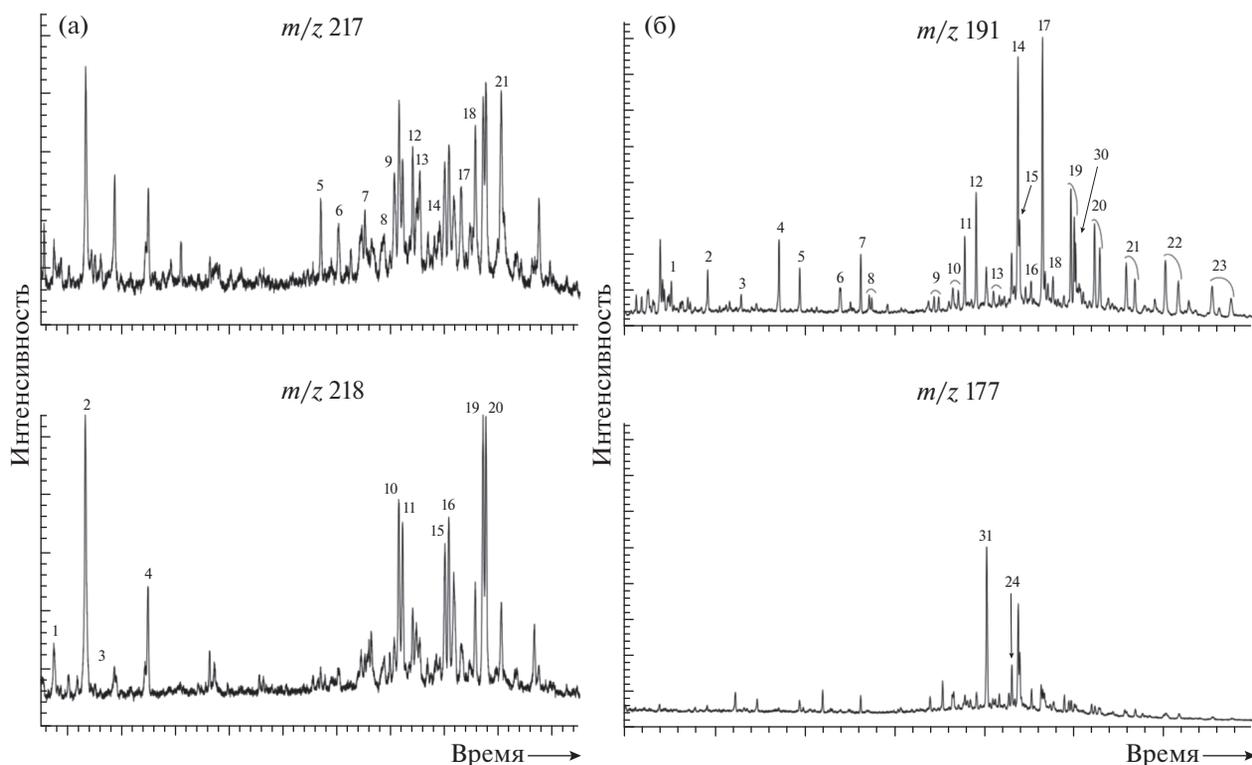


Рис. 7. Масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти месторождения Медыньское-море, скв. 1, 1185–1300 м, пласт ПКЗ, D₁. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

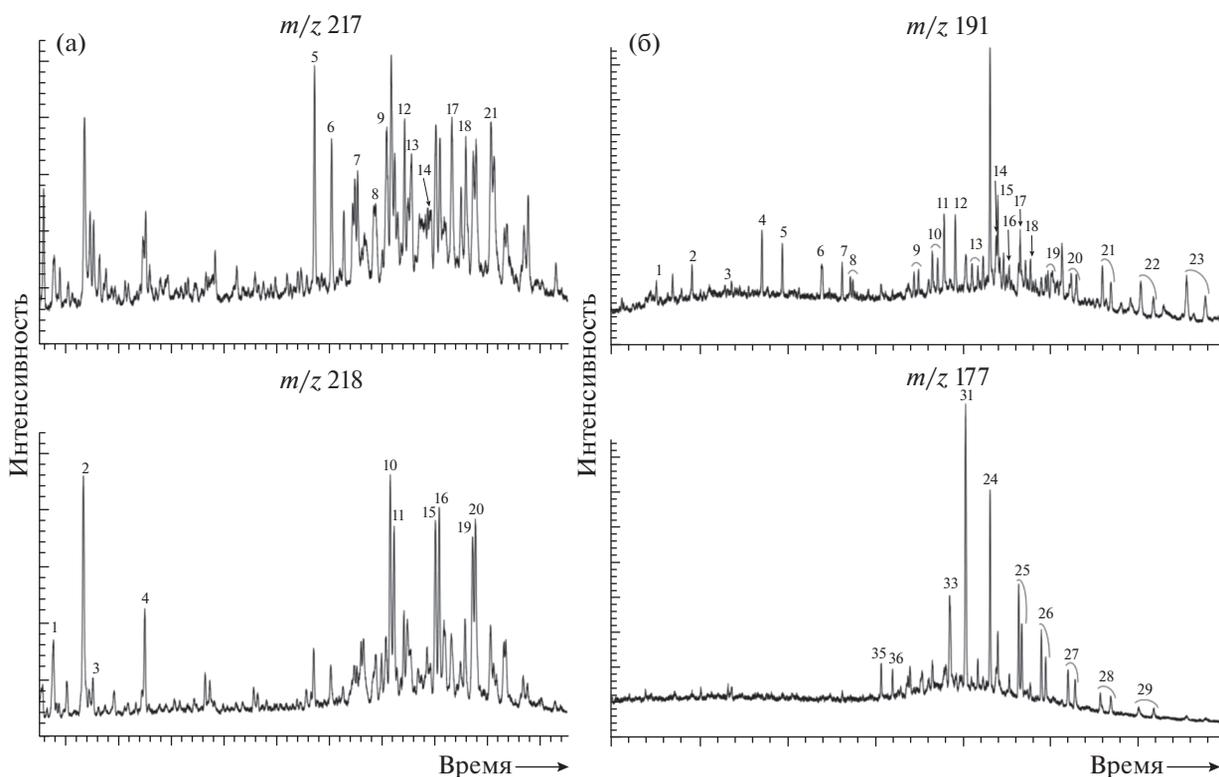


Рис. 8. Масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти месторождения Ван-Еганское, скв. 113, 959–964 м, пласт ПКЗ, К2s. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

мысли о микробальном окислении регулярных гопанов непосредственно в залежи [25]. В.А. Каширцевым показано, что 25-норметилгопан появляется раньше полного уничтожения бактериями *n*-алканов и изопренанов [26–30]. Кроме самого 25-норметилгопана C_{29} в биodeградированных нефтях идентифицированы 25-норметилгомопаны C_{30} – C_{34} , а также деметилированные 22,29,30-триснорметилгопаны (Ts и Tm) – 18 α (H),21 β (H)-22,25,29,30-тетракиснорметилгопан и 17 α (H),21 β (H)-22,25,29,30-тетракиснорметилгопан (рис. 8). Вместе с тем, 25-норметилгопан присутствует, например, в небiodeградированной нефти месторождения Медыньское-море (рис. 7).

Нефти, содержащие 28,30-биснорметилгопан. Одним из первых был описан 28,30-бисноргопан C_{28} в протерозойской нефти месторождения Сивинское (рис. 3) [31]. Позднее аналогичный три-терпан был обнаружен в ряде нефтей штата Калифорния (США), а также был выделен из сланцев формации Монтерей [32].

Нефти, содержащие 25,30-биснорметилгопан. Упомянутая выше биodeградированная нефть Ван-Еганского месторождения содержит также и 25,30-биснорметилгопан (рис. 8). Интересно отметить, что в нефти месторождения Медыньское-море (скв. № 1), залегающей в каменноугольных отложениях на глубине 1185–1300 м, также

обнаружен 25,30-биснорметилгопан (так же, как и 25-норметилгопан) (рис. 7), а в нефти, отобранной из той же скважины из девонских отложений эти углеводороды отсутствуют [19, 22]. Хотя обе нефти не были подвергнуты биodeградации.

Нефти, содержащие 25,28,30-триснорметилгопан. В некоторых сильно биodeградированных нефтях был обнаружен и 25,28,30-триснорметилгопан C_{27} (рис. 8), появление которого в нефтях связывается с бактериальной деградацией в нефтях “первично деметилированных” 28-норметилгопанов [25, 33].

Нефти, содержащие среди терпанов практически только одни хейлантаны. На рис. 9 приведен пример нефти (месторождения Тенгиз), содержащей среди терпанов практически только одни хейлантаны. Интересно отметить, что близкая картина наблюдается и в уже упоминавшейся вендской нефти месторождения Ярактинское (рис. 2).

Нефти, содержащие гомодиагопаны. На примере нефти месторождения Восточно-Сарутаюское на рис. 10 показано наличие гомодиагопанов состава C_{30} – C_{35} (пики №№ 19*, 20*, 21*, 22*). Эта нефть интересна еще и тем, что она содержит аномально высокую концентрацию диагопана C_{30}

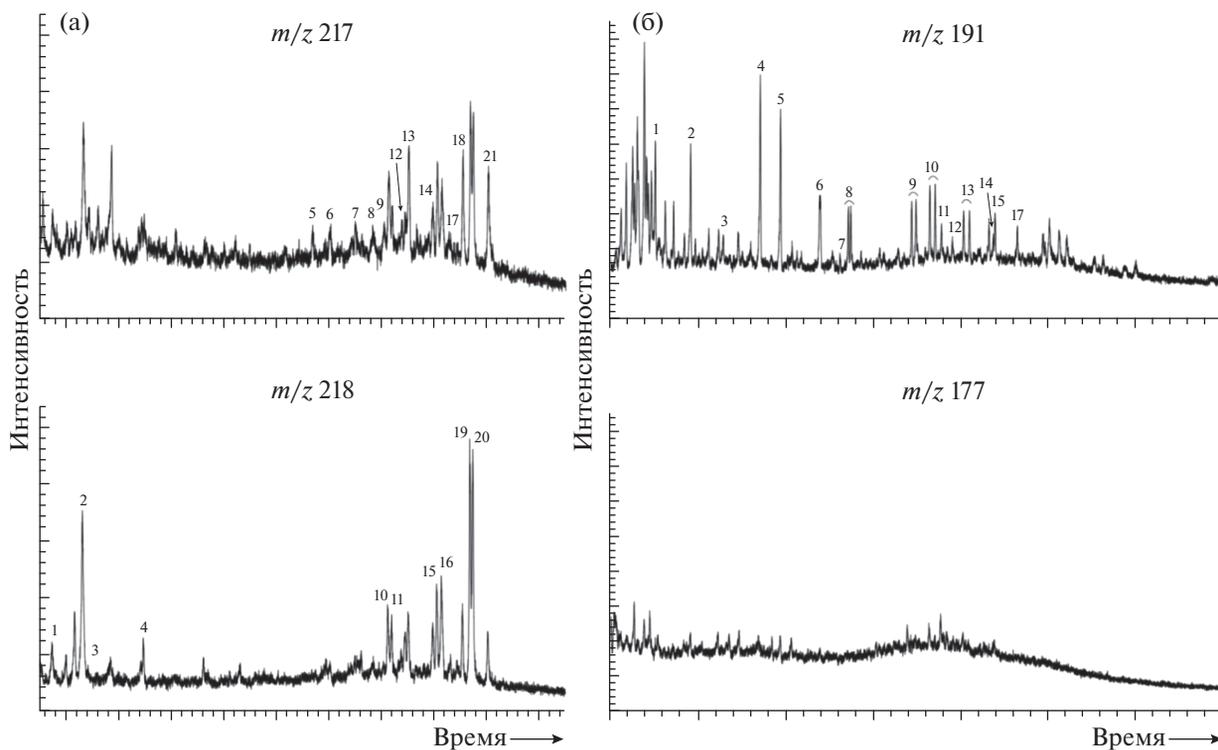


Рис. 9. Масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти месторождения Тенгиз, скв. 9, 3873–4026 м, С₂В. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

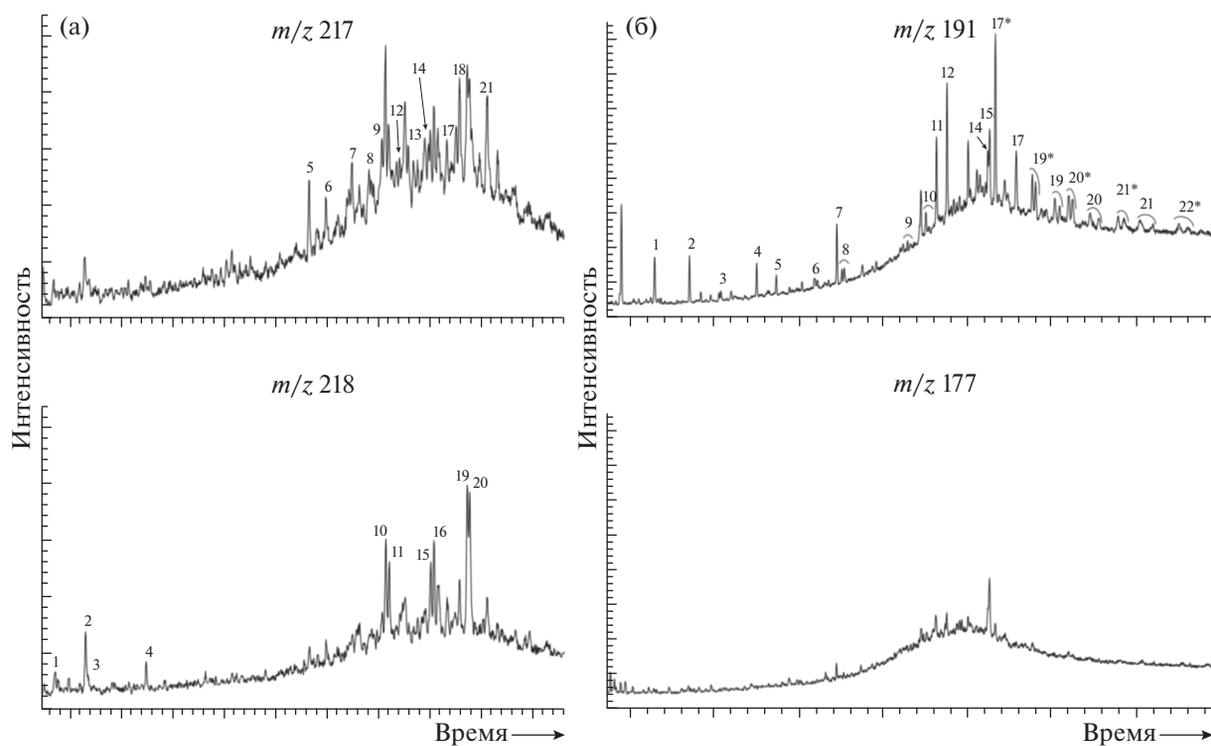


Рис. 10. Масс-хроматограммы стеранов (а) и терпанов (б) нефти месторождения Восточно-Сарутаюское, скв. 21, 4526.4–4562 м, D₂. Расшифровка пиков приведена в табл. 1 и 2.

(пик № 17*) и очень низкую концентрацию гопа на C_{30} (пик № 17) [34].

Таким образом, закономерности распределения углеводородов-биомаркеров в различных нефтях являются как бы характерным “отпечатком пальцев” для определения геохимического типа нефти. При этом необходимо также учитывать возможности исчезновения некоторых биомаркеров при биодеградациии и их перераспределение на пути вторичной миграции. Следует также иметь в виду, что некоторые биомаркеры могут быть использованы для геохимических оценок влияния не одного, а нескольких различных факторов. Поэтому, как видно из первого [1] и настоящего сообщений, для определения типа нефтей необходимо пользоваться максимально полным “набором” как алифатических (*n*-алканов и изопренанов), так и алициклических (стеранов и терпанов), в том числе редко встречающихся “уникальных” углеводородов-биомаркеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания, проект № 4.5438.2017/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гируц М.В., Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 243 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 209].
2. *Fu J.M., Sheng G., Xu J.* // Org. Geochem. 1990. V. 16. P. 769.
3. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
4. *Grantham P.I., Wakefield J.* // Org. Geochem. 1988. V. 12. P. 61.
5. *Waples D., Machihara T.* Biomarkers for geologists — a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology // AAPG Methods in explorations. The Am. Assoc. of Petrol. Geologists. Tulsa, Oklahoma, USA. 1991. № 9.
6. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide, 2nd Edition. V. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press. 2005. 471 p.; V. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, Cambridge. 2005. 679 p.
7. *Матвеева И.А., Гордадзе Г.Н.* // Геохимия. 2004. № 11. С. 1228.
8. *Конторович А.Э., Каширцев В.А., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д.* // Геохимия. 2005. № 5. С. 651.
9. *Баженова О.К., Арефьев О.А.* // Геохимия. 1998. № 3. С. 286.
10. *Volkman J.K.* // Org. Geochem. 1986. V. 9. P. 83.
11. *Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А.* // Нефтехимия. 1994. Т. 5. № 6. С. 483.
12. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нефтяных восточной Сибирской платформы. РАН, Сибирское отделение, Объед. ин-т физико-техн. проблем Севера, Ин-т проблем нефти и газа; Отв. ред. Конторович А.Э. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.
13. *MacKenzie A.* // Adv. Petrochem. V. 1/Ed. Brooks J. London: Acad. Press, 1983. P. 115.
14. *Seifert W.K., Moldowan J.M.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1979. V. 42. P. 77.
15. *Seifert W.K., Moldowan J.M.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1981. V. 45. P. 783.
16. *Seifert W.K., Moldowan J.M., Jones R.W.* // Proc. 10th World Petroleum Congress, Bucharest, 1979. P. 425.
17. *Philp R.P.* Fossil Fuel Biomarkers. Amsterdam: Elsevier, 1985.
18. *Fan Zhao-au, Philp R.P.* // Org. Geochem. 1987. V. 11. P. 169.
19. *Гордадзе Г.Н.* Углеводороды в нефтяной геохимии (теория и практика). РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. 559 с.
20. *Петров Ал.А.* // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 1. С. 25.
21. *Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А., Иванова В.Ф.* // Геология нефти и газа. 2000. № 6. С. 27.
22. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопромысловых и нефтегазопромысловых геохимии. М. ИГ и РГИ, 2002. 336 с.
23. *Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И.* // Геохимия. 2005. № 11. С. 1208.
24. *Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 6. С. 422.
25. *Rullkotter J., Wendisch D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 154.
26. *Каширцев В.А., Филп Р.П., Аллен Дж., Гальвец-Синибальди А., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Андреев И.Н.* // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 6. С. 56.
27. *Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П.* // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 792.
28. *Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Кучкина А.Ю., Ким В.Е.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 271 [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 4. P....].
29. *Каширцев В.А.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 1].
30. *Каширцев В.А., Конторович А.Э., Ким Н.С., Чалая О.Н., Зуева И.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 197 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 186].
31. *Петров Ал.А., Пустильникова С.Д., Абрютин Н.Н., Каргамонова Г.Р.* // Нефтехимия. 1976. Т. 16. С. 411.
32. *Seifert W.K., Moldowan J.M., Smith G.W., Whitehead E.V.* // Nature. 1978. V. 271. P. 436.
33. *Moldowan J.M., Seifert W.K., Arnold E., Clardy J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1651.
34. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Гордадзе Т.И., Русинова Г.В.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 83. [Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 2. P. 65].