

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ
ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАСЕЙНА**

А.К. Головки, В.Ф. Камьянов, В.Д. Огородников

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

Описаны полный углеводородный состав и средние структурно-групповые характеристики типичных палеозойских нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Сравниваются углеводородные типы нефтей, определенные традиционно по составу их бензиновых фракций, а также способами, основанными на результатах масс-спектрометрического определения углеводородного состава нефтей в целом и структурно-группового анализа нефтяных масел на основе радиоспектрометрических данных. Показано присутствие в нефтях углеводородов тридцати структурных типов, содержащих в молекулах до 43 атомов углерода. Полный охват всех членов по C_{43} характерен только для углеводородов, содержащих не более трех колец в молекулах.

Установлено, что в карбонатных толщах на месторождениях бассейна практически независимо от глубины залегания и возраста вмещающих отложений генерируются и аккумулируются тяжелые, высокосмолистые, высокосернистые нефти, богатые алициклическими структурами и по углеводородному составу относящиеся к нафтеново-метановому или даже нафтеновому типу.

В терригенных коллекторах распространены нефти метаново-нафтенового углеводородного типа. Содержание серы, смолистых веществ и доли углерода в алициклических структурах углеводородных молекул этих нефтей снижаются с ростом глубины залегания, отражая протекание процессов «метанизации» состава нефти с глубиной.

Нефть, химический тип, углеводороды, состав.

**THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND HYDROCARBON COMPOSITION
OF CRUDE OILS OF THE TIMAN-PECHORA PETROLIFEROUS BASIN**

A.K. Golovko, V.F. Kam'yanova, and V.D. Ogorodnikova

The total hydrocarbon composition and average structural-group characteristics of typical Paleozoic crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin are described. The hydrocarbon (HC) types of crudes are compared, which were conventionally determined from the composition of their gasoline fractions, by mass-spectrometric analysis of the HC composition of crudes, and by structural-group analysis of crudes, based on radiospectrometric data. The analyses have shown the presence of 30 structural types of HCs with up to 43 carbon atoms. The whole series of members up to C_{43} are specific only for HCs with no more than three rings in the molecule.

It has been established that the carbonate strata in the basin under investigation, independently of the depth of their occurrence and the age of the host deposits, generate and accumulate heavy high-resin high-sulfur oils rich in alicyclic structures and assigned by HC composition to the naphthene-methane or even naphthene type.

Terrigenous reservoirs here abound in crudes of methane-naphthene type. The contents of sulfur and resinous substances and the fraction of carbon atoms in alicyclic HC structures decrease as the depth of occurrence of the host deposits grows, thus reflecting the known gradual process of «methanization» of petroleum composition.

Crude, chemical type, hydrocarbons, composition

ВВЕДЕНИЕ

Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн (НГБ) — это древний осадочный бассейн, содержащий промышленные скопления нефти в палеозойских отложениях, резко различающихся по возрасту (от пермского до ордовикского), глубине залегания (от 100 до 4500 м) и литологическому составу. На

еще больших глубинах, вплоть до 5600 м, найдены залежи природного газа [Бека, Высоцкий, 1976; Островский и др., 1985; Нефтяные..., 1987].

Выполненный ранее анализ вскрыл широкое разнообразие нефтей разновозрастных горизонтов этого НГБ по важнейшим композиционным и товарно-техническим признакам: плотности ($\rho_4^{20} = 822—975 \text{ г/см}^3$), содержанию серы (преимущественно от 0.3 до 2.0 мас. %), смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) (от 5 до 26 мас. %), парафина (от 2 до 9 мас. %), углеводородному составу и т.д. [Нефти..., 1972; Гусева, Гейро, 1974; Островский и др., 1985; Головки и др., 2006а,б; Баженова и др., 2008]. На основании имеющейся геологической информации, данных промысловых исследований и результатов химического анализа нефтей методами, традиционными для современной геохимии природных углеводородных систем и включающими определение их общих физико-химических характеристик, вещественного состава, содержания и молекулярно-массового распределения в них биореликтовых углеводородов, в том числе нормальных и изопреноидных алканов, тетрациклических (стерановых) и пентациклических (тритерпановых) нафтен, выделены нефтеносные стратиграфические комплексы на территории бассейна. Установлено, что основные региональные ресурсы нефти, найденные на сегодняшний день, сосредоточены в карбонатных коллекторах верхневизейско-нижнепермского возраста (от окских до сакмароартинских, $C_1v^3—P_1ar$) и в терригенных отложениях среднего и верхнего девона (живетского и франского ярусов, $D_2gv—D_3fr^1$). По найденным показателям состава определены геохимические типы распространенных в бассейне нефтей.

К настоящему времени разработаны новые аналитические методы, базирующиеся на использовании результатов радиоспектрометрического, масс-спектрального анализов нефтей и нефтяных компонентов, позволяющие устанавливать средний структурно-групповой [Камьянов, Большаков, 1984; Камьянов, 1986; Камьянов и др., 1988] или полный углеводородный состав [Камьянов, Головки, 2004а] исследуемой нефтяной фракции. Оба отмеченных подхода предложено применять для разработки принципиально новых способов химической классификации каустобиолитов на основе сведений о каждом объекте в целом, а не об отдельной его части: бензиновой, алкановой или полициклановой [Камьянов и др., 1999; Камьянов, Головки, 2003, 2004в].

Эти новые аналитические средства применены нами при исследовании 15 представительных образцов нефтей ряда месторождений Тимано-Печорского бассейна. Результаты этой работы обсуждаются в настоящем сообщении.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нефти, аккумулировавшиеся в карбонатных отложениях, представлены здесь рядом образцов из московско-сакмарских коллекторов на Усинском и из нижнефаменского горизонта на Западно-Тэбукском месторождениях (табл. 1). Существенно различаясь по возрасту вмещающих пород, эти природные объекты залегают в сравнительно узком интервале глубин 1250—1400 м. Углеводородные системы, приуроченные к терригенным нефтеносным отложениям, получены из девонских горизонтов, залегающих на значительно разнящихся глубинах: от 150—200 м на Ярегском до 3100 м на Усинском и 3450 м на Харьягинском месторождениях (табл. 2).

Образцы нефтей, очищенные от воды, минеральных солей и механических примесей, разделяли на асфальтены, смолы и масла по общепринятым методикам [Рыбак, 1962; Современные методы..., 1984]. Асфальтены осаждали горячим способом Гольде, разбавляя нефть 40-кратным объемом *n*-гексана. Деасфальтенизаты наносили на активированный силикагель крупнопористый (АСК), загружали смесь в аппарат Сокслета и последовательно экстрагировали масла *n*-гексаном и смолы равновольной смесью бензола и этанола.

Содержание парафина в нефти находили газохроматографическим методом (хроматограф Кристалл-2000, кварцевая капиллярная колонка $25 \text{ м} \times 0.22 \text{ мм}$, стационарная фаза SE-54, линейное повышение температуры в ходе анализа от 50 до 290 °С со скоростью 3 град/мин, внутренний стандарт — *n*-гексадекан) с последующим суммированием концентраций всех *n*-алканов тяжелее C_{16} (C_{17+}).

Образцы сырых нефтей, а также выделенные из них асфальтены, смолы и масла подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по разработанной в ИХН СО РАН (г. Томск) методике, основанной на совместном использовании сведений об элементном составе, молекулярных массах веществ и данных спектрометрии протонного магнитного резонанса (ПМР) [Камьянов, Большаков, 1984; Камьянов и др., 1988].

Содержание С и Н при элементном анализе продуктов находили традиционными методами сжигания, концентрацию азота — с помощью реактора Покровского и содержание серы — методом двойного сжигания [Климова, 1975]. Молекулярные массы веществ измеряли криоскопией в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе Крион. Спектры протонного магнитного резонанса снимали на спектрометре AVANCE-AV-300, используя дейтерохлороформ в качестве растворителя и гексаметилди-силоксан в качестве внутреннего стандарта, при 10 %-й концентрации анализируемого вещества.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефтей из карбонатных коллекторов

Показатель	Единица измерения	Месторождение								Среднее значение	
		Усинское							Западно-Тэбукское		
		Номер скважины									
		1122	1250	3006	8105	8412	2517	3063			
Средняя глубина залегания	м	1248	1251	1336	1348	1354	1406	1409	1369	1340	
Возраст	—	C ₂ —P ₁ s							D ₃ fm ¹	—	
Плотность при 20 °С	кг/м ³	964.3	959.2	968.7	970.7	971.5	968.3	931.9	954.0	961.0	
Вязкость при 20 °С	мм ² /с	5275	5866	5146	5818	8867	6204	4830	7345	5858	
T _{заст.}	°С	-16.0	-17.0	-14.0	-15.0	-14.5	-14.0	-20.0	-14.0	-15.5	
Средняя молекулярная масса	а.е.м.	335	327	310	370	315	372	320	335	336	
Содержание											
масел	мас. %	70.0	74.4	72.0	73.2	70.3	71.5	80.4	74.9	74.0	
смола		21.5	17.9	19.4	18.4	22.1	19.8	12.6	20.1	18.4	
асфальтенов		8.5	7.7	8.6	8.4	7.6	8.7	7.0	5.0	7.6	
Элементный состав											
С	мас. %	84.49	84.50	84.28	85.30	85.48	84.99	84.70	85.93	84.82	
Н		11.80	11.88	11.67	11.63	10.95	11.35	11.65	11.26	11.56	
N		0.46	0.61	0.78	0.66	0.64	0.58	0.72	0.37	0.64	
S		2.10	2.04	2.10	2.04	1.97	2.07	1.88	0.99	2.03	
O		1.15	0.37	1.17	0.37	0.96	1.01	1.05	1.45	0.95	

Таблица 2. Физико-химические характеристики нефтей из терригенных коллекторов

Показатель	Единица измерения	Месторождение						
		Ярегское*		Верхнеомринское	Нижнеомринское	Джъерское	Усинское	Харьягинское
		1	2	89	190	2	7	1099
Средняя глубина залегания	м	< 200	< 200	942	950	1400	3115	3450
Возраст	—	D ₂₋₃	D ₂₋₃	D ₂	D ₃	D ₃	D ₂	D ₂
Плотность при 20 °С	кг/м ³	942.5	946.7	883.5	874.4	938.5	830.4	839.8
Средняя молекулярная масса	а.е.м.	440	452	390	415	343	314	302
Содержание								
масел	мас. %	76.6	68.7	91.6	89.1	75.6	93.7	96.3
парафина		0.0	0.0	6.1	10.7	1.4	—	10.6
смола		22.8	28.2	8.4	11.0	20.0	13.7	3.7
асфальтенов		0.6	3.1	0.1	0.9	4.4	2.6	0.0
Элементный состав								
С	мас. %	86.33	86.29	85.84	86.00	85.60	86.00	85.95
Н		12.66	12.72	13.31	13.02	12.24	11.81	13.54
N		0.02	0.04	0.15	0.18	0.17	0.18	0.17
S		1.04	0.79	0.36	0.38	1.62	1.57	0.11
O		0.17	0.16	0.34	0.42	0.37	0.44	0.23

* Образцы отобраны из нефтяных шахт.

Ниже используются такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в работе [Камьянов и др., 1988], а именно:

C, H, N, S, O — число атомов соответствующего элемента в молекуле; C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ — количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул, в α -положениях к гетерофункциональным и ароматическим ядрам и в не связанных с последними метильных группах соответственно; f_a , f_n и f_p — доля атомов C в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; K_o , K_a и K_n — общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле; m_a — среднее число структурных блоков в молекуле; σ_a — степень замещенности периферических атомов C в ароматических ядрах.

Аналогичные параметры структурных блоков молекул помечены надстрочными звездочками.

Полученные сведения о распределении атомов C между ароматическими, нафтеновыми и парафиновыми структурами использовали для установления углеводородных типов нефтей в соответствии со способом классификации каустобиолитов [Камьянов и др., 1999]. В ряде случаев параллельно проведена классификация нефтей согласно концентрациям в них алканов нормального и изопреноидного строения по методам [Петров, 1984; Солодков и др., 1975].

Широкие масляные, т.е. углеводородные фракции нефтей, наряду с СГА на основе радиоспектроскопических данных подвергнуты масс-спектральному исследованию. Такой анализ дает на сегодня, пожалуй, наиболее емкую и полную информацию об углеводородном составе нефтей, поскольку он включает сведения и о суммарных концентрациях УВ различных структурных типов, и о молекулярно-массовых распределениях (ММР) всех членов каждого изобарно-гомологического ряда. В настоящей работе масс-спектры масел снимали на спектрометре МХ-1310 при температуре в камере напуска до 250 °С и энергии ионизирующих электронов 12 эВ.

Снятые масс-спектры обрабатывали графоаналитическим способом, включавшим следующие этапы.

1. Измерение интенсивностей всех спектральных линий.
2. Внесение изотопных поправок и расчет исправленных пиков интенсивностей в долях от полного ионного тока.
3. Определение концентраций компонентов, характеризующихся данной номинальной величиной молекулярной массы, попарным суммированием долей соединений с четными (M_i) и нечетными (M_i-1) массами.
4. Построение графиков зависимостей найденных концентраций от числа атомов C в молекулах или величин молекулярных масс для всех семи теоретически возможных изобарно-гомологических серий УВ от $Z = 14n - 2$ до $Z = 14n + 10$, где $n = 0, 1$ или 2 .
5. Разделение полученных графиков на зоны, отвечающие членам отдельных налагающихся гомологических рядов, учитывая, что эти графики суммируют УВ следующих структурных типов:
 - ряд $Z = 14n - 2$ — алканы ($n = 0, Z = -2$), алкилнафталины ($n = 1, Z = 12$), бензотрицикланы ($n = 1, Z = 12$) и мононафтенохризены ($n = 2, Z = 26$);
 - ряд $Z = 14n$ — моноцикланы ($n = 0, Z = 0$), мононафтенонафталины ($n = 1, Z = 14$), бензотетрацикланы ($n = 1, Z = 14$), дибензофлуорены ($n = 2, Z = 28$) и сумма перилены + бензопирены ($n = 2, Z = 28$);
 - ряд $Z = 14n + 2$ — бицикланы ($n = 0, Z = 2$), нафтобицикланы ($n = 1, Z = 16$), алкилфлуорены ($n = 1, Z = 16$) и алкилпицены ($n = 2, Z = 30$);
 - ряд $Z = 14n + 4$ — трицикланы ($n = 0, Z = 4$), нафтотрицикланы ($n = 1, Z = 18$), мононафтенофлуорены ($n = 1, Z = 18$) и алкилфенантрены ($n = 1, Z = 18$);
 - ряд $Z = 14n + 6$ — алкилбензолы ($n = 0, Z = 6$), тетрацикланы ($n = 0, Z = 6$), динафтенофлуорены ($n = 1, Z = 20$) и мононафтенофенантрены ($n = 1, Z = 20$);
 - ряд $Z = 14n + 8$ — бензотрицикланы ($n = 0, Z = 8$), пентацикланы ($n = 0, Z = 8$), динафтенофенантрены ($n = 1, Z = 22$), бензофлуорены ($n = 1, Z = 22$) и алкилпирены ($n = 1, Z = 22$);
 - ряд $Z = 14n + 10$ — бензобицикланы ($n = 0, Z = 10$), мононафтенобензофлуорены ($n = 1, Z = 24$), мононафтенопирены ($n = 1, Z = 24$) и алкилхризены ($n = 1, Z = 24$).

Зоны, принадлежащие осколочным ионам, при этом отбрасывались.

Для выполнения наиболее сложной операции расчленения полученных графиков мы обобщили все собственные и литературные данные по типичным молекулярно-массовым распределениям УВ различных типов, приведенные в работах [Камьянов и др., 1982; Петров, 1984; Peters, Moldowan, 1993] и множестве публикаций в периодических научных изданиях. Основные выводы, без учета которых провести эту операцию практически невозможно, состоят в следующем.

В нефтях практически любых углеводородных типов УВ алифатические (за исключением изопреноанов) и содержащие лишь 1—2 цикла в молекулах (моно- и бицикланы, алкилбензолы и мононафтенобензолы, иногда алкилфлуорены) образуют широкие, монотонные, чаще всего унимодальные ряды со сходными положениями главных максимумов; на линиях ММР этих УВ эпизодически наблюдаются не-

большие локальные всплески концентраций членов с числом атомов углерода, кратным 5 или на единицу меньше, что может отражать вклады в состав нефти биосинтетических соединений с изопреноидным строением углеродных скелетов.

Нафтеновые и ароматические кольца в молекулах тетра- и пентациклических соединений конденсированы между собой в порядке, характерном для биологических стероидов и тритерпеноидов, эти соединения образуют более узкие серии, начинающиеся с простейших теоретически возможных членов (соответственно C_{17} и C_{21}) и завершающиеся членами не тяжелее C_{35} . Таковы ряды тетра- и пентацикланов, бензотри- и бензотетрацикланов, нафтоби- и нафтотрицикланов, моно- и динафтенофенантренов.

УВ с конденсированными полиареновыми ядрами в молекулах (алкилфенантрены, производные пирена, пирена, бензо- и дибензофлуоренов) представлены в нефтях узкими унимодальными сериями из небольшого числа низших членов каждого ряда.

В тех случаях, когда нефти или нефтяные масла подвергались газохроматографическому анализу для определения концентраций индивидуальных *n*-алканов и изопренов, найденные масс-спектрометрически суммы алканов ($Z = -2$) дополнительно разбивались на доли УВ этих структурных типов и прочих изоалканов.

Методика в целом позволяла определять концентрации в нефтях (нефтяных маслах) УВ тридцати изобарно-гомологических рядов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масляные фракции составляют большую часть всех описываемых здесь нефтей. На их долю приходится 70—80 % массы нефтей, залегающих в карбонатных сакмаро-московских горизонтах (C_2 — P_1s) на Усинском и нижнефаменском горизонте D_3fm^1 на Западно-Тэбукском месторождении (см. табл. 1). Это — тяжелые (в большинстве случаев плотностью $\rho_4^{20} = 960$ — 970 г/см³), высоковязкие ($v_{20} = 4200$ мм²/с и более), сравнительно низкозастывающие ($T_{заст} = -14$ °С и ниже), что явно указывает на малое содержание твердых углеводородов (парафина), высокосернистые (около 2 мас. % S) и потому высокосмолистые (содержащие чаще всего 18—22 мас. % смол и 7—9 % асфальтенов). Все эти нефти достаточно однородны по элементному составу и содержат 84.5—85.4 мас. % углерода, 11—12 % водорода, 0.5—0.8 % азота, 1.9—2.1 % серы и 0.4—1.0 % кислорода.

На общем фоне заметно повышенной вязкостью выделяются образцы нефтей западно-тэбукской и усинской из скв. 8412, что, как показано ниже, обусловлено преобладанием нафтенов над алифатическими УВ в их масляных фракциях, служащих дисперсионными средами в полидисперсных нефтяных системах. Пониженной плотностью обладает усинская нефть из скв. 3063 явно из-за меньшего содержания в ней смолистых веществ.

По условиям (глубинам) залегания и физико-химическим характеристикам гораздо более разнообразны нефти, полученные из верхнесреднедевонских терригенных коллекторов (см. табл. 2). Среди них нами проанализированы образцы нефтей Ярегского месторождения, расположенные на столь малой глубине (150—200 м), что стал возможным не скважинный, а шахтный способ их добычи. Другую крайность представляют нефти Усинского и Харьягинского месторождений, извлеченные с глубин, превышающих 3000 м.

Плотность этих нефтей колеблется в сравнительно широких пределах 830—950 г/см³, средняя молекулярная масса меняется от 300 до 450 а.е.м.

Наибольшее количество серы (около 1.6 мас. %) содержат нефти, добытые на Джьерском и Усинском месторождениях. К умеренно сернистым следует относить нефти Ярегского месторождения, содержащие до 1 мас. % S, и к малосернистым — нефти Верхне- и Нижнеомринского месторождений (0.36—0.38 мас. % серы). Особенно мало серы (0.1 мас. %) в глубже всех погруженной харьягинской нефти.

Сообразно сернистости меняется и смолистость этих нефтей. Очень много смолисто-асфальтовых веществ (САВ) (более 20 мас. %) в ярегской и джьерской нефтях. Умеренно смолистые (8—15 % САВ) верхне-, нижнеомринская и усинская нефти. Наименьшее количество смол (всего 3.7 %) присутствует в нефти Харьягинского месторождения.

Результаты СГА масляных, т.е. в сущности сконцентрированных углеводородных фракций нефтей, приведены в табл. 3 и 4, где объекты также сгруппированы согласно их приуроченности к карбонатным или терригенным вмещающим породам.

Учитывая, что подавляющее большинство молекул гетероорганических компонентов нефтей содержат не более чем по одному атому азота и серы и по 1—2 атома кислорода, следует сделать вывод, что УВ составляют не менее 60—70 % массы выделенных масел.

Расчетные средние количества ароматических ядер (структурных единиц или блоков m_a) в молекулах нефтяных масел в табл. 3, 4 не приведены, так как во всех случаях они были меньше единицы. В

этой ситуации параметры структурных блоков идентичны параметрам молекул в целом и потому повторно не воспроизводятся.

Результаты СГА подтвердили, что масляные компоненты всех изученных нами усинских нефтей (см. табл. 3) сходны по общим размерам молекул и сравнительно небольшой распространенности в них ароматических структур. Так, молекулы УВ в этих нефтях регулярно содержат 21—25 (в среднем около 24, см. табл. 3) углеродных атомов, из которых лишь 3—4 ($f_a = 16—17\%$) входят в состав ароматических ядер. В среднем 22 % молекул УВ не содержат ароматических циклов вообще, $(K_a)_{cp} = 0.78$. Разнообразие УВ усинских нефтей по характеру содержащихся в них насыщенных фрагментов.

В среднем около 44 % С-атомов образуют нафтеновые кольца и еще $\approx 40\%$ приходятся на алкильные группы. Доли углеродных атомов в нафтеновых и парафиновых структурах в маслах усинских нефтей колеблются от 38 до 65 и от 19 до 46 % соответственно.

Таблица 3. Физико-химические характеристики и средние структурные параметры масляных компонентов нефтей из карбонатных коллекторов

Показатель	Единица измерения	Месторождение								Среднее значение*
		Усинское							Западно-Тэбукское	
		1122	1250	3006	8105	8412	2517	3063		
Доля в нефти	%	70.0	76.4	72.0	73.2	70.3	71.5	80.4	74.9	73.6
Средняя молекулярная масса	а.е.м.	345	295	335	365	327	360	315	332	335
Элементный состав										
С	мас. %	85.05	85.18	85.30	85.05	86.00	85.28	85.22	86.00	85.17
Н		11.92	12.22	12.00	11.88	11.26	11.75	12.27	12.46	11.98
N		0.47	0.30	0.70	0.51	0.50	0.56	0.55	0.20	0.51
S		1.75	1.98	1.86	1.90	1.98	1.95	1.57	0.99	1.84
O		0.81	0.32	0.52	0.40	0.26	0.52	0.39	0.35	0.49
Число атомов в «средней молекуле»										
С	—	24.5	20.9	23.7	25.9	23.4	25.5	22.3	23.8	23.7
С _а		3.0	2.9	4.0	4.1	3.9	4.3	3.5	4.0	3.9
С _н		9.3	5.7	10.1	12.0	15.1	13.2	10.5	13.9	10.4
С _п		12.2	12.3	9.6	9.8	4.4	8.0	8.3	5.9	9.4
С _α		2.5	2.2	2.4	2.6	2.3	2.6	2.0	2.6	2.4
С _γ		3.7	3.3	3.8	3.9	3.5	4.0	3.3	3.6	3.6
Н		40.8	35.8	39.9	43.0	36.5	41.8	38.3	41.4	39.9
N		0.12	0.05	0.14	0.14	0.12	0.14	0.12	0.05	0.13
S		0.19	0.18	0.19	0.22	0.20	0.24	0.15	0.10	0.19
O		0.17	0.06	0.11	0.09	0.05	0.12	0.08	0.07	0.11
$z = 2 \cdot C - H$		8.2	6.0	7.5	8.8	10.3	9.2	6.3	6.2	7.5
100·z/C		33.5	28.7	31.6	34.0	44.0	36.1	28.3	26.1	31.6
Доля атомов С										
f_a	%	16.4	17.1	17.0	15.8	16.6	16.7	15.8	16.6	16.5
f_n		38.0	37.6	42.6	46.5	64.6	51.7	47.2	58.2	44.0
f_p		45.6	45.3	40.4	37.7	18.8	31.6	37.0	25.2	39.5
Отношение f_n/f_n	—	1.20	1.20	0.95	0.81	0.29	0.61	0.78	0.43	0.90
Кольцевой состав										
K_o	—	2.98	2.81	3.19	3.66	5.14	3.93	3.19	4.02	3.16
K_a		0.80	0.79	0.79	0.84	0.73	0.84	0.70	0.66	0.78
K_n		2.18	2.02	2.40	2.82	4.41	3.09	2.49	3.36	2.38
Углеводородный тип	—	М-Н	М-Н	Н-М	Н-М	Н	Н-М	Н-М	Н	Н-М

* Без учета обр. из скв. 8412 и западно-тэбукской нефти.

Таблица 4.

**Физико-химические характеристики и средние структурные параметры
масляных компонентов нефтей из терригенных коллекторов**

Показатель	Единица измерения	Месторождение						
		Ярегское*		Верхнеомринское	Нижнеомринское	Джъерское	Усинское	Харьягинское
		1	2	89	190	2	7	1099
Доля в нефти	%	76.6	68.7	91.6	89.1	75.6	93.7	96.3
Средняя молекулярная масса	а.е.м.	338	390	342	350	320	315	298
Элементный состав								
С	мас. %	86.33	85.89	85.76	86.60	85.31	86.00	85.95
Н		11.66	11.92	13.31	12.52	12.24	12.88	13.54
N		0.10	0.04	0.45	0.18	0.46	0.18	0.17
S		1.04	0.79	0.38	0.36	1.64	1.57	0.11
O		0.09	0.16	0.10	0.34	0.17	0.44	0.23
Среднее число атомов в молекуле								
С	—	24.0	27.9	24.4	25.3	21.1	22.4	21.3
С _а		3.0	3.9	2.6	3.3	1.6	3.7	2.7
С _н		9.1	10.4	8.1	9.7	8.0	7.1	6.7
С _п		11.9	13.6	10.2	12.3	11.5	11.6	11.9
С _α		1.8	1.9	1.6	1.9	1.9	2.6	0.5
С _γ		3.8	4.9	4.3	4.6	3.9	3.1	3.0
Н		41.4	48.7	45.2	43.5	38.8	38.6	39.7
N		0.02	0.04	0.11	0.05	0.10	0.12	0.01
S		0.11	0.10	0.07	0.04	0.15	0.15	0.09
O		0.02	0.09	0.02	0.07	0.07	0.08	0.02
$z = 2 \cdot C - H$		6.6	7.1	3.6	7.1	3.4	6.2	2.9
$100 \cdot z/C$		27.5	25.4	14.8	28.1	16.1	27.7	13.6
Доля атомов С								
f_a	%	12.4	14.1	12.6	13.2	7.6	16.5	12.7
f_n		38.0	37.3	38.6	38.2	37.9	31.6	31.5
f_p		49.6	48.6	48.8	48.6	54.5	51.9	53.8
Отношение f_n/f_p	—	1.31	1.30	1.26	1.27	1.52	1.64	1.77
Кольцевой состав								
K_o	—	2.68	2.62	1.80	1.68	1.65	1.86	1.61
K_a		0.53	0.79	0.32	0.26	0.27	0.65	0.45
K_n		2.15	1.83	1.48	1.42	1.38	1.21	1.16
Углеводородный тип	—	М-Н	М-Н	М-Н	М-Н	М-Н	М-Н	М-Н

* Образцы отобраны из нефтяных шахт.

Молекулы УВ содержат по 2—3 (в среднем $(K_n)_{cp} = 2.38$) насыщенных цикла. Иными словами, не менее 38 % молекул содержат больше двух нафтеновых колец, т.е. являются полицикловыми или их дегидроароматизированными структурными аналогами. Малая величина $C_\alpha = 2.0—2.6$ указывает, что ароматические кольца размещаются на краях присутствующих в молекулах гибридных нафтеноароматических ядер.

В парафиновых структурах молекул масляных компонентов усинских нефтей обычно содержится по 8—12 (в среднем 9.4) С-атомов. Из них $C_\gamma = 3.3—4.0$ входят в метильные заместители при нафтеновых кольцах и в концевые метильные группы алифатических цепей. Это указывает на наличие в молекулах довольно длинных алкильных фрагментов в молекулах масел из нефтей, залегающих на глубине около 1250 м (скв. 1122 и 1250) и включающих до 12—13 С-атомов.

Обычной тенденции к обогащению нефтей алкановыми и обеднению нафтеновыми структурами с увеличением глубины залегания («метанизации» нефтей с глубиной) на Усинском месторождении не наблюдается. В интервале от 1250 до 1350 м, наоборот, отмечается заметное нарастание доли нафтенового углерода и снижение доли парафинового, так что величина отношения f_n/f_n здесь уменьшается от 1.20 до 0.29 и вновь повышается до 0.78 в самом глубокопогруженном из изученных образцов. Иначе говоря, углеводородный тип нефти с глубиной преобразуется сначала из метаново-нафтенового в нафтеново-метановый и даже нафтеновый, а затем вновь в нафтеново-метановый (в терминологии, введенной в свое время А.Ф. Добрянским [1948]).

Наибольшего обогащения нафтеновыми структурами достигли УВ нефти из скв. 8412, где доля f_n возросла до 64.6 %, а доля f_n упала до 18.8 %. СГА указал на наличие $K_n = 4.4$ нафтенового цикла в средней молекуле этих УВ. Видимо, среди них резко доминируют тетра- и пентациклические соединения. В таком случае отношение гопаны/стераны здесь должно составить примерно ≈ 1.5 . Заметим, что подобные величины обнаруживали и в других нефтях из того же нефтеносного комплекса [Баженова и др., 2008].

Алифатические структуры в УВ из этой нафтеновой нефти развиты слабо. В них содержится в среднем лишь $C_n = 4.4$ углеродных атома, причем 3.5 — это атомы терминальных метильных групп. Таким образом, алкильные заместители в молекулах этих УВ представлены чаще всего не более чем одной этильной и несколькими метильными группами.

Сходным структурно-групповым составом характеризуются и УВ нафтеновой нефти из нижнефаменского горизонта на Западно-Тэбукском месторождении. Их молекулы содержат в среднем тоже около 24 атомов углерода. В трети этих молекул нет ароматических колец ($K_a = 0.66$). Нафтены в западно-тэбукской нефти тоже представлены преимущественно полицикланами ($K_n = 3.36$), но стераны и пентациклические тритерпаны составляют не более трети их количества. На парафиновые фрагменты приходится 25 % общего числа углеродных атомов, из 5.9 таких атомов в средней молекуле 3.6 (почти 60 %) — это С-атомы метильных групп, т.е. длинных алкильных цепочек практически нет.

Подобно сырым нефтям из терригенных горизонтов на охваченных нашими исследованиями месторождениях бассейна заметно разнятся по многим структурным параметрам и их углеводородные (масляные) компоненты.

Судя по количествам гетероатомов в средней молекуле, масла, выделенные из джьерской и усинской нефтей, могут содержать до 30 % примесей гетероорганических соединений, в том числе до 15 мол. % сернистых и 10—12 мол. % азотистых. Масла из остальных рассматриваемых нефтей содержат не более 20 мол. % неуглеводородных примесей, в том числе не более 10 мол. % соединений, содержащих атомы S.

Средняя молекулярная масса масел из нефтей терригенных горизонтов колеблется от 300 до 390 а. е. м. Соответственно, в среднем от 21 до 28 меняется и число углеродных атомов в молекулах, 12—14 % этих атомов образуют ароматические циклы. Доля аренового углерода слегка (до 16.5 %) повышена в маслах усинской девонской нефти и почти вдвое (до 7.6 %) понижена в углеводородной части джьерской нефти.

Небольшие значения средней протонодефицитности молекул $z = 2 \cdot C - H$ как в абсолютном ее выражении, так и приведенной к 100 углеродным атомам ($100 \cdot z / C$) для исключения влияния массы молекул, не превышающие $z = 6—7$, свидетельствуют о том, что ароматические УВ в рассматриваемых маслах представлены главным образом моноаренами.

Основная отличительная особенность описываемых масел по сравнению с УВ из нефтей карбонатных коллекторов состоит в значительно бóльшей развитости парафиновых и, соответственно, меньшей — нафтеновых структур. Около половины (49—55 %) общего количества С-атомов в молекулах формируют парафиновые фрагменты молекул УВ во всех описываемых нефтях. На нафтеновые циклы приходится 31.5 % атомов С в маслах усинской и харьгинской нефтей и по 37—39 % в остальных образцах.

Эти особенности распределения углеродных атомов обусловили скромные размеры содержащихся в молекулах алициклических фрагментов. Наиболее распространенным типом нафтенов в ярегских нефтях являются бицикланы ($K_n = 1.8—2.2$). В остальных нефтях среди нафтеновых УВ явно доминируют моноцикланы ($K_n < 1.5$). В маслах из усинской и харьгинской нефтей они составляют 80—85 % суммы нафтенов.

Понятно, что все представленные здесь нефти из терригенных коллекторов относятся к метаново-нафтеновому (М-Н) углеводородному типу. При этом четко прослеживается достаточно монотонное снижение среднего размера нафтеновых фрагментов масляных молекул K_n и существенное повышение величины соотношения долей парафинового и нафтенового углерода f_n/f_n в маслах с глубиной, т.е. протекание упоминавшихся выше процессов «метанизации» состава нефти, которых не наблюдалось при залегании нефти в карбонатных породах. Такой характер изменения углеводородного состава нефти

с глубиной может быть обусловлен или некоторой дифференциацией компонентов углеводородной системы при их эмиграции из алюмосиликатной (глинистой) генерирующей нефть породы [Камьянов, Головки, 2004а,б], или катагенной деструкцией высокомолекулярных компонентов нефти, которая каталитически интенсифицируется в присутствии тех же глинистых минералов.

Таким образом, нефти месторождений Тимано-Печорского бассейна, особенно залегающие в карбонатных коллекторах, богаты сернистыми соединениями, которые значительно осложняют масс-спектральный анализ их углеводородного состава и при больших их концентрациях в анализируемом продукте могут вызывать повышенную погрешность результатов. Поэтому до настоящего времени они остаются малоизученными с применением этого высокоэффективного аналитического метода.

Тем не менее мы провели масс-спектральный анализ сравнительно малосернистых масел из нефтей Нижне- и Верхнеомринского месторождений (0.36—0.38 % серы) и масляной фракции западно-тэбукской нефти, наименее сернистой среди масляных компонентов нефтей из карбонатных вмещающих отложений и содержащей около 1 % S. Компоненты этих масел содержат в среднем не более 0.1 атома S (см. табл. 3, 4), примеси сернистых соединений в маслах не могут превышать 10 мол. %. Результаты выполненного анализа суммированы в табл. 5.

Согласно полученным данным, алканы доминируют в нефти Верхнеомринского месторождения; в нижнеомринской и особенно в западно-тэбукской нефтях — преобладающим классом УВ являются нафтены, причем в последнем алканов содержится меньше, чем даже ароматических УВ.

Около половины (50—54 %) всех нафтен в описываемых нефтях являются моноцикланами, немногим ниже доли бицикланов (32—38 % на сумму нафтен) и очень малы концентрации тетра- и особенно пентацикланов (менее 1 % суммы нафтен).

Нечто подобное наблюдается и в составе нефтяных моноаренов. 40—51 % этих УВ составляют алкилбензолы; их доля снижается симбатно уменьшению концентрации алканов в нефтях. 34—37 % моноаренов приходятся на бензомоноцикланы, много ниже концентрации моноаренов с большим числом нафтенных колец в молекулах. Лишь 2—3 % от суммы моноаренов составляют бензотрицикланы. Доля бензотетрацикланов повышается от 0.8 до 2.7 % с увеличением глубины залегания нефти и снижением распространенности в ней алканов.

Большую часть (67—89 %) биаренов в описываемых нефтях составляют нафталины. Их доля снижается с увеличением глубины залегания. Алкилзамещенные преобладают среди нафталинов только в верхнеомринской нефти, в нижнеомринской ведущая роль переходит к нафтомоно- и в западно-тэбукской к нафтобицикланам.

Среди флуореновых производных чаще превалируют алкилзамещенные, а в нижнеомринской нефти — их мононафтенпроизводные.

Триарены в описываемых нефтях на 64—77 % представлены алкил- или мононафтенпроизводными фенантрена. Среди бензофлуоренов во всех случаях доминируют алкилзамещенные.

Из тетрааренов в нефтях, как и обычно, более распространены хризены, в первую очередь их мононафтенпроизводные, и в минимальных количествах присутствуют УВ пиренового ряда. Из пентааренов явно преобладают перилены.

Молекулярно-массовые распределения углеводородов различных типов во всех трех описываемых нефтях включают углеводороды, содержащие до 43 углеродных атомов, они качественно сходны и в целом отвечают приведенным выше общим правилам. Для иллюстрации на рис. 1, 2 показаны ММР углеводородов в высокопарафинистой нефти Нижнеомринского месторождения.

Видно, что полный охват всего диапазона ММР по C_{43} включительно характерен только для *n*- и изоалканов (кроме изопренанов), моно-, би- и трицикланов, алкилбензолов, бензомоно- и бензобицикланов, т.е. для УВ, содержащих в молекулах не более трех колец. Максимумы в распределениях алканов, нафтен и алкилбензолов приходятся на C_{15} , а в бензоциклановых рядах смещены на C_{17} .

Узкие и унимодальные гомологические ряды алкилнафталинов и алкилфенантронов, которые ограничиваются примерно десятком низших членов (максимумы на C_{16}).

Изобарно-гомологические серии тетрациклических УВ (тетрацикланов, бензотрицикланов, нафтобицикланов) во всех трех нефтях более узкие и включают соединения C_{17} — C_{35} (см. рис. 1, в, д; 2, а). Среди них доминируют УВ C_{25} — C_{30} , причем в наибольших количествах присутствуют C_{27} , C_{29} или C_{30} . ММР этих УВ в целом сходны с характерным для нефтей распределением стеранов [Петров, 1984]. По-видимому, и в рассматриваемых нефтях важнейшими из тетрацикланов являются УВ того же структурного типа.

Ряды пентацикланов и их дегидроароматизированных производных (бензотетрацикланов, нафтотрицикланов, динафтенфенантронов) в этих нефтях начинаются с C_{21} и завершаются на C_{35} или C_{36} . Распределениям этих УВ свойственны максимумы в области C_{26} — C_{30} , причем существенно повышенной концентрацией выделяются гомологи C_{29} или C_{30} . Отмеченные особенности, очевидно, означают,

Таблица 5.

Групповой углеводородный состав изученных нефтей (мас. %)

Углеводороды	Месторождение		
	Верхнеомринское	Нижнеомринское	Западно-Тэбукское
Алканы	35.610	26.915	14.589
Моноцикланы	17.110	21.878	18.496
Бицикланы	12.150	13.064	13.976
Трицикланы	3.310	5.269	4.167
Тетрацикланы	0.186	0.171	0.351
Пентацикланы	0.081	0.116	0.167
Нафтены	32.830	40.498	37.157
Алкилбензолы	11.240	7.742	7.772
Бензомоноцикланы	7.556	5.915	7.152
Бензобицикланы	2.495	3.079	3.463
Бензотрицикланы	0.619	0.335	0.397
Бензотетрацикланы	0.182	0.391	0.527
Моноарены	22.09	17.461	19.310
Алкилнафталины	0.725	0.064	0.171
Нафтомоноцикланы	0.176	0.409	0.196
Нафтобицикланы	0.081	0.249	0.372
Нафтотрицикланы	0.131	0.257	0.205
Нафталины	1.118	0.979	0.943
Алкилфлуорены	0.377	0.126	0.300
Мононафтенофлуорены	0.104	0.161	0.110
Динафтенофлуорены	0.035	0.054	0.048
Флуорены	0.139	0.341	0.458
Биарены	1.257	1.320	1.402
Алкилфенантрены	0.071	0.252	0.072
Мононафтенофенантрены	0.071	0.067	0.082
Динафтенофенантрены	0.019	0.084	0.041
Фенантрены	0.161	0.403	0.195
Алкилбензофлуорены	0.070	0.112	0.035
Нафтенобензофлуорены	0.019	0.017	0.024
Бензофлуорены	0.089	0.129	0.059
Триарены	0.250	0.632	0.254
Алкилпирены	0.030	0.079	0.031
Нафтенопирены	0.019	0.026	0.000
Пирены	0.049	0.105	0.031
Алкилхризены	0.033	0.027	0.047
Нафтенохризены	0.092	0.216	0.085
Хризены	0.125	0.243	0.132
Дибензофлуорены	0.123	0.154	0.080
Тетраарены	0.197	0.502	0.243
Перилены + бензопирены	0.095	0.291	0.122
Пицены	0.014	0.060	0.084
Пентаарены	0.109	0.351	0.206
Арены	23.06	20.166	21.417
Всего идентифицировано	91.500	87.579	73.164
Не идентифицировано	0.099	0.521	1.736
Итого	91.600	88.100	74.900

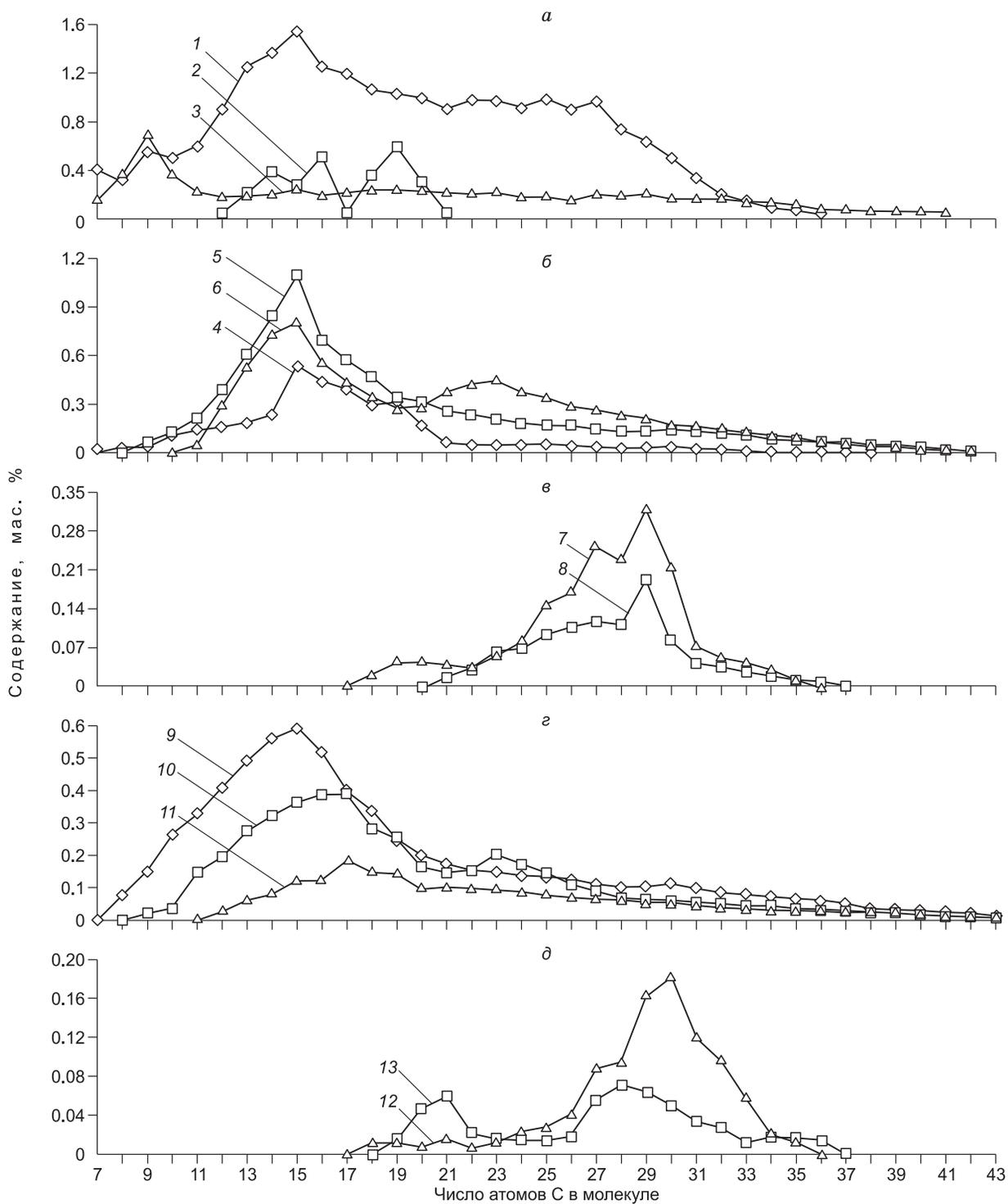


Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения насыщенных и моноароматических углеводородов в нижнеомринской нефти.

a — алканы; *б, в* — цикланы; *г, д* — моноарены. 1 — алканы, 2 — изопренаны, 3 — прочие изоалканы, 4 — моноцикланы, 5 — бицикланы, 6 — трицикланы, 7 — тетрацикланы, 8 — пентацикланы, 9 — алкилбензолы, 10 — бензомоноцикланы, 11 — бензобипцикланы, 12 — бензотрицикланы, 13 — бензотетрацикланы.

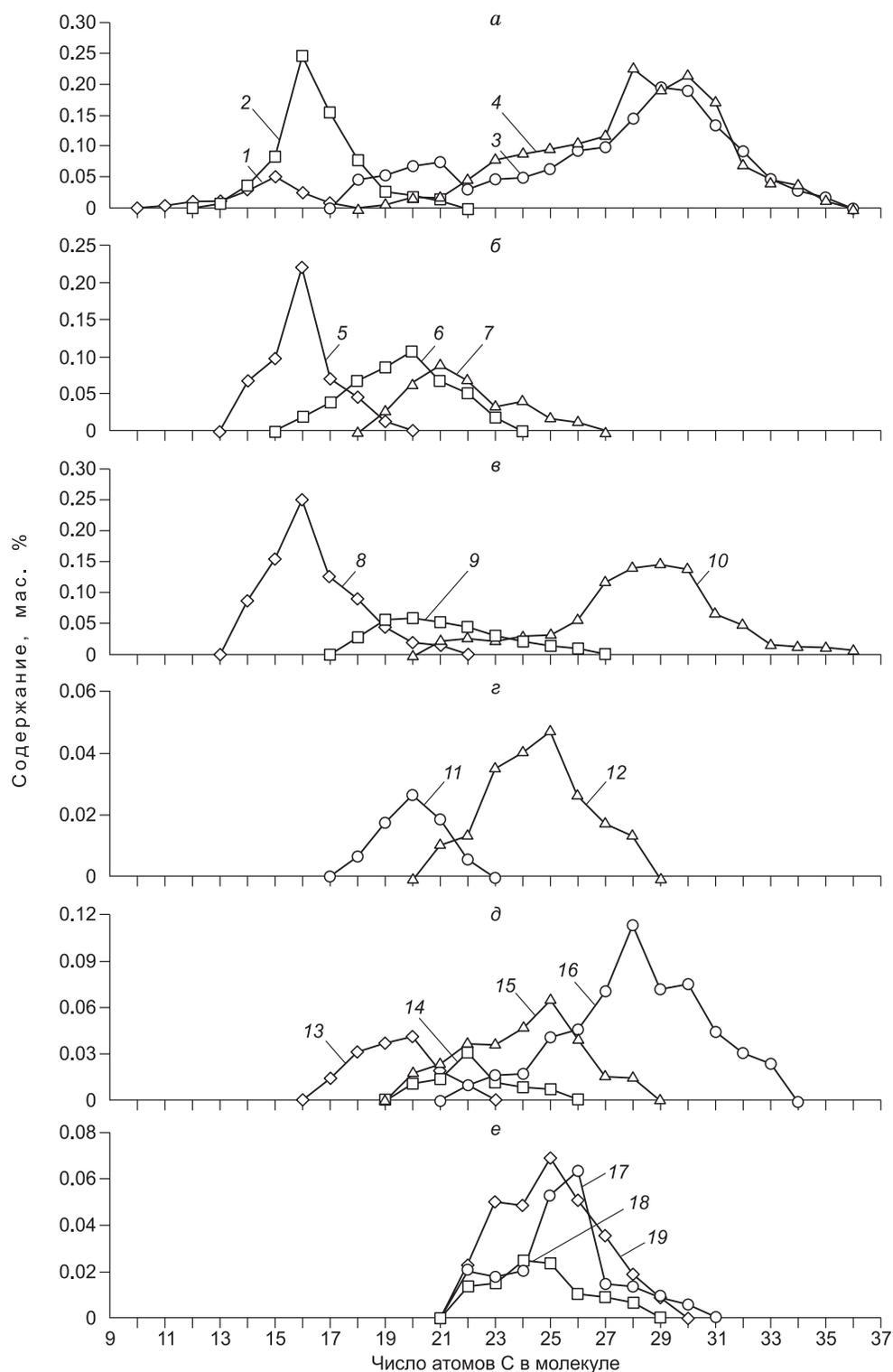


Рис. 2. Молекулярно-массовые распределения би-, три- и полиаренов в нижнеомринской нефти.

a — биарены, *б* — флуорены, *в* — триарены, *г* — бензофлуорены; *д*, *е* — тетра- и пентаарены соответственно. 1 — алкилнафталины, 2 — мононафтонафталины, 3 — динафтонафталины, 4 — тринафтонафталины, 5 — алкилфлуорены, 6 — мононафтофлуорены, 7 — динафтофлуорены, 8 — алкил-(Ф + А), 9 — мононафто-(Ф + А), 10 — динафто-(Ф + А), 11 — алкилбензофлуорены, 12 — мононафтобензофлуорены, 13 — алкилпирены, 14 — мононафтопирены, 15 — алкилхризены, 16 — мононафтохризены, 17 — перилены, 18 — дибензофлуорены, 19 — пицены.

что среди этих УВ наиболее распространены пентациклические тритерпаны и их частично дегидрированные аналоги.

Биарены с флуореновыми фрагментами в нефтях представлены алкил-, моноафтено- и динафтенопроизводными, содержащими в молекулах соответственно до 20, 23 и 26 атомов С.

Из триареновых УВ в нефтях найдены производные фенантрена, антрацена и бензофлуорена, содержащиеся в молекулах до пяти сконденсированных между собой ароматических и нафтеновых циклов.

Дифференцировать ряды фенантронов и антраценов с помощью масс-спектрометрии невозможно, поэтому на рис. 2 приведены величины, характеризующие суммы соединений этих типов ($\Phi + A$). ММР этих УВ в обеих нефтях узки, завершаются на $C_{20}-C_{21}$ и унимодальны (максимум приходится на C_{16}).

Из бензофлуоренов и их нафтенопроизводных в этих нефтях в количествах, не превышающих суммарно 0.05 мас. %, найдены лишь содержащие не более четырех атомов углерода в заместителях.

Тетрациклоароматические УВ в нефтях представлены алкил- и моноафтенопроизводными пирена и хризена, а также бензологами флуорена — дибензо- и/или нафтофлуоренами. Среди тетраренов существенно доминируют производные хризена, представленные всеми гомологами по C_{28} включительно.

Из пентаароматических УВ масс-спектральные данные позволили установить наличие в нефтях небольших количеств соединений пиценового и периленового рядов при значительном преобладании последних.

Указанные экспериментально найденные ММР УВ различных типов в нефтях Тимано-Печорского бассейна полностью отвечают закономерностям, выведенным предварительно исходя из опубликованных литературных данных и использованных при реализации пятого этапа схемы графоаналитической обработки масс-спектров.

Просуммировав найденные по масс-спектрам концентрации УВ C_7-C_{11} , температуры кипения которых охватывают интервал порядка 80—200 °С, можно получить приближенную картину группового состава бензиновой части каждой нефти, т.е. провести типизацию по А.Ф. Добрянскому [1948]. Результаты расчетов (табл. 6) показали, что верхне- и нижнеомринскую нефти по составу бензинов надо относить к метаново-нафтеновым ($1 < M:H < 2$), а западно-тэбукская — нефть ярко выраженного нафтенового типа, $M:H < 0.5$). Эти масс-спектральные результаты очень хорошо согласуются с изложенными выше материалами СГА на основе радиоспектрометрических данных.

К тем же углеводородным типам следовало бы относить верхнеомринскую и западно-тэбукскую нефти, если классифицировать их по углеводородному составу не бензиновой части, а нефти в целом. По данным, приведенным в табл. 4, нетрудно подсчитать, что величины $M:H$ для всей суммы присутствующих в них УВ равны соответственно 1.08 и 0.39. Совершенно иначе выглядят результаты типизации нижнеомринской нефти этими двумя способами, которая представляется метаново-нафтеновой при рассмотрении бензина ($M:H = 1.47$), но нафтеново-метановой ($M:H = 0.66$) при охарактеризовании всей совокупности содержащихся в ней УВ. К тем же углеводородным типам (метаново-нафтеновому и нафтеновому) приводят и величины соотношений долей углеродных атомов, содержащихся в алифатических и нафтеновых фрагментах молекул всех компонентов нижнеомринской и западно-тэбукской нефтей ($f_H/f_C = 1.17$ и 0.40 соответственно, см. табл. 4).

Таблица 6. Групповой углеводородный состав бензиновых компонентов C_7-C_{11} (мас. %) изученных нефтей

Углеводороды	Месторождение		
	Верхнеомринское	Нижнеомринское	Западно-Тэбукское
Алканы	41.48	55.24	25.20
Моноцикланы	19.66	28.60	39.50
Бицикланы	10.06	9.06	22.60
Нафтены	29.72	37.66	62.10
Алкилбензолы	21.14	4.34	6.44
Бензомоноцикланы	7.38	2.69	5.71
Моноарены	28.52	7.03	12.15
Алкилнафталины	0.29	0.56	0.55
Арены	28.81	7.59	12.70
Сумма УВ C_7-C_{11} (мас. % на нефть)	28.00	26.65	13.38
$M:H$	1.08	1.47	0.41

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные химические данные четко показывают, что в палеозойских карбонатных толщах на месторождениях Тимано-Печорского бассейна практически независимо от глубины залегания и возраста вмещающих отложений генерируются и аккумулируются тяжелые, высокосмолистые, высокосернистые нефти, богатые алициклическими структурами и по углеводородному составу относящиеся к нафтеново-метановому или даже нафтеновому типу по классификации А.Я. Добрянского [1948].

В терригенных коллекторах распространены нефти метаново-нафтенового углеводородного типа. Содержания серы, смолистых веществ и доли углерода в алициклических структурах углеводородных молекул этих нефтей снижаются с ростом глубины залегания, отражая протекание известных процессов «метанизации» состава нефти с глубиной.

Характерной особенностью присутствующих в нефтях углеводородов является доминирование среди них соединений, содержащих в молекулах одно-два нафтеновых и/или ароматических кольца и длинные алифатические заместители. Преобладающими компонентами нефтей являются алкилмоноцикланы среди нафтенов и алкилбензолы среди аренов. Эти углеводороды образуют широкие, простирающиеся вплоть до C_{43} , как правило, унимодальные молекулярно-массовые распределения со сходными положениями максимумов. Распределения углеводородов, содержащих более двух циклов в молекулах, намного короче и обычно включают лишь небольшое число низших членов каждого ряда.

Характер сочленения колец в молекулах полициклических углеводородов выдает высокую вероятность их генетических связей с биосинтезируемыми стерановыми и тритерпановыми структурами.

Отмеченные особенности строения нефтяных углеводородов обуславливают очень высокие доли углеродных атомов, содержащихся в алифатических структурах даже в нефтях с высоким содержанием циклических соединений.

Эти результаты свидетельствуют о том, что и для столь сложнопостроенных многопластовых терригенно-карбонатных осадочных толщ типичны те же общие закономерности изменения состава углеводородных систем с глубиной, которые были установлены ранее для других бассейнов.

ЛИТЕРАТУРА

Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И., Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб., ВНИГРИ, 2008, 164 с.

Бека К., Высоцкий И.В. Геология нефти и газа. М., Недра, 1976, 592 с.

Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Групповой углеводородный состав и типизация девонских нефтей республики Коми по масс-спектрометрическим данным // Природные битумы и тяжелые нефти. СПб., Недра, 2006а, с. 64—78.

Головко А.К., Головко Ю.А., Горбунова Л.В., Певнева Г.С., Камьянов В.Ф. Высокомолекулярные компоненты девонских нефтей Тимано-Печорской провинции // Природные битумы и тяжелые нефти. СПб., Недра, 2006б, с. 79—89.

Гусева А.Н., Гейро С.С. Геохимические типы нефтей Тимано-Печорского бассейна // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1974, № 8, с. 105—114.

Добрянский А.Ф. Геохимия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1948, 476 с.

Камьянов В.Ф. Современные возможности структурно-группового анализа высококипящих нефтяных фракций. Радиоспектроскопия как альтернатива традиционному анализу методом n-d-M // Исследование нефтей и нефтепродуктов. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1986, с. 67—72.

Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия, 1984, т. 24, № 4, с. 450—459.

Камьянов В.Ф., Головко А.К. Новый подход к химической типизации нефтей // Химия нефти и газа. Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2003, с. 91—93.

Камьянов В.Ф., Головко А.К. Биодеградация — не единственный путь формирования состава нефтяных нефтей в недрах // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. М., ГЕОС, 2004а, с. 223—225.

Камьянов В.Ф., Головко А.К. О формировании состава нефтяных нефтей в недрах // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. М., ГЕОС, 2004б, с. 225—229.

Камьянов В.Ф., Головко А.К. Полный углеводородный состав нефтей в свете современных данных // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. М., ГЕОС, 2004в, с. 230—231.

Камьянов В.Ф., Головко А.К., Кураколова Е.А., Коробицина Л.Л. Высококипящие ароматические углеводороды нефтей. Томск, 1982, 55 с. (Препринт ТФ СО АН СССР; № 4).

Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Свирилов П.П. Нефтяные смолы и асфальтены // Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск, Наука, 1988, с. 177—269.

Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Огородников В.Д. Новый подход к классификации каустобиолитов // Нефтехимия, 1999, т. 39, № 2, с. 134—143.

Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975, 288 с.

Нефти СССР / Под ред. З.В. Дриацкой, М.А. Мхчян, Н.М. Жмыховой. Т. 3. М., Химия, 1972, 464 с.

Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник / Ред. С.П. Максимов. Кн. I. Европейская часть СССР. М., Недра, 1987, с. 358.

Островский М.И., Ботнева Т.А., Панкина Р.Г., Шулова Н.С., Холодилов В.А. Состав нефти и формирование залежей в ордовикско-нижнедевонских отложениях Печорской синеклизы // Советская геология, 1985, № 4, с. 35—39.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.

Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962, 888 с.

Современные методы анализа нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темялко, Л.И. Хотынцевой. Л., Недра, 1984, 432 с.

Солодков В.К., Драгунская В.С., Камьянов В.Ф. К классификации нефтей // Изв. АН ТуркменССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1975, № 1, с. 67—79.

Peters K.E., Moldowan J.M. Biomarker Guide — Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, 1993, 363 p.

*Рекомендована к печати 23 апреля 2012 г.
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию
12 апреля 2011 г.*