

## БИОМАРКЕРЫ И АДАМАНТАНЫ В НЕФТЯХ ИЗ СЕНОМАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

**В.А. Каширцев, И.И. Нестеров, В.Н. Меленевский, Е.А. Фурсенко,  
М.О. Казаков\*, А.В. Лавренов\***

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коттога, 3, Россия*

*\* Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 664040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Россия*

Хромато-масс-спектрометрические исследования позволили идентифицировать широкий спектр углеводородов-биомаркеров в нефтях из сеноманских залежей месторождений севера Западной Сибири (Русское, Пангодинское, Ван-Еганское, Северо-Комсомольское). Характер распределения основных углеводородных компонентов (*n*-алканы, ациклические изопренаны, стераны, терпаны) показывает, что большинство нефтей подверглись интенсивному микробальному окислению. В нефтях установлены высокие концентрации 25-норгопанов, типичных для высоких стадий биodeградации, в том числе деметилированные гопаны идентифицированы и в составе «алкановых» нефтей. Среди низкомолекулярных хемофоссилий установлены би- и трициклические моно- и сесквитерпаны, предшественниками которых обычно являются биомолекулы, синтезируемые растениями. Ненасыщенные предшественники моно- и сесквитерпанов могли служить исходным материалом для термokatалитического синтеза каркасных адамантанойдных структур, их высокие концентрации обнаружены в «безалкановых» нефтях.

*Нефть, геохимия, углеводороды-биомаркеры, адамантаны, сеноман, Западная Сибирь.*

## BIOMARKERS AND ADAMANTANES IN CRUDE OILS FROM CENOMANIAN DEPOSITS OF NORTHERN WEST SIBERIA

**V.A. Kashirtsev, I.I. Nesterov, V.N. Melenevskii, E.A. Fursenko, M.O. Kozakov, and A.V. Lavrenov**

Chromato-mass-spectrometric studies made it possible to identify a wide spectrum of hydrocarbon biomarkers in crude oils from Cenomanian pools of northern West Siberia (Russkoe, Pangodinskoe, Van-Eganskoe, Severo-Komsomol'skoe). The distribution pattern of the main hydrocarbon components (*n*-alkanes, acyclic isoprenanes, steranes, terpanes) shows that most of the oils underwent intense microbial oxidation. We have established high concentrations of 25-norhopanes typical of high-degree degradation; demethylated hopanes are also revealed in "alkane" crude oils. Among low-molecular chemofossils, bi- and tricyclic mono- and sesquiterpanes have been recognized, whose precursors are usually biomolecules synthesized by plants. Unsaturated precursors of mono- and sesquiterpanes might have been the starting material for thermocatalytical synthesis of framework adamantanoid structures, whose high concentrations have been found in alkane-free crude oils.

*Crude oil, geochemistry, hydrocarbon biomarkers, adamantanes, Cenomanian, West Siberia*

## ВВЕДЕНИЕ

Нефти из сеноманских отложений, промышленных залежей, открытые на Русском, Ван-Еганском, Северо-Комсомольском, Тазовском, Ай-Яунском и других месторождениях северных нефтегазоносных областей Западно-Сибирской провинции, обладают своеобразным групповым и углеводородным составом. По физико-химическим свойствам и составу это тяжелые нафтеновые нефти, их геохимическая характеристика приведена в работах [Геология..., 1975; Петров, 1984; Гончаров, 1987].

Освоение тяжелых нафтеновых нефтей сопряжено с комплексом проблем. Во-первых, их высокая вязкость в пластовых условиях, которая в сотни раз выше вязкости пластовых вод, затрудняет процесс вытеснения нефти водой. Во-вторых, все известные сеноманские нефтяные залежи, за исключением Ай-Яунской, содержат массивные газовые шапки, а высота нефтяной части составляет 15—25 м и только на Русском месторождении достигает 60—70 м. На этом месторождении предполагается наличие нескольких самостоятельных залежей нефти и газа в песчаных пластах, выклинивающихся к поверхности размыва и залегающих под единой глинистой покрывкой (кузнецовская свита) [Нестеров и др., 2011]. На генезис нефтей из сеноманских отложений отсутствует единая точка зрения, поэтому, по мнению авторов статьи, любые новые данные о составе и распределении биомаркеров и других индивидуальных углеводородов в исследованных нефтях дают дополнительную информацию для генетических построений.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Были исследованы нефти из сеноманских залежей севера Западной Сибири. Это нефти месторождений: Ван-Еганского (скв. 112, интервал испытаний 972—974 м), Северо-Комсомольского (скв. Р-453, 1116—1120 м), Русского (скв. 34, 902—910 м), Пангодинского (скв. 65, 1268—1272 м). Согласно результатам испытаний и по физико-химическому составу (плотность 814 кг/м<sup>3</sup>, выход фракции с температурой кипения < 200 °С составляет 79 %, смолы и асфальтены отсутствуют), последнюю пробу следует считать конденсатом.

Хромато-масс-спектральный анализ (ХМС) нефракционированных нефтей осуществлялся на системе: газовый хроматограф HP 6890, масс-селективный детектор MSD 5975С. При анализе использовалась колонка HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенной фазы 0.25 мкм. Температурная программа: начальная температура 40 °С (4 мин), прогрев со скоростью 5 °С/мин до 290 °С с выдержкой при этой температуре 10 мин. Параметры работы масс-спектрометра: ионизирующее напряжение 70 эВ, температура источника ионов 230 °С, квадруполя — 150 °С, интерфейса — 300 °С. В качестве испарителя использовалась пиролитическая ячейка (CDS 1500, Valved interface), которая присоединялась к инжектору газового хроматографа HP 6890, что позволило проводить анализ в режиме Пир-ХМС. В качестве программатора температуры применялось устройство (Puroprobe 5000, CDS Analytical Inc.). Нефти наносились на платиновую ленточку. Термодесорбция проводилась при 350 °С в течение 20 с. Запись хроматограмм осуществлялась в режимах TIC (по общему ионному току) и SIM (по фрагментарным ионам). Для идентификации индивидуальных углеводородов использовалась база масс-спектров NIST05 (около 150 000 масс-спектров органических соединений), а также литературные данные и информация о фрагментации органических соединений при электронном ударе.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

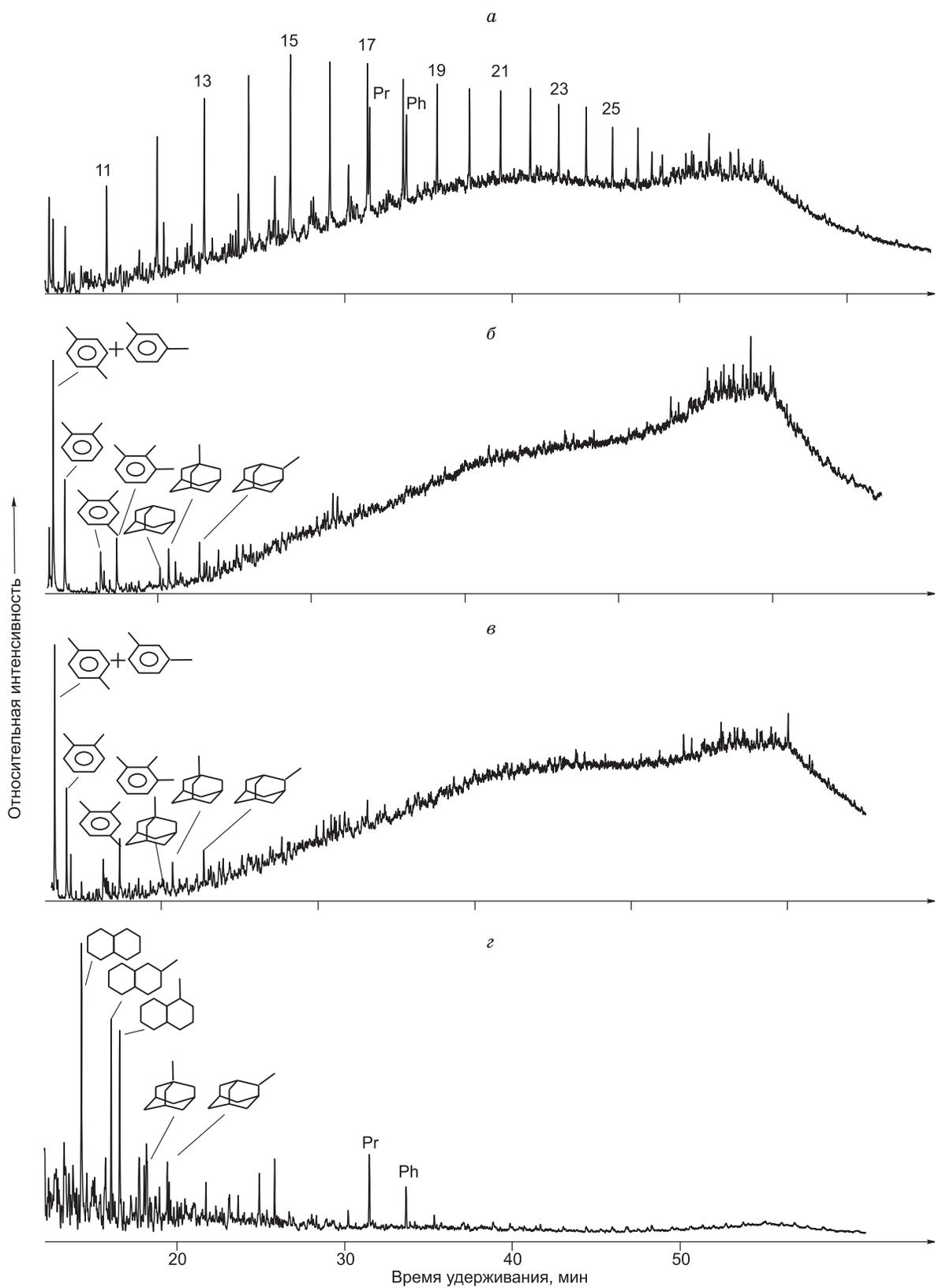
По результатам хромато-масс-спектральных исследований распределения индивидуальных углеводородов (хроматограммы по общему току ионизации TIC) все исследованные нефти можно разделить на три группы (рис. 1).

К первой группе относится одна из нефтей Ван-Еганского месторождения, в которой присутствуют как нормальные, так и разветвленные алканы. На хроматограмме по TIC наблюдается достаточно выраженный «нафтенный горб» (см. рис. 1, а), что является признаком возможного бактериального окисления части лабильных к биодegradации углеводородов [Петров, 1984].

Во вторую группу попадает конденсат Пангодинского месторождения (см. рис. 1, б), в нем практически отсутствуют *n*-алканы, но сохранились изопреноидные углеводороды, в том числе пристан и фитан, а также насыщенные циклические структуры, главным образом декалин и его гомологи. В составе углеводородов C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> также преобладают цикланы (циклопентаны и циклогексаны, в сумме 91.10 %), а алканов и аренов на порядок меньше (8.19 и 0.71 % на сумму УВ C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> соответственно). Высокомолекулярные терпаны и стераны в этой пробе не идентифицированы.

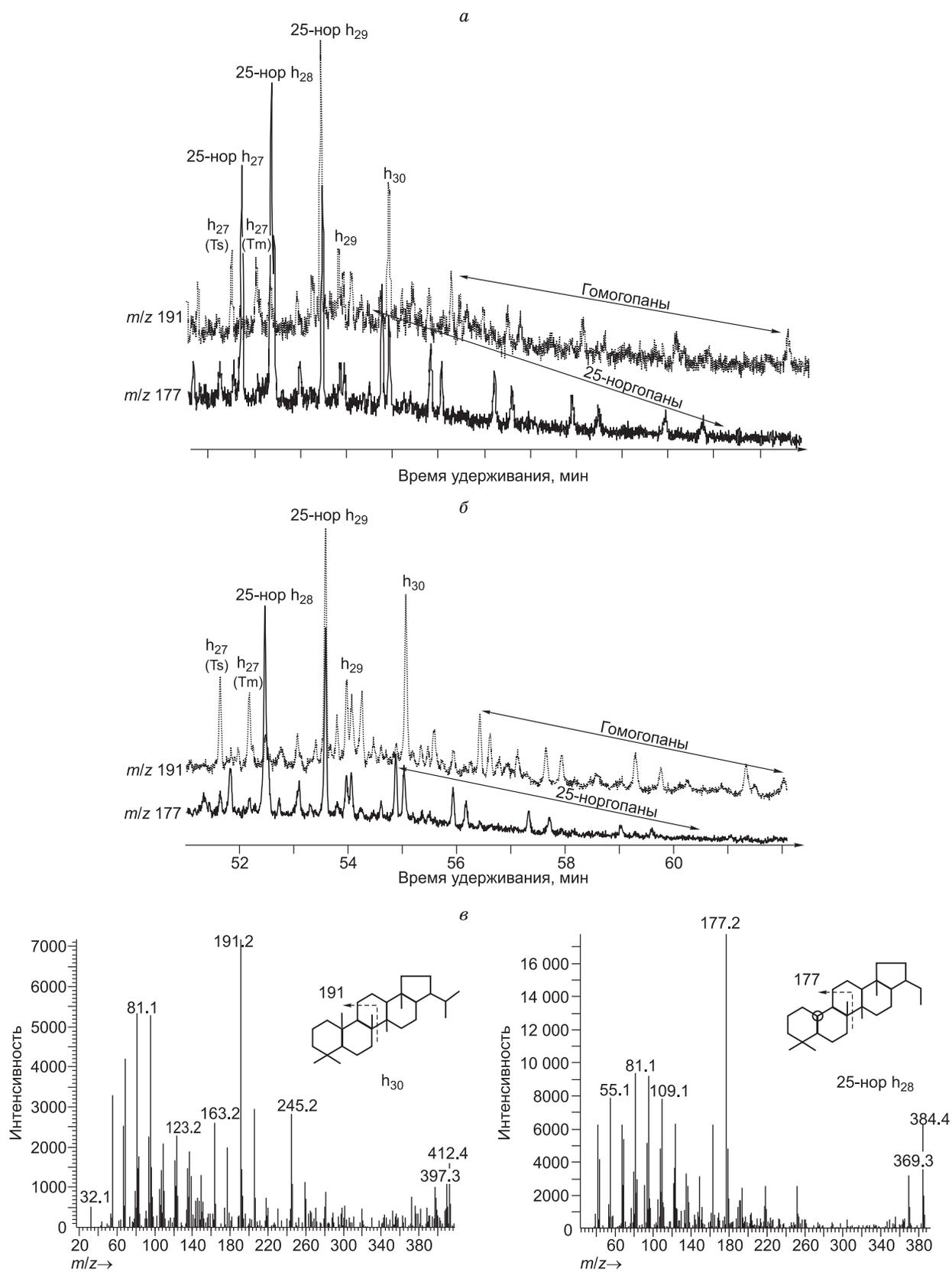
К третьей группе принадлежат тяжелые нефти Русского и Северо-Комсомольского месторождений (см. рис. 1, в, г), где из легких углеводородов сохранились этилбензол, ксилолы и тризамещенная моноароматика, би- и трициклические нафтены, а также каркасные структуры адамантанов. Из высокомолекулярных углеводородов идентифицированы гопановые, в меньшей степени стерановые структуры, а нормальные и разветвленные алканы отсутствуют или находятся в следовых концентрациях. В начале 80-х годов XX в. в сеноманской нефти Русского месторождения были идентифицированы структурно-измененные гопаны без метильного заместителя в циклической части структуры — 4-норметилгопаны [Каюкова и др., 1981]. Позднее [Rulkotter, Wendisch, 1982] методом ЯМР было показано, что метильный заместитель отсутствует не у четвертого, а у десятого углового атома гопанов и весь гомологический ряд был назван 25-норгопанами (по номеру отсутствующего метильного заместителя). Принято считать, что присутствие деметилированных гопанов отражает высокую степень бактериального окисления нефтей [Петров, 1984; Каширцев и др., 2001; Peters et al., 2007]. Установлено, что в первую очередь бактерии утилизируют *n*-алканы, затем наступает очередь разветвленных структур, включая изопреноидные углеводороды. На последних стадиях микробальному окислению подвергаются полициклические нафтены, теряющие метильные и алкильные заместители вокруг колец. В частности, на поздних стадиях биодegradации в нефтях появляются деметилированные (25-нор) гопановые структуры (рис. 2) [Seifert, Moldowan, 1982; Конторович и др., 1991, Каширцев и др., 2001; Peters et al., 2007].

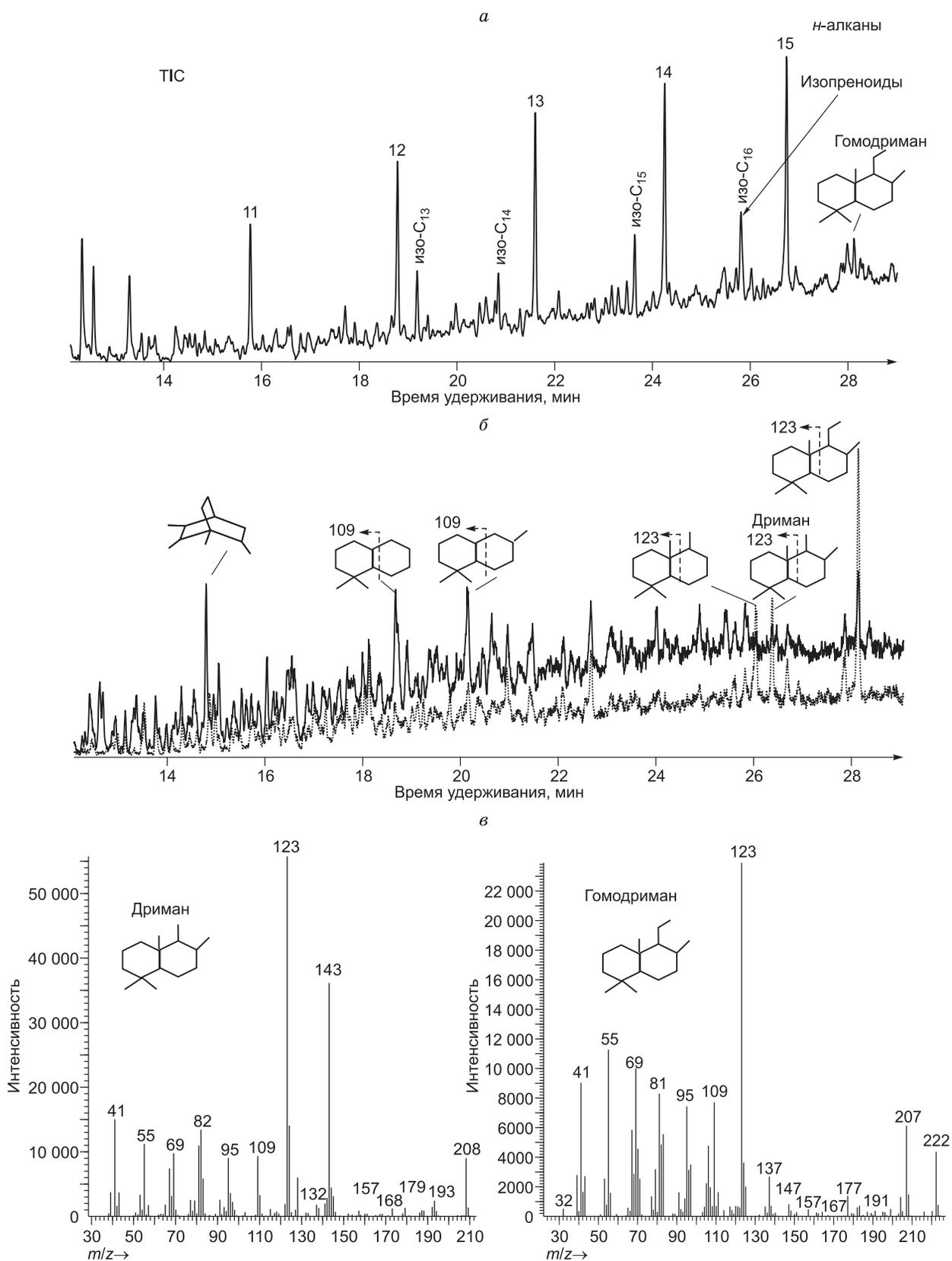
Нефть Ван-Еганского месторождения, по данным хроматографии TIC, по наличию нормальных и изопреноидных алканов отнесена к группе бактериально слабоизмененных нефтей. Однако детальные масс-спектрометрические исследования распределения высокомолекулярных углеводородов, главным образом гопаноидов (по фрагментным ионам *m/z* 177, 191), показывают наличие в ней деметилированных (25-нор) гопановых структур (см. рис. 2). Значит изначально нефть Ван-Еганского месторождения



**Рис. 1. Масс-хроматограммы по общему ионному току нефтей и Пангодинского конденсата из сеноманских отложений Западной Сибири.**

*a*—*г* — месторождения: *a* — Ван-Еганское, *б* — Русское, *в* — Северо-Комсомольское, *г* — Пангодинское.  
 Pr — пристан, Ph — фитан, 11—25 — *n*-алканы.





**Рис. 3. Масс-хроматограммы (TIC,  $m/z$  109, 123) распределения моно- и сесквитерпанов и масс-спектры индивидуальных терпанов в нефти Ван-Еганского месторождения.**

была микробиально окислена не менее интенсивно, чем нефти Русского и Северо-Комсомольского месторождений, в которых алкановые УВ отсутствуют (см. рис. 1). Следует отметить, что присутствие 25-норгопанов в «безалкановой» сеноманской нефти Ван-Еганского месторождения (скв. 110, интервал испытаний 960—963 м) было зафиксировано и ранее [Конторович и др., 1991]. Этот парадокс — «небиодegradированный» состав (присутствие алканов и изопренанов) нефти из скв. 112 (972—974 м) и одновременно наличие в ней 25-норгопанов, вероятнее всего, обязан вторичному (после биодegradации) заполнению коллектора «свежей» нефтью. Смешение биодegradированных (с 25-норгопанами) и «свежих» (с алканами) нефтей описано П. Филпом для бассейна Сан-Джордес, Аргентина [Philp, 1983]. Вполне возможно, что «алкановый» состав исследованной нефти Ван-Еганского месторождения связан с перетоком углеводородов из нижележащих залежей.

Весьма интересен набор низкомолекулярных биомаркеров (хемофоссилий). Если в конденсате Пангодинского месторождения отмечаются лишь производные декалина, то во всех остальных пробах идентифицированы бициклические монотерпаны (бициклооктаны и бициклононаны) и различные сесквитерпаны ряда дримана (рис. 3, 4). Предшественниками этих углеводородов обычно являются биомолекулы, которые синтезируются высшими наземными растениями [Peters et al., 2007; Семенов, Карцев, 2009]. Например, лимонен (компонент эфирных масел растений) при протонировании образует катионы, которые способны к разным видам циклизации и могут формировать широкий спектр монотерпенов. Циклизация фарнезена приводит к образованию углеродного скелета дримана или бициклофарнезана. Свое общее название соединения этого типа получили от тропических растений рода *Drimys*, произрастающих в бассейне Тихого океана [Семенов, Карцев, 2009].

Для нефтей Северо-Комсомольского и Русского месторождений на масс-хроматограммах по общему ионному току идентифицированы необычайно высокие концентрации углеводородов с алмазоподобной структурой — адамантанов. Ранее в Западной Сибири и других регионах России адамантаноиды изучены в нефтяных нефтях [Петров, 1984] и конденсатах [Соколова и др., 1989]. В исследованных в настоящей работе нефтях происходило, по-видимому, остаточное концентрирование цикланов и адамантановых углеводородов в результате биодеструкции наиболее лабильных углеводородных компонентов [Петров, 1984; Гордадзе, 2008; Нестеров и др., 2011]. Сканирование по основным фрагментным ионам ( $m/z$  135, 136, 149, 163, 177, 188) дает характерную картину распределения метилпроизводных адамантанов (рис. 5, таблица). В интенсивно биодegradированных нефтях по фрагментным ионам ( $m/z$  188, 187) идентифицирован даже диамантан и его метилпроизводные. Близкий набор адамантановых углеводородов позволяет предполагать схожий генезис нефтематеринского органического вещества и термобарические условия нефтеобразования для всех рассмотренных нафтидов. Ранее было отмечено, что каркасная структура углеводородов ряда адамантана подобна углеродному скелету алмаза, что обуславливает их необычайно высокую термическую (температура плавления собственно адамантана равна 269 °С) устойчивость [Багрий, 1989]. Как видно из приведенных выше материалов, адамантаноиды одновременно обладают высокой устойчивостью к бактериальному окислению в зоне криптогипергенеза.

Адамантановые углеводороды обычно не рассматривают в качестве биомаркеров, так как не синтезируются живыми организмами [Петров, 1984; Peters et al., 2007]. Тем не менее эти углеводороды интересны для органической геохимии, в особенности когда речь идет о генетической типизации высокзрелых нефтяных систем [Гордадзе, 2008].

Кроме того, адамантаны и их производные, которые в настоящее время получают в основном синтетическим путем, становятся востребованными в фармакологии и различных отраслях нанотехноло-

**Идентификация адамантановых углеводородов (см. рис. 5)**

№ пика	Название УВ	№ пика	Название УВ
1	Адамантан	11	2,4-диметиладамантан
2	1-метиладамантан	12	1,3,5- триметиладамантан
3	2-метиладамантан	13	1,3,6-триметиладамантан
4	1-этиладамантан	14	1,3,4-триметиладамантан цис
5	2-этиладамантан	15	1,3,4-триметиладамантан транс
6	1,3-диметиладамантан	16	3,5-диметил-1-этиладамантан
7	1,4-диметиладамантан цис	17	1,2,6-триметиладамантан
8	1,4-диметиладамантан транс	18	1,3,5,7-тетраметиладамантан
9	1,2-диметиладамантан	19	1,3,5,6- тетраметиладамантан
10	3-метил-1-этиладамантан	20	1,2,3,5-тетраметиладамантан
		21	Диамантан (конгрессан)

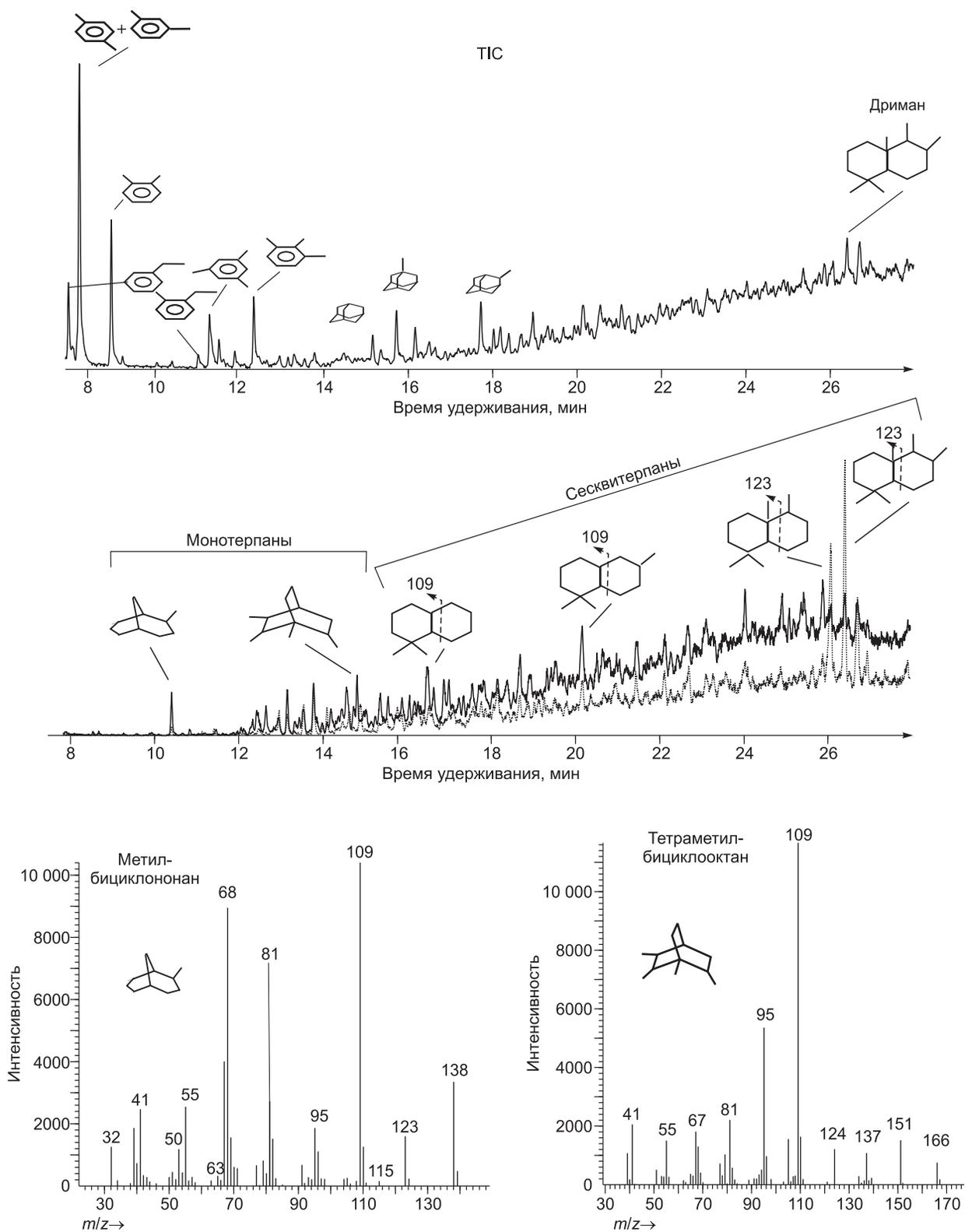
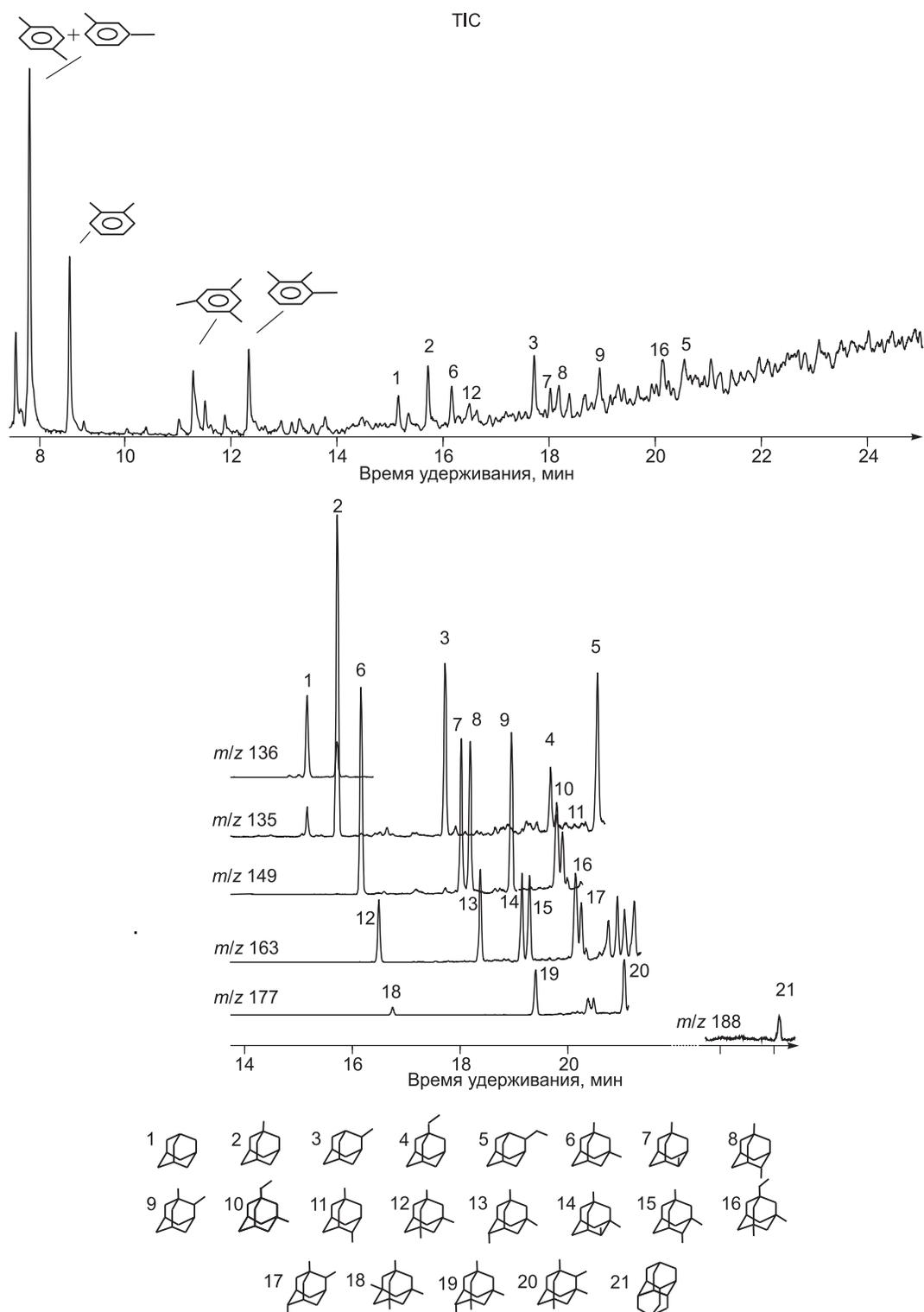


Рис. 4. Масс-хроматограммы (TIC,  $m/z$  109, 123) распределения моно- и сесквитерпанов и масс-спектры индивидуальных терпанов в нефти Русского месторождения.



**Рис. 5. Масс-хроматограммы (TIC,  $m/z$  135, 136, 149, 163, 177, 188) распределения адамантановых углеводородов в нефти Русского месторождения.**

гий, включая получение прочных алмазоподобных пленок. Для получения синтетического адамантана в лабораториях широко используют метод Шлейера [Schleyer, 1957]. Димер циклопентадиена подвергают каталитическому гидрированию, после чего изомеризуют в адамантан в присутствии катализатора — кислоты Льюиса (рис. 6). Выход адамантана обычно составляет 13—15 %.

**Рис. 6. Реакция Шлейера получения адамантана из циклопентадиена.**



Единственным природным источником адамантана и его гомологов являются нефти и конденсаты, но при весьма низких содержаниях адамантановидов в «ординарных» нефтях и конденсатах (тысячные и десятитысячные доли процента), экономическая эффективность получения их из природных объектов значительно уступает синтетическому производству. В нефти месторождения Русское по существующим оценкам содержание адамантановидов может достигать 6 % [Нестеров и др., 2011].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что обнаруженные в составе сеноманских нефтей Западной Сибири би- и трициклические моно- и сесквитерпаны являются не только признаком вклада растительных остатков в состав нефтематеринского органического вещества, но, судя по всему, их ненасыщенные предшественники служили основным источником для формирования каркасных адамантановых структур. Интенсивная биodeградация этих нефтяных систем, по-видимому, является основной причиной уникального (на 4–5 порядков выше, чем в «ординарных» нефтях) накопления адамантановых углеводородов, извлечение и применение которых в сфере новых технологий является задачей недалекого будущего.

Работа выполнена при реализации программ фундаментальных исследований СО РАН и поддержке фонда Сибирского отделения РАН в рамках интеграционного проекта № 18.

### ЛИТЕРАТУРА

- Багрий Е.И.** Адамантаны: получение, свойства, применение. М., Наука, 1989, 264 с.
- Геология** нефти и газа Западной Сибири / Под ред. А.Э. Конторовича, И.И. Нестерова, Ф.К. Салманова, В.С. Суркова, А.А. Трофимука, Ю.Г. Эрвю. М., Наука, 1975, 680 с.
- Гончаров И.В.** Геохимия нефтей Западной Сибири. М., Недра, 1987, 181 с.
- Гордадзе Г.Н.** Геохимия углеводородов каркасного строения // Нефтехимия, 2008, т. 48, № 4, с. 243–255.
- Каюкова Г.П., Пустильникова С.Д., Абрютина Н.Н., Головкина Л.С., Мехтиева В.Л., Петров Ал.А.** Структурно-измененные углеводороды типа гопана // Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 803–811.
- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П.** Биodeградация насыщенных циклических хемофоссилий // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (11–12), с. 1792–1800.
- Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж.М., Андрусевич В.Е., Демейсон Д.Дж., Стасова О.Ф., Хьюзинге Б.Дж.** Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 1991 (10), с. 3–34.
- Нестеров И.И., Каширцев В.А., Меленевский В.Н.** Адамантаны в нефтях сеноманских отложений Западной Сибири // Горные ведомости, 2011, № 5, с. 82–88.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.
- Семенов А.А., Карцев В.Г.** Основы химии природных соединений. Т. 1. М., МБФНП, 2009, 624 с.
- Соколова И.М., Берман С.С., Абрютина Н.Н., Петров Ал.А.** Природные концентраты би- и трициклических нафтеннов // Химия и технология топлив и масел, 1989, № 5, с. 7–8.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.** The biomarker guide. New York, Cambridge University Press, 2007, v. 1, 471 p.; v. 2, 684 p.
- Philp R.P.** Correlation of crude oils from the San Jorges Basin, Argentina // Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, v. 47, № 2, p. 267–275.
- Rullkotter J., Wendisch D.** Microbial alteration of 17 $\alpha$ (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, № 9, p. 1545–1553.
- Seifert W.K., Moldowan J.M.** The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 43, № 1, p. 111–126.
- Schleyer P. von R.** A simple preparation of adamantane // J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 12, p. 3292.

Поступила в редакцию  
12 февраля 2013 г.