

СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКИЛНАФТАЛИНОВ В НЕФТЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

А.К. Головки^{1,2}, А.Э. Конторович^{2,3}, Г.С. Певнева¹, Е.А. Фурсенко²

¹ Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, просп. Академический, 4, Россия

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

По составу био- и геомаркеров определен тип исходного органического вещества нефтей Западной Сибири, залегающих в меловых, юрских и палеозойских отложениях на глубинах от 1425 до 3950 м. Изучен индивидуальный и групповой состав алкилнафталинов этих нефтей. Рассчитаны геохимические параметры преобразованности по составу метил-, ди- и триметилнафталинов. Данные по индивидуальному составу алкилнафталинов в изученных нефтях обработаны по методу главных компонент факторного анализа. Матрица составлена из 44 нефтей и 22 характеристик (содержание индивидуальных алкилнафталинов). Молекулярно-массовые распределения алкилнафталинов нефтей разного генотипа явилось основанием для их разделения на семейства по схожести состава биаренов и степени преобразованности.

Алкилнафталины, состав, распределение, нефть, геохимические параметры, метод главных компонент.

COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF ALKYLNAPHTHALENES IN WEST SIBERIAN OILS

A.K. Golovko, A.E. Kontorovich, G.S. Pevneva, and E.A. Fursenko

The type of source organic matter of West Siberian oils localized at depths of 1425 to 3950 m in Cretaceous, Jurassic, and Paleozoic deposits is determined based on the composition of bio- and geomarkers. The individual and group compositions of alkylnaphthalenes of these oils are studied. The geochemical parameters of oil transformation are calculated from the composition of methyl-, dimethyl-, and trimethylnaphthalenes. Data on the individual composition of alkylnaphthalenes are processed by the method of principal components of factor analysis. The matrix is compiled of 44 oils and 22 characteristics (contents of individual alkylnaphthalenes). The molecular-mass distributions of alkylnaphthalenes in oils of different genesis served as a basis for the separation of the latter into families according to the compositional similarity of biarenes and the degree of transformation.

Alkylnaphthalenes, composition, distribution, oil, geochemical parameters, method of principal components

Ароматические углеводороды (УВ) играют значительную роль в формировании состава нафтидов, в связи с чем данные по их составу могут успешно дополнять данные о геохимической истории эволюции нафтидов. Их содержание колеблется в пределах 15—35 %, а в некоторых нефтях достигает 40 % и более. Ароматические УВ являются носителями признаков не только исходного органического вещества, но и главным образом процессов его преобразования. Вопросы их происхождения изучены недостаточно и ограничены вероятными схемами образования отдельных соединений. К потенциальным предшественникам биаренов относятся углеводороды терпеноидного ряда, циклические сесквитерпеноиды, каротиноиды [Тиссо, Вельте, 1981; Brassell, Eglinton, 1986; Puttman, Villar, 1987; Radke et al., 1990, 1994; Van Aarssen, de Leeuw, 1992; Van Aarssen et al., 1992]. Трансформация терпеноидов типа β-амирина, широко представленных в природе, включает реакции расщепления насыщенного кольца, ароматизацию и перегруппировку, которые приводят к образованию три- и тетраметилнафталинов [Тиссо, Вельте, 1981; Puttman, Villar, 1987; Hayatsu et al., 1987; Strachan et al., 1988; Volk et al., 2005]. В смолах высших растений, бриофитах, присутствуют соединения с кадаленовым углеродным скелетом, которые под воздействием катагенных факторов преобразуются в ди- и триметилнафталины [Van Aarssen, de Leeuw, 1992]. Пентаметилнафталины своим происхождением, так же как и их насыщенные бициклические аналоги — дриманы, обязаны микробиальным источникам (бактериям) [Alexander et al., 1984; Vastow et al., 1998]. Информации о связи структуры нефтяных аренов с конкретными биологическими молекулами недостаточно, что обуславливает актуальность исследования нефтяных ароматических углеводородов.

Ранее в работе [Головки и др., 2000] обобщены данные по составу алкилбензолов, а в настоящей работе представлены результаты изучения состава алкилнафталинов нефтей Западной Сибири с целью выявления особенностей их молекулярно-массового распределения в нефтях различного генотипа из отложений разного возраста.

На относительном изменении концентраций β - и α -изомеров алкилнафталинов основаны геохимические показатели, которые используются для получения информации о термической зрелости РОВ, углей и сырых нефтей [Radke et al., 1982, 1984, 1986; Alexander et al., 1984, 1985; Chaffee et al., 1984; Bastow et al., 1998; Golovko et al., 1999; Shimoyama et al., 2000; Volk et al., 2005; Armstroff et al., 2006; Greenwood et al., 2006; Stojanović et al., 2007; Perumal et al., 2008]. В работе [Radke et al., 1982] показано, что относительные количества диметилнафталиновых изомеров умеренно коррелируют с отражательной способностью витринита в области ниже 1.5 %. Диаграмма в координатах 1,2,5-/1,3,6-тмн и 1,2,7-/1,3,7-тмн использована авторами работ [Strachan et al., 1988; Radke et al., 1990] для классификации нефтей по типу ОВ и зрелости. Однако попытки использовать ароматические биомаркеры как специфические маркеры возраста не получили развития [Armstroff et al., 2006].

В настоящей работе изучен состав алкилнафталинов нефтей из меловых, юрских и палеозойских отложений Западно-Сибирской НГП, залегающих на глубинах от 1425 до 3950 м (рис. 1). Характеристики нефтей приведены в табл. 1. На основе данных по составу углеводородов-биомаркеров изученных нефтей определен тип исходного органического вещества, которое принимало участие в их формировании. В данной подборке представлены нефти континентального, морского и смешанного типов.

Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия в отбензиненных до 210 °С сырых нефтях определен групповой состав ароматических УВ (табл. 2). Содержание биаренов в нефтях колеблется от 1.2 до 11.5 %. Самая низкая концентрация биаренов отмечена в нефти из меловых отложений Заполярного месторождения, а самая высокая — в нефти из юрских отложений Конитлорского месторождения. Доля алкилированных структур в составе биаренов составляет от 30 до 50 %.

Исследования состава алкилнафталинов проведены на хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-QP5050 «Shimadzu» на капиллярной кварцевой колонке DB5-MS длиной 30 м \times 0.32 мм. Образцы анализировали в режиме программирования температуры с 80 до 290 °С со скоростью 2 °С/мин, конечная температура поддерживалась постоянной в течение 25 мин, газ-носитель — гелий. Проведена реконструкция масс-фрагментограмм по характеристичным ионам для алкилнафталинов — m/z 128, 142, 156, 170 (рис. 2). Идентификацию пиков на хроматограммах проводили путем сравнения времен удерживания индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

Нефти континентального типа по групповому составу алкилнафталинов различаются между собой. Так, в нефтях самбурской (K_{1b}), обеих северо-часельских (K_{1a} и K_{1br-a}), останинской (J_{2bt}), чкаловской (PZ) алкилнафталины по концентрациям образуют ряд ТМН > ДМН > МАН > Нф, а в мангазейской (J_{3o}), новопортовской (J_{2bt}), соболиной (J_{2bt}), малоключевской (J_{2bt}), западно-красноселькупской (J_{1p}) нефтях групповой состав алкилнафталинов имеет вид ДМН > ТМН > МАН > Нф.

В заполярной (K_{1h}), еньяхинской (K_{1h}), южно-хулымской (K_{1v}), тазовской (K_{1v}), холмистой (J_{3o}) нефтях, в формировании которых принимало участие смешанное исходное ОВ с преобладанием морского ОВ над континентальным, концентрационный ряд алкилнафталинов имеет вид ДМН > МАН > ТМН > Нф. Исключение составляет нефть Тазовского месторождения, в которой содержание ТМН превышает количество ДМН и МАН, а содержание Нф низкое и не превышает 0.5 %.

Нефти Верхтарского (J_{2bt} -PZ), Северо-Калинового (PZ), Урманского (PZ), Калинового (PZ), Южно-Урманского (PZ), Елей-Игайского (PZ) месторождений сформированы из смешанного ОВ, в котором содержание континентального ОВ выше, чем содержание морского ОВ. Это преимущественно нефти палеозойских и среднеюрских отложений Томской области. В этих нефтях концентрационный ряд алкилнафталинов имеет вид ТМН > ДМН > МАН > Нф. Исключение составляет северо-калиновая нефть, в которой содержание ДМН превышает количество ТМН, МАН и Нф.

В большинстве нефтей, сформированных исходным ОВ морского типа, среди алкилнафталинов ДМН преобладают над МАН, ТМН и Нф. В нефтях Пальяновского (K_{1a}), Суторминского (K_{1v}), Приразломного (K_{1v}), Верхнеколикьеганского (J_{3o}), Чкаловского (J_{3o}), Космического (J_{2bt}) месторождений алкилнафталины по концентрациям располагаются в ряд ДМН > ТМН > МАН > Нф. Среди морских нефтей также есть нефти, в которых концентрация ТМН превалирует над содержанием ДМН, МАН и Нф. Это нефти Шаимского (J_{3o}), Соболиного (J_{3o}) и Русско-Реченского (J_{3o}) месторождений. Групповой состав среднебалыкской (K_{1h}), западно-салымской (K_{1h}), советской (K_{1v}), стрежевой (J_{3o}) нефтей отличается от остальных морских нефтей тем, что в этих нефтях моноалкилнафталины преобладают над ДМН, ТМН и Нф.

Таким образом, для нефтей, сформированных с участием морского ОВ, характерно преобладание диметилнафталинов, а триметилнафталины в повышенных концентрациях содержатся в нефтях, сформированных с участием континентального ОВ.

Таблица 1. Геологическая характеристика и состав ароматических углеводородов

Шифр образцов	Месторождение	№ скв.	Глубина, м	Возраст	Свита	Пласт	Нефтегазоносная область	Геохимические параметры					Тип OB	
								Pr/Ph	сте-раны: C ₂₉ /C ₂₇	I _c 2·(C ₁₉ +C ₂₀) Σ(C ₂₃ -C ₂₆)	Ts/Tm	20S/20R (αα St29)		ββ 20R/ αα 20R (St29)
1	Пальновское	26	1425—1444	K _{1a}	Викуловская	ВК ₁	Красноленинская	1.13	0.83	0.39	1.08	1.14	1.54	М
2	Шаймское	68	1499—1503	J _{3o}	Вогулкинская	П	Приуральская	1.23	1.00	0.44	1.18	1.18	1.27	»
3	Северное	207	1898—1900	K _{1v}	Куломзинская	БВ ₇	Васюганская	1.33	0.91	0.41	0.61	1.24	1.74	»
4	Среднебальское	68	1993—2008	K _{1h}	Саголайская	АС ₄	Фроловская	0.84	0.86	0.25	0.89	1.12	1.30	»
5	Северо-Часельское	56	2045—2048	K _{1a}	Покурская	ПК ₁₉	Пур-Газовская	2.70	1.24	1.76	0.99	1.49	1.20	К
6	Советское	33	2161—2167	K _{1v}	Мегионская	БВ ₈	Среднеобская	1.24	0.94	0.41	0.55	1.26	1.93	М
7	Ватинское	129	2163—2172	»	»	БВ ₈	»	0.90	0.86	0.34	0.63	1.06	1.48	»
8	Варьганское	103	2231—2239	»	»	БВ ₁₀	Надым-Пурская	1.56	0.89	0.46	0.80	0.64	0.62	»
9	Западно-Сальмское	281	2293—2312	K _{1h}	Черкашинская	АС ₁₁	Фроловская	0.93	0.89	0.37	0.72	1.1	1.70	»
10	Северо-Часельское	52	2603—2609	K _{1b-a}	Ереямская	АТ ₇₋₈	Пур-Газовская	3.18	1.50	1.43	1.65	1.64	1.39	К
11	Суторминское	98	2700—2707	K _{1v}	Сортымская	БС ₁₁	Среднеобская	1.29	0.86	0.15	1.10	1.25	1.46	М
12	Заполярье	1	2784—2793	K _{1h}	Заполярная	БТ ₈	Пур-Газовская	3.01	1.00	1.23	1.51	0.93	1.24	СМ
13	Приразломное	214	2821—2836	K _{1v}	Ахская	БС ₅	Фроловская	0.85	1.09	0.41	1.67	1.3	1.72	М
14	Еньяхинское	470	2941—2950	K _{1h}	Тангаловская	БУ ₁₂	Надым-Пурская	2.19	0.85	0.97	3.78	1.03	1.62	СМ
15	Южно-Хульмское	70	3202—3209	K _{1v}	Фроловская	Ач	Фроловская	2.43	0.97	0.88	2.67	1.43	1.50	»
16	Тазовское	58	3500—3514	»	Мегионская	»	Пур-Газовская	1.87	1.00	1.49	2.61	0.88	0.82	»
17	Самбургское	253	3840—3856	K _{1b}	Сортымская	»	Надым-Пурская	2.29	1.29	0.81	1.65	1.3	1.40	К
18	Новоуртовское	131	2077—2083	J _{2bt}	Мальшевская	Ю ₂₋₃	Ямальская	2.64	1.82	2.82	0.86	0.89	1.10	»
19	Талинская	1900	2391—2397	»	Тюменская	Ю ₂	Красноленинская	1.05	0.86	0.33	0.80	1.27	1.92	М
20	Верхнеколикъетанское	75	2440—2444	J _{3o}	Васюганская	Ю ₁	Васюганская	2.09	0.86	0.75	1.17	1.2	1.67	»
21	Соболиное	172	2462—2469	J _{3o}	»	»	Пайдугинская	1.39	0.89	0.44	1.01	1.38	1.48	»
22	Стрежевое	11	2539—2559	»	»	»	Среднеобская	1.07	0.97	0.39	0.55	1.18	1.63	»
23	Чкаловское	2	2556—2590	»	»	»	Васюганская	1.41	1.00	0.59	0.78	1.05	1.43	»
24	Назымское	21	2580—2596	J _{3v}	Баженовская	Ю ₀	Фроловская	1.21	0.83	0.26	3.75	2.27	1.89	»
25	Соболиное	172	2710—2745	J _{2bt}	Тюменская	Ю ₆	Пайдугинская	5.26	2.94	5.41	0.95	1.72	1.40	К
26	Талинская	127	2722—2730	J _{1t}	Шеркалинская	Ю ₁₀₋₁₁	Красноленинская	1.19	0.97	0.46	1.13	1.48	1.68	М
27	Малоклочевское	90	2740—2747	J _{2bt}	Тюменская	Ю ₂	Среднеобская	6.84	4.62	8.29	0.13	0.78	0.83	К
28	Игольское	2	2760—2773	J _{3o}	Васюганская	Ю ₁	Каймысовская	1.44	1.03	0.45	0.73	1.29	1.81	М
29	Венгахинское	38	2807—2825	J _{3v}	Баженовская	Ю ₀	Надым-Пурская	1.48	0.81	0.45	1.10	1.43	2.00	»

30	Конитлорское	181	2860—2866	J ₃₀	Васюганская	Ю ₁	Среднеобская	1.34	1.10	0.25	0.49	0.51	0.45	»
31	Соровское	1	2890—2902	J _{3v}	Баженовская	Ю ₀	»	0.92	0.92	0.37	0.75	1.16	1.29	»
32	Холмистое (Равнинная)	650	3024—3028	J ₃₀	Верхневасюганская	Ю ₁	Васюганская	2.73	0.91	0.56	1.31	1.48	1.45	см
33	Русско-Реченское	709	3251—3256	»	Сиговская	СГ ₁	Пур-Тазовская	1.89	0.82	0.77	8.72	1.08	1.58	м
34	Космическое	44	3491—3499	J _{2bt}	Тюменская	Ю ₂	Надым-Пурская	1.44	0.75	0.65	2.30	1.66	1.52	»
35	Мангазейское	1	3512—3524	J ₃₀	Сиговская	СГ ₁	Пур-Тазовская	5.13	3.25	8.59	0.69	1.25	1.27	к
36	Западно-Красноселькупское	47	3734—3780	J _{1p}	Ягельная	ЮГ ₁₈₋₁₉	»	3.84	2.60	12.38	2.03	1.68	1.10	»
37	Верхтарское	3	2692—2704	J _{2bt} -PZ	Нижнепюмская + PZ	»	Васюганская	2.18	1.69	0.94	1.17	1.09	1.26	см
38	Останинское	438	2750—2755	J _{2bt}	Тюменская	Ю ₂	»	2.64	1.61	0.87	1.84	1.5	1.56	к
39	Чкаловское	1	2937—2950	PZ	—	ПЗур	»	4.82	5.55	15.40	3.30	1.45	1.63	»
40	Северо-Калиновое	25	3030—3044	»	—	»	»	1.21	1.70	0.41	0.74	0.94	1.59	см
41	Урманское	10	3075—3081	»	—	»	»	1.44	1.05	0.63	0.97	1.02	1.80	»
42	Калиновое	10	3120—3140	»	—	»	»	1.39	1.86	0.51	0.74	1.23	1.50	»
43	Южно-Урманское	1	3154—3206	»	—	»	»	1.56	1.88	0.62	2.67	1.4	1.77	»
44	Елей-Игайское	2	3850—3950	»	—	»	»	1.34	0.97	1.70	1.61	1.07	1.38	»

Примечание. Тип ОВ: м — морской, к — континентальный, см — смешанный.

Данные по индивидуальному составу алкилнафталинов в изученных нефтях были обработаны по методу главных компонент факторного анализа [Reimann et al., 2002]. Матрица составлена из 44 нефтей и 22 характеристик (содержание индивидуальных алкилнафталинов). Графический анализ результатов показал, что исследованные нефти разбиваются на несколько естественных семейств по типу молекулярно-массового распределения (ММР) и концентрации алкилнафталинов с суммарной дисперсией 71 % (рис. 3, а). Содержания изомеров алкилнафталинов, которые являются переменными, имеют разную нагрузку на главные компоненты (ГК) (см. рис. 3, б).

Объединение нефтей в первое семейство происходит за счет основного вклада 1,8-дмн, 2- и 1-этилнафталинов (см. рис. 3, б). Первое семейство образуют в основном нефти морского генезиса — пальяновская (K_{1a}), северная (K_{1v}), среднебалыкская (K_{1h}), советская (K_{1v}), чкаловская (J₃₀), конитлорская (J₃₀), а также одна нефть континентального (соболиная (J_{2bt})) и одна — смешанного (елей-игайская (PZ)) генезиса (см. табл. 1). Глубина залегания нефтей колеблется от 1425 до 3950 м. Типичное ММР алкилнафталинов нефтей, образующих эту группу, представлено на рис. 4, а. Несмотря на схожесть ММР алкилнафталинов, по групповому составу этих соединений нефти первого семейства различаются между собой. В большинстве нефтей суммарное содержание диметилнафталинов выше, чем содержание три- и моноалкилнафталинов (см. табл. 2).

В морских среднебалыкской (K_{1h}) и советской (K_{1v}) нефтях преобладают МАН, а в смешанной елей-игайской — ТМН. Среди *n*-алкилнафталинов α-замещенные изомеры преобладают над β-изомерами, о чем свидетельствуют низкие значения (< 1) индексов MNR (см. табл. 2). Значения диметил- (DNR2) и триметилнафталинового (TNR6) индексов указывают на преобладание наиболее термодинамически устойчивых β-изомеров. Коэффициент корреляции между глубиной залегания и значениями нафталиновых параметров зрелости колеблется в интервале 0.45—0.60.

На объединение нефтей во второе семейство в наибольшей степени оказали вклады 1-этил- и 2-пропилнафталины, 1,2-дмн (см. рис. 3, б). Это семейство, так же как и первое, представлено преимущественно нефтями морского генезиса — ва-

Таблица 2. Групповой состав ароматических УВ, алкилнафталинов и параметры зрелости по составу алкилнафталинов

Шифр образцов	Семейства	Месторождение	Содержание аренов, % мас.				Содержание алкилнафталинов, % отн.				Параметры зрелости		
			моно-	би-	три-	ПАУ	Нф	МАН	ДМН	ТМН	MNR	DNR2	TNR6
1	I	Пальняновское	6.0	3.9	1.6	6.1	0.2	28.6	36.8	34.4	0.6	1.0	1.3
2	IV	Шаимское	12.5	7.9	4.7	9.8	0.1	20.4	34.5	45.0	1.1	1.6	1.6
3	I	Северное	12.0	7.7	7.2	17.4	0.1	34.4	39.2	26.3	0.7	0.9	1.3
4	I	Среднебалыкское	11.2	7.4	4.9	19.2	0.1	36.6	32.7	30.6	0.9	1.4	1.1
5	IV	Северо-Часельское	10.5	2.9	2.2	3.3	0.1	21.4	34.3	44.3	0.6	2.8	3.0
6	I	Советское	9.6	5.9	4.9	19.8	3.8	37.7	37.1	21.4	0.7	1.2	1.6
7	II	Вагинское	11.7	11.4	4.6	15.2	0.3	34.5	39.7	25.5	0.8	0.9	2.6
8	II	Варьеганское	9.9	4.2	2.6	6.9	0.1	34.6	36.8	28.5	1.1	1.2	1.8
9	II	Западно-Салымское	12.6	9.7	5.8	21.2	1.4	42.7	39.3	16.6	0.9	1.1	1.6
10	IV	Северо-Часельское	8.1	3.9	1.6	3.4	0.1	25.7	35.7	38.4	1.3	1.4	1.4
11	III	Суторминское	13.8	3.6	1.8	14.8	0.2	24.0	40.4	35.4	0.9	0.9	1.4
12	II	Заполярье	2.9	1.2	0.5	1.5	0.7	37.4	38.1	23.8	1.3	1.4	1.2
13	III	Приразломное	12.4	6.5	6.6	9.2	0.3	25.7	42.9	31.1	0.9	1.1	1.6
14	II	Еньяхинское	5.4	2.1	1.7	3.9	1.9	37.9	39.0	21.2	0.9	2.0	1.4
15	III	Южно-Хулымское	9.2	4.3	2.2	6.4	1.8	29.6	39.8	28.8	1.4	1.9	1.8
16	IV	Тазовское	9.9	7.9	3.4	6.0	0.5	19.4	24.6	55.5	0.7	1.5	2.2
17	IV	Самбургское	7.9	4.1	1.7	4.2	0.5	23.4	33.3	42.7	1.0	1.9	1.9
18	III	Новопортовское	10.1	7.5	6.3	3.6	0.4	26.8	41.7	31.2	1.6	2.3	2.4
19	III	Талинское	10.8	6.3	3.6	9.1	1.4	32.0	38.0	28.6	1.1	1.0	1.7
20	III	Верхнеколикьеганское	11.3	3.7	1.3	7.7	0.7	29.5	37.5	32.3	1.2	1.1	1.8
21	IV	Соболиное	11.9	5.6	2.9	11.1	0.0	16.5	33.9	49.6	1.1	1.3	1.6
22	II	Стрежевое	12.7	9.3	5.0	16.9	0.7	43.1	36.0	20.3	0.9	1.1	1.0
23	I	Чкаловское	9.1	8.5	7.8	11.2	0.1	31.9	35.5	32.5	0.8	0.9	1.2
24	III	Назымское	11.1	5.8	2.9	7.8	1.0	31.3	41.3	26.4	1.0	1.2	3.2
25	I	Соболиное	10.9	5.7	2.4	15.0	0.1	25.9	44.9	29.1	0.8	0.8	1.2
26	II	Талинское	12.7	9.2	3.5	15.1	0.1	32.4	40.7	26.8	0.9	1.0	1.5
27	II	Малоключевское	5.9	3.4	1.4	3.8	0.6	28.5	40.7	30.1	0.7	1.1	1.0
28	II	Игольское	11.4	10.4	8.0	13.8	0.6	34.8	35.7	28.9	1.3	3.0	1.7
29	III	Вэнгяхинское	12.6	7.6	3.9	9.9	1.0	30.6	38.9	29.4	0.7	1.3	1.6
30	I	Конитлорское	15.3	11.5	9.7	20.9	0.3	32.5	37.6	29.5	0.9	1.1	1.1
31	III	Соровское	7.8	4.2	4.0	12.2	0.7	30.4	42.2	26.7	1.0	1.4	3.9
32	III	Холмистое	10.0	5.3	1.8	4.1	0.6	32.1	41.7	25.5	1.4	2.1	2.6
33	IV	Русско-Реченское	7.7	2.5	1.6	15.6	0.1	19.3	26.9	53.7	1.0	2.0	2.0
34	III	Космическое	9.2	4.0	2.9	9.7	0.2	25.5	45.5	28.9	0.9	1.3	2.5
35	III	Мангазейское	9.1	4.2	2.1	6.5	0.2	25.1	39.6	35.1	1.3	1.7	1.3
36	III	Западно-Красноселькупское	6.5	5.2	2.6	5.0	0.3	23.6	44.6	31.5	1.3	1.9	1.6
37	IV	Верхтарское	11.4	4.3	3.3	7.8	0.1	16.3	36.2	47.3	0.4	1.5	1.9
38	IV	Останинское	—	—	—	—	0.0	20.6	30.2	49.2	0.7	1.4	1.8
39	IV	Чкаловское	8.0	2.5	1.8	4.5	0.3	17.6	31.3	50.8	1.1	2.0	1.8
40	III	Северо-Калиновое	—	—	—	—	0.8	22.2	43.7	33.3	1.1	2.8	1.7
41	IV	Урманское	—	—	—	—	0.0	16.6	24.3	59.1	1.1	0.8	1.4
42	III	Калиновое	—	—	—	—	0.1	23.7	26.1	50.2	0.4	1.1	1.8
43	III	Южно-Урманское	9.0	4.6	1.4	6.1	0.5	26.0	36.5	37.0	1.3	2.3	1.5
44	I	Елей-Игайское	12.6	5.8	3.3	4.0	0.4	29.8	33.3	36.8	0.9	1.2	1.5

Примечание. ПАУ — полиарены; Нф — нафталин; МАН — моноалкилнафталины, ДМН — диметилнафталины, ТМН — триметилнафталины; MNR = 2-(β)-метил-/1-(α)-метилнафталин; DNR2 = [2,6-(β,β)-+2,7-(β,β)-дмн]/1,5-(α,α)-дмн; TNR6 = [1,3,7-(α,β,β)-+1,3,6-(α,β,β)-тмн]/[1,2,5-(α,β,α)-+1,2,7-(α,β,β)-тмн].

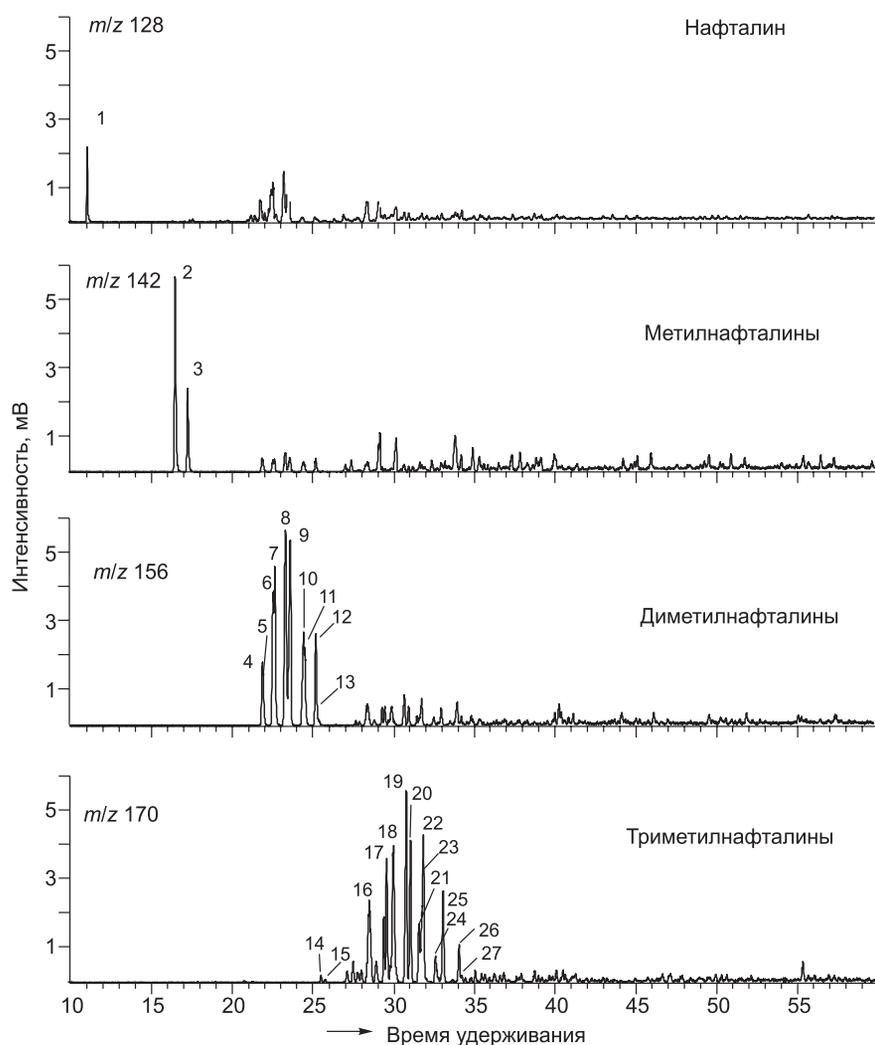


Рис. 2. Масс-фрагментограммы алкилнафталинов.

1 — нафталин (Нф), 2 — 2-метилнф, 3 — 1-метилнф, 4 — 2-этилнф, 5 — 1-этилнф, 6 — 2,6-диметилнафталин (ДМН), 7 — 2,7-дмн, 8 — 1,3-дмн, 9 — 1,6-дмн, 10 — 2,3-дмн, 11 — 1,5-дмн, 12 — 1,2-дмн, 13 — 1,8-дмн, 14 — 2-пропилнф, 15 — 1-пропилнф, 16 — 9,10-дигидроантрацен, 17 — 1,3,7-триметилнафталин (ТМН), 18 — 1,3,6-тмн, 19 — 1,4,6+1,3,5-тмн, 20 — 2,3,6-тмн, 21 — 1,2,7-тмн, 22 — 1,6,7-тмн, 23 — 1,2,6-тмн, 24 — 1,2,4-тмн, 25 — 1,2,5-тмн, 26 — 2-бутилнф, 27 — 1-бутилнф.

тинской (K_{1v}), варьеганской (K_{1v}), западно-салымской (K_{1h}), стрежевой (J_{30}), талинской (J_{11}), игольской (J_{30}), а также одной нефтью континентального типа ОВ (малоключевская (J_{2bt})) и двумя — смешанного (заполярная (K_{1h}), еньяхинская (K_{1h})), которые залегают на глубинах от 2163 до 2950 м (см. табл. 1). Для алкилнафталинов нефтей второй группы характерно высокое содержание метилизомеров, которое сопоставимо с содержанием 1,3- и 1,6-дмн, являющихся доминирующими компонентами среди всех алкилнафталинов (см. рис. 4, а).

Среди алкилнафталинов нефтей этого семейства, так же как и в нефтях первого, содержание ДМН превалирует над содержанием МАН и ТМН. Значения геохимических параметров по составу алкилнафталинов этих нефтей выше, чем в нефтях I семейства, и свидетельствуют об их более высокой степени преобразованности (см. табл. 2).

Формирование третьего семейства нефтей обусловлено за счет значительного вклада 2- и 1-метилнафталинов и 2,6- и 2,7-дмн (см. рис. 3, б). Это семейство образуют морские нефти Суторминского (K_{1v}), Приразломного (K_{1v}), Талинского (J_{2bt}), Верхнеколикъеганского (J_{30}), Назымского (J_{3v}), Вэнгайхинского (J_{3v}), Соровского (J_{3v}), Космического (J_{2bt}) месторождений; континентальные нефти Новопортовского (J_{2bt}), Мангазейского (J_{30}) и Западно-Красноселькупского (J_{1p}) месторождений и смешанные нефти Северо-Калинового (PZ), Южно-Урманского (PZ), Калинового (PZ), Южно-Хулымского (K_{1v}), Холмистого (J_{30}) месторождений (см. табл. 1). Их глубина залегания колеблется от 2077 до 3780 м. В от-

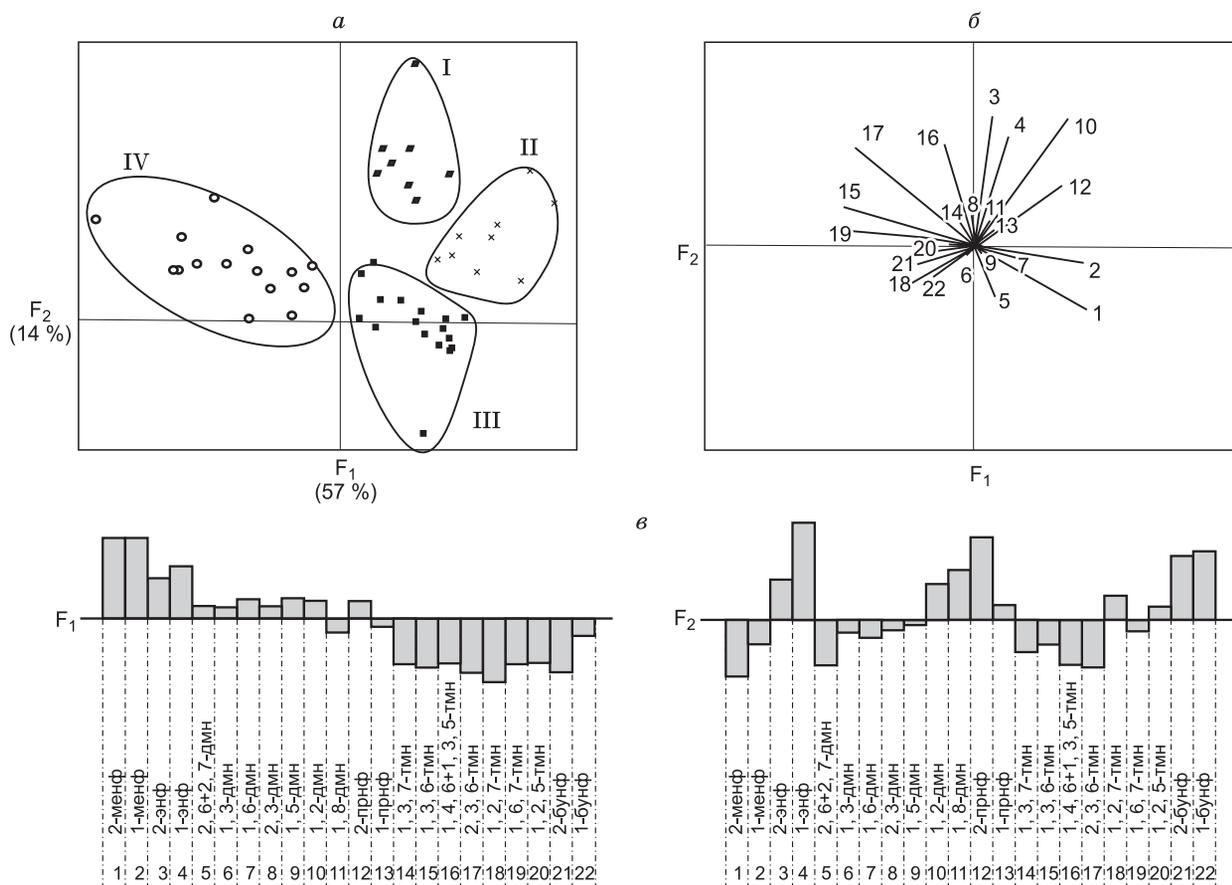


Рис. 3. Распределение нефтей в плоскости ГК по составу алкилнафталинов (а), вклад характеристик в объединение нефтей в семейства (б), нагрузки характеристик на главные компоненты (в).

F_1 , F_2 — главные компоненты; I, II, III, IV — семейства, в которые объединены изученные нефти; 1—22 — номера характеристик.

личие от нефтей I и II семейств среди алкилнафталинов третьего семейства в более высоких концентрациях содержатся 2-метил-, 2- и 1-этилнафталины (см. рис. 4, б). В большинстве нефтей этого семейства ДМН доминируют над содержанием триметил- и моноалкилнафталинов, значения геохимических индексов свидетельствуют о более высокой степени их преобразованности по сравнению с нефтями первых двух семейств (см. табл. 2).

В формировании четвертого семейства нефтей существенную роль играет концентрация в них 1,3,6-, 1,3,7-, 2,3,6- и 1,6,7-тмн (см. рис. 3, б и 4, б). Четвертое семейство образуют континентальные нефти: северо-часельская (K_{1a} , K_{1br-a}), самбурская (K_{1b}), останинская (J_{2bt}), чкаловская (PZ); морские: шаймская (J_{30}), русско-реченская (J_{30}), соболиная (J_{30}) и смешанные: тазовская (K_{1v}), верхтарская (J_{2bt} — PZ), урманская (PZ) (см. табл. 1), залегающие на глубинах от 1499 до 3856 м. Следует отметить, что алкилнафталины этих нефтей отличаются от нефтей остальных семейств высокими концентрациями триметилнафталинов, которые преобладают над содержанием ДМН, МАН и Нф. В нефтях IV семейства наблюдаются наиболее высокие значения всех геохимических индексов, кроме индекса MNR, которое < 1 , т.е. среди метилнафталинов преобладают α -изомер. Нефти этого семейства следует считать наиболее высокопреобразованными по сравнению с нефтями остальных семейств (см. табл. 2).

Наблюдаемые различия в составе алкилнафталинов нефтей различного генезиса и разных возрастных отложений обусловлены не только составом исходного органического вещества, молекулы которых дают весь набор изомеров алкилнафталинов в концентрациях, напрямую связанных с количеством структур исходных биомолекул, но и условиями осадконакопления и влиянием катагенных факторов. Под влиянием катагенных факторов происходят вторичные превращения алкилнафталинов в более термодинамически устойчивые молекулы с заместителями в β -положениях, что характеризует увеличение степени преобразованности нефтей.

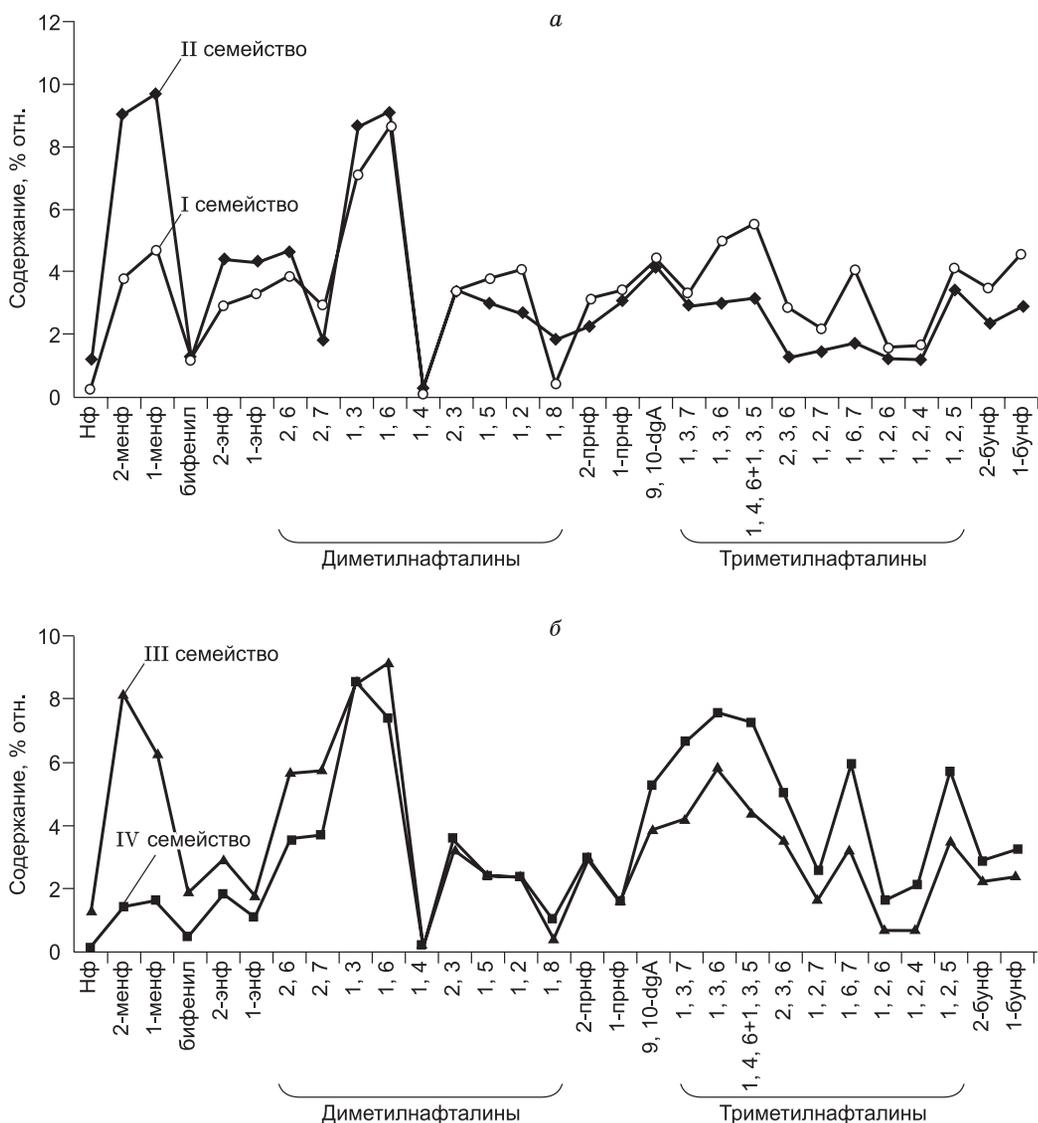


Рис. 4. ММР алкилнафталинов в нефтях семейств:

а — I и II, *б* — III и IV.

Таким образом, из представленных результатов видно, что состав алкилбиаренов может успешно дополнять данные о геохимической эволюции нафтидов, полученные на основании изучения насыщенных углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

Головко А.К., Коржов Ю.В. Исследование состава нефтяных биаренов. Томск, 1989, 26 с. Деп. в ВИНТИ 26.10.89, № 6542-B89.

Головко А.К., Конторович Э.А., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия, 2000, № 3, с. 282—293.

Тиссо В., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.

Alexander R., Kagi R.I., Sheppard P.N. 1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity // Nature, 1984, v. 308, p. 442—443.

Alexander R., Kagi R.I., Rowlandt S.J., Sheppard P.N., Chirila T.V. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, p. 385—395.

Armstroff A., Wilkes H., Schwarzbauer J., Littke R., Horsfield B. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2006, v. 240, p. 253—274.

Bastow T.P., Alexander R., Sosrowidjojo I.B., Kagi R.I. Pentamethylnaphthalenes and related compounds in sedimentary organic matter // *Org. Geochem.*, 1998, № 9/10, p. 585—595.

Brassell S.C., Eglinton G. Molecular geochemical indicators in sediments / Ed. M. Sohn. *Marine organic geochemistry* // Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. 1986, p. 10—32.

Chaffee A.L., Strachan M.G., Johns R.B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 2037—2043.

Golovko J.A., Pevneva G.S., Golovko A.K., Jovančičević Br. Correlation of geochemical parameters with composition of arenes and saturated hydrocarbons // *Progress in Mining and Oilfield Chem.*, 1999, v. 1, p. 183—190.

Greenwood P.F., Leenheer J.A., McIntyre C., Berwick L., Franzmann P.D. Bacterial biomarkers thermally released from dissolved organic matter // *Org. Geochem.*, 2006, v. 37, p. 597—609.

Hayatsu R., Botto R.E., Scott R.G., McBeth R.L., Winans R.E. Thermal catalytic transformation of pentacyclic triterpenoids: alteration of geochemical fossils during coalification // *Org. Geochem.*, 1987, v. 11, p. 245—250.

Perumal S., Gour C.D., Ram R. S. Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India // *Org. Geochem.*, 2008, v. 39, p. 1620—1630.

Puttman W., Villar H. Occurrence and geochemical significance of 1, 2, 5, 6-tetramethylnaphthalene // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, № 11, p. 3023—3031.

Radke M., Leythaeuses D., Teichmuller M. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins // *Org. Geochem.*, 1984, v. 6, p. 423—430.

Radke M., Welte D., Willisch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type // *Org. Geochem.*, 1986, v. 10, № 1—3, p. 51—63.

Radke M., Garrigues P., Willsch H. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Hadil field, Indonesia // *Org. Geochem.*, 1990, v. 15, № 1, p. 17—34.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, v. 46, № 1, p. 1—10.

Radke M., Rulkotter J., Vriend S.P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: source and maturation effects // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 3675—3689.

Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities // *Appl. Geochem.*, 2002, v. 17, № 3, p. 185—206.

Shimoyama A., Hagiwara M., Nomoto S. Naphthalenes in Neogene sediments of Shinjo basin, Japan // *Geochem. J.*, 2000, v. 34, p. 333—340.

Stojanović K., Jovančičević Br., Vitorović Dr., Pevneva G.S., Golovko Ju.A., Golovko A.K. New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia) // *Геохимия*, 2007, т. 45, № 8, с. 781—797.

Strachan M.G., Alexander R., Kagi R.I. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52, № 5, p. 1255—1264.

Van Aarssen B.G., de Leeuw J.W. High-molecular-mass substances in resinites as possible precursors of specific hydrocarbons in fossil fuels // *Org. Geochem.*, 1992, v. 19, № 4—6, p. 315—326.

Van Aarssen B.G., Quanxing Z., de Leeuw J.W. An unusual distribution of bicadinanes, tricadinanes and oligocadinanes in sediments from the Yacheng gasfield, China // *Org. Geochem.*, 1992, v. 18, № 6, p. 805—862.

Volk H., George S.C., Middleton H., Schofield S. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland — evidence for previously unrecognised petroleum source rocks // *Org. Geochem.*, 2005, v. 36, p. 29—51.

*Поступила в редакцию
26 ноября 2013 г.*