

ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ СРЕДНЕДЕВОНСКО-НИЖНЕФРАНСКОГО ТЕРРИГЕННОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО КОМПЛЕКСА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАСЕЙНА

© 2022 г. Д. А. Бушнев^{а, *}, Н. С. Бурдельная^а, А. А. Деревесникова^а, Л. В. Огданец^{б, **}

^аИнститут геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^бФилиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, ул. Севастопольская, 1-а, Ухта, 169300 Россия

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

**e-mail: logdanets@sng.vniigaz.gazprom.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Изучен состав углеводородов-биомаркеров, изотопный состав углерода фракций ряда нефтей среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса Тимано-Печорского бассейна. Особенностью изученных нефтей является высокое содержание парафиновых углеводородов. Образование нефтей комплекса связано с катагенезом терригенного органического вещества вмещающих отложений. В составе углеводородов-биомаркеров изученных нефтей фиксируются признаки, указывающие на смешение существенно парафинистой основы нефтей комплекса с нефтями из других нефтегазоносных комплексов, а именно — доманиково-турнейского и нижнепалеозойского карбонатного.

Ключевые слова: Тимано-Печорский бассейн, среднедевонско-нижнефранский нефтегазоносный терригенный комплекс, парафинистые нефти, углеводороды-биомаркеры, изотопный состав углерода

DOI: 10.31857/S0016752522030025

ВВЕДЕНИЕ

В разрезе Тимано-Печорского осадочного бассейна (ТПБ) выделяется 6 нефтегазоносных комплексов (НГК), в том числе среднедевонско-нижнефранский терригенный комплекс (D_2 – D_3^{f1}) (Баженова и др., 2008). Территориально продуктивность этого комплекса связана с Ухта-Ижемским валом, Ижма-Печорской впадиной и южной частью Печоро-Колвинского авлакогена. Особенностью состава залегающих в среднедевонско-нижнефранских отложениях нефтей является высокое содержание твердых парафинов, которое превышает 10%, низкое содержание смолисто-асфальтеновой фракции и серы — менее 1% (Склярора, 2007; Анищенко и др., 2014). Согласно Л.А. Анищенко (Анищенко и др., 2014) механизм формирования данных скоплений нефти связан с дифференциацией высокопарафинистых нефтей и тяжелых конденсатов вследствие разрушения углеводородных систем на последних этапах нефтеобразования. Применительно к южной части Печоро-Кожвинского мегабала предложена модель миграции и фазовой дифференциации углеводородов (УВ) высокопарафинистых нефтей (Данилов, Кочкина, 2016; Данилов и др., 2016).

Низкая изученность генезиса парафинистых нефтей (ПН) ТПБ приводит к необходимости детального анализа их состава для реконструкций условий формирования залежей. Считается, что источником исходного органического вещества (ОВ) высокопарафинистых нефтей является высшая растительность или пресноводные водоросли. Статистический анализ распределения ПН Мира показал их распространенность от девона до палеогена, а приурочены они к формациям, образованным в пресноводных (континентальных) или прибрежно-морских обстановках (Hedberg, 1968).

Обычно к ПН относятся малоподвижные при пониженной температуре нефти с повышенным содержанием высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Говоря о твердых парафинах, подразумевают *n*-алканы с числом атомов углерода от 16 до 35 включительно, предельные УВ, начиная с 36 и более атомов углерода, относятся к церезинам. Чувствительность парафинов к изменению температур является одним из основных факторов, вызывающих осложнения при добыче нефти. Образование устойчивых, трудноразрушаемых твердых фракций парафина негативно отражается на качестве подготовки товарной нефти и степени очистки сточных вод, закачиваемых в пласт

(Ященко, 2014). При изменении термобарических условий извлекаемые из пласта растворенные парафины нефти быстро переходят в твердое состояние, оседая на стенках труб. Особую актуальность этот вопрос приобретает при разработке месторождений в арктической зоне, т.е. в условиях вечной мерзлоты (Ivanova et al., 2020).

Целью работы является анализ особенностей состава углеводородов-биомаркеров и изотопного состава углерода фракций ПН среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса ТПБ для выяснения генетических особенностей данных нефтей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны нефти из среднедевонских отложений Югидского и Кыртаельского месторождений (Печоро-Кожвинский мегавал), Харьягинского месторождения (Колвинский мегавал). По данным С.А. Данилевского и др. (Данилевский и др., 2003) данные нефти являются легкими (плотность 0.801–0.830 г/см³) и высокопарафинистыми. Нефти характеризуются аномально высоким содержанием твердых парафинов (до 27%), содержание серы не превышает 0.35%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деасфальтенизация нефтей проводилась путем осаждения навески нефти 40-кратным объемом *n*-гексана. Мальтеновую фракцию (фракция F1), полученную после фильтрации, разделяли на колонке, заполненной оксидом алюминия (Sigma-Aldrich), предварительно активированным в течение 2.5 ч при температуре 150°C. Аполярную фракцию (масла, фракция F2), включающую все насыщенные и ароматические УВ, получали при элюировании 20% раствором дихлорметана в *n*-гексане. Полярную фракцию (смолы, фракция F3) получали при элюировании смесью бензол–этанол в соотношении 1 : 1. Разделение F2 на насыщенные (фракция F4) и ароматические (фракция F5) УВ проводили на колонке с силикагелем, импрегнированным 10% нитратом серебра, предварительно активированным при 150°C в течение 2.5 ч. Насыщенную фракцию получали при элюировании *n*-гексаном, ароматическую – при элюировании бензолом. Фракцию F4 анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), фракцию F5 – методом ХМС.

Вследствие низкого содержания в составе фракции F4 полициклических УВ последние были сконцентрированы путем удаления *n*-алканов карбамидом (Бушнев, Бурдельная, 2015). Спиртовой супернатант, содержащий *изо*-алканы и полициклические УВ, высушивался, рекстрагировался *n*-гексаном и анализировался методом ХМС.

Газохроматографический анализ выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка SPB-1, 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура колонки программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора и детектора 300°C.

Хромато-масс-спектрометрия выполнялась на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, интерфейса 250°C, ионного источника 200°C.

Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) фракций нефтей производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15‰. Оператор – И.В. Смолева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Групповой состав нефтей

Анализ группового состава нефтей Печоро-Кожвинского мегавала (Югидское и Кыртаельское месторождения) показал низкое содержание асфальтенов (до 2%), смол (2.6–8.1%) и высокое содержание масел (77.6–86.0%), исключение составляет Кыртаельское месторождение, проба 3, где содержание масел среди изученной выборки минимально (табл. 1). Нефть Харьягинского месторождения отличается повышенным содержанием асфальтенов (11%), меньшим содержанием масел (61.3%), содержание смолистых компонентов в данной нефти составляет 5.7% (табл. 1). Процентное содержание насыщенной фракции в исследуемых нефтях лежит в диапазоне 43.7–72.1%, ароматической фракции 8.5–19.0%.

*Распределение *n*- и *изо*-алканов*

Данные по распределению нормальных и изопреноидных алканов часто применяются для корреляции нефтей между собой для выяснения принадлежности нефтей к той или иной генетической группе. В нефтях Кыртаельского и Югидского месторождений преобладают *n*-алканы от C₁₃₊, максимум распределения *n*-алканов для них находится в молекулярной области *n*-C_{13–19}, без заметного преобладания нечетных УВ (рис. 1). В нефти Харьягинского месторождения наблюдается не большое доминирование *n*-C₁₇ и *n*-C₁₉, значение коэффициента нечетности $K_{нч}C_{17} = 2C_{17}/(C_{16} + C_{18})$ здесь соответствует 1.37, тогда как для нефтей Печоро-Кожвинского мегавала оно находится в пределах единицы (табл. 1). Подобное распределение *n*-алканов с характерным доминированием УВ состава C₁₇ и C₁₉ над соседними четными го-

Таблица 1. Групповой состав и геохимические показатели нефтей отложений среднего девона ТПБ, данные ГХ и ХМС

Показатель	Югидское, проба 1 (D _{2ps})	Югидское, проба 2 (D _{2ef2} -D _{2st})	Кыртаельское, проба 1 (D _{2st})	Кыртаельское, проба 2 (D _{2st})	Кыртаельское, проба 3 (D _{2st})	Харьягинское, проба 1 (D _{2st})
<i>Групповой состав нефтей</i>						
Асфальтены, %	0.1	0.2	2.1	1.8	1.5	11.5
Масла, фракция F2, %	86.0	77.6	85.9	80.4	57.0	61.3
Смолы, фракция F3, %	2.6	3.6	8.1	7.6	3.0	5.7
Насыщенная фракция, F4, %	72.1	56.1	71.2	54.5	43.7	49.9
Ароматическая фракция, F5, %	15.6	17.8	19.0	16.2	8.5	11.8
<i>н-и изо-алканы</i>						
<i>Pr/Ph</i>	1.53	1.45	1.30	1.31	1.75	0.92
<i>(Pr + Ph)/(C₁₇ + C₁₈)</i>	0.16	0.22	0.20	0.20	0.02	0.07
<i>Pr/C₁₇</i>	0.18	0.25	0.22	0.21	0.03	0.06
<i>Ph/C₁₈</i>	0.13	0.19	0.19	0.19	0.02	0.08
<i>K_{нч}C₁₇</i>	1.06	1.07	1.10	1.09	1.09	1.37
<i>K_{нч}C₂₉</i>	1.08	1.07	1.08	1.08	1.07	1.09
<i>CPI</i>	1.07	1.07	1.07	1.05	1.07	1.06
<i>Полициклические биомаркеры (стераны и терпаны)</i>						
$\alpha\beta\beta$ стераны C ₂₇ : C ₂₈ : C ₂₉	29 : 23 : 48	32 : 20 : 48	32 : 18 : 50	31 : 19 : 50	23 : 28 : 49	24 : 28 : 48
$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C ₂₉	0.64	0.59	0.54	0.58	0.55	0.57
$\alpha\alpha\alpha$ C ₂₉ 20S/(20S+R)	0.57	0.42	0.52	0.53	0.47	0.41
<i>Ts/Tm</i>	1.48	1.69	0.72	0.70	0.88	0.98
22S/(22S + 22R) C ₃₁ гопан	—	0.54	0.55	0.56	0.60	0.59
C ₃₀ $\beta\alpha/(\beta\alpha + \alpha\beta)$, %	0.08	0.08	0.08	0.08	0.05	0.10
Стераны/гопаны	0.99	0.47	0.23	0.23	0.05	0.20
C ₂₉ /C ₃₀ гопан	0.60	0.64	0.70	0.68	0.64	0.66
Три-/пентацикланы	1.21	0.47	0.18	0.18	0.13	0.13
<i>Показатели по ароматическим соединениям</i>						
<i>MPI-1</i>	1.13	0.94	0.92	0.89	0.61	0.60
4-MDBT/1-MDBT	6.58	5.17	5.45	5.18	4.34	4.58
*Ro	1.05	0.93	0.92	0.90	0.74	0.73
** <i>T_{max}</i>	456	449	450	449	445	446

Примечания. *Pr* – пристан; *Ph* – фитан; $K_{нч}C_{17} = 2C_{17}/(C_{16} + C_{18})$; $K_{нч}C_{29} = 2C_{29}/(C_{28} + C_{30})$; $CPI = 0.5[(\Sigma C_{25, 27, 29, 31})/(\Sigma C_{24, 26, 28, 30}) + (\Sigma C_{25, 27, 29, 31})/(\Sigma C_{26, 28, 30, 32})]$; *Ts* – 18 α (H)-22,29,30-триснорметилгопан; *Tm* – 17 α (H)-22,29,30-триснорметилгопан; $MPI-1 = 1.5[(2-MP) + (3-MP)]/[P + (1-MP) + (9-MP)]$; * – Ro = 0.60(MPI-1) + 0.37 (Radke et al., 1982); ** – $T_{max} = 5(4-MDBT/1-MDBT) + 423$ (Бушнев, 1999).

мологами было установлено для нефтей из силурийских, нижнедевонских и нижнекаменноугольных резервуаров северной части ТПБ, указывая на связь с ОВ, образованного остатками микроводоросли *G. prisca* (Бушнев и др., 2018).

Значения коэффициента нечетности *n*-алканов или CPI (Carbon Preferences Index) для области высокомолекулярных *n*-алканов одинаковы для всех образцов и незначительно превышают единицу, что в свою очередь может указывать на значительную катагенетическую преобразованность нефтематеринского ОВ (Тиссо, Вельте, 1981). Особенностью всех нефтей является низ-

кое содержание ациклических изопренанов. Значения отношения *Pr/Ph* немного выше единицы в нефтях Югидского и Кыртаельского месторождений, в нефти Харьягинского месторождения отношение *Pr/Ph* меньше 1. Величина отношения *Pr/Ph* указывает на слабосостоятельные условия накопления ОВ исходных нефтематеринских пород (Тиссо, Вельте, 1981; Peters et al., 2005). Для пробы 3 Кыртаельского месторождения характерно крайне низкое содержание ациклических изопреноидных УВ, что подтверждается низкими значениями отношений *Pr/n-C₁₇*, *Ph/n-C₁₈* и *Pr + Ph/n-C₁₇ + n-C₁₈* (табл. 1).

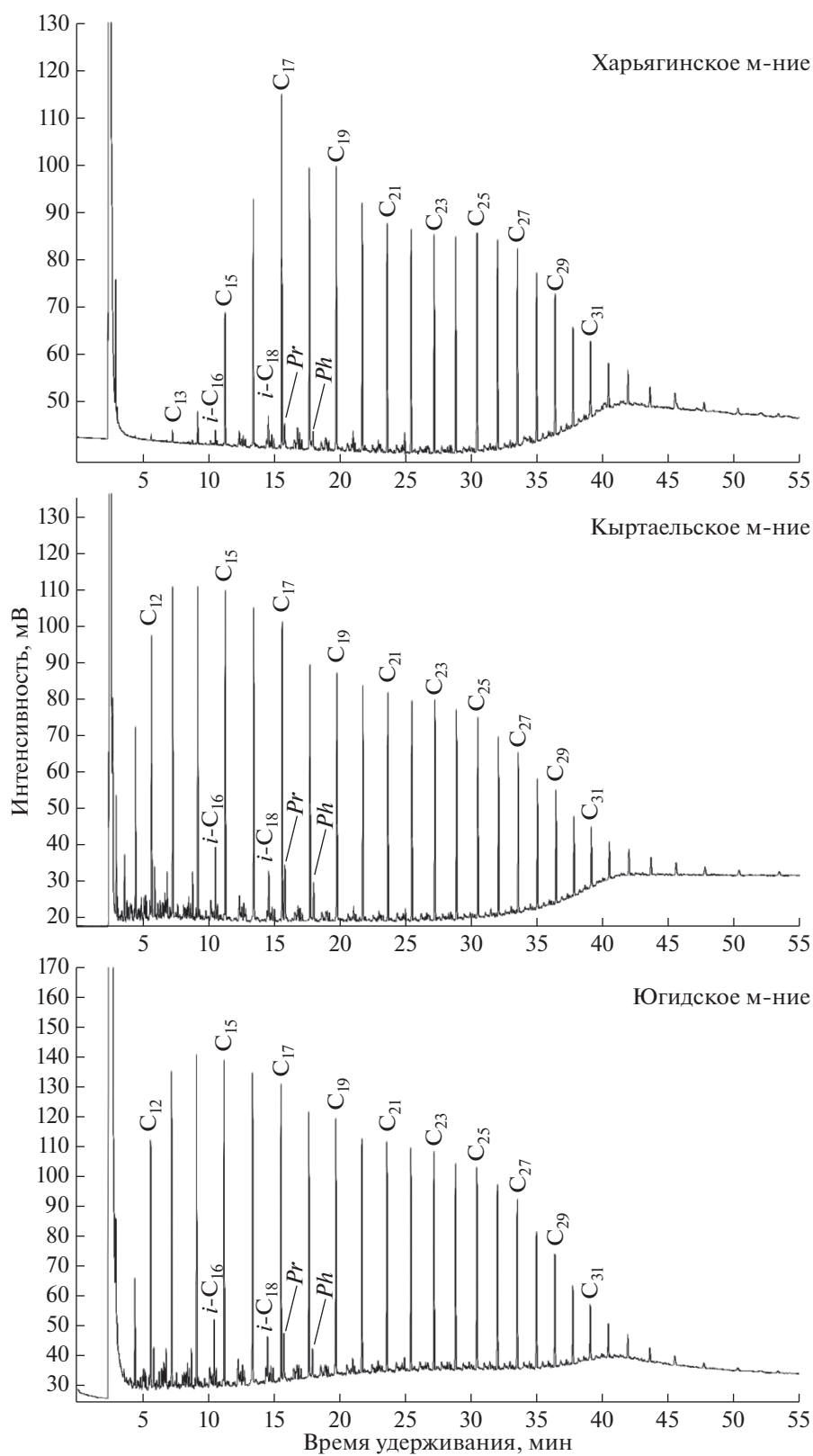


Рис. 1. Распределение *n*- и *изо*-алканов насыщенной фракции нефтей. С (число) – *n*-алканы, *Pr* – пристан, *Ph* – фистан, *i*-С (число) – *изо*-алканы.

Распределение полициклических биомаркеров

Отличительной особенностью нефтей исследуемого НГК является крайне низкое содержание полициклических УВ. Из-за этого была проведена процедура удаления *n*-алканов клатратообразованием с карбамидом из фракции насыщенных УВ (Бушнев, Бурдельная, 2015). Эта особенность пробоподготовки позволила убрать зашкаливающие пики *n*-алканов и существенно улучшить качество масс-хроматограмм.

Распределение регулярных стеранов состава C_{27} – C_{29} является важным и широко используемым маркером состава исходного ОВ (Peters et al., 2005; Смирнов, Полудеткина, 2018; Каширцев и др., 2013). Распределение стерановых УВ изучено в широком спектре нефтей ТПБ: в верхнедевонском комплексе (Бушнев и др., 2017), в нефтях нижнего палеозоя, вероятно, генетически связанных со среднеордовикским органическим веществом, образованным водорослью *G. prisca* (Бушнев и др., 2018), в нефтях широкого стратиграфического диапазона Лабаганского месторождения (Валяева, Бушнев, 2020).

Среди $\alpha\beta\beta$ стеранов состава C_{27} – C_{29} в изучаемых нефтях преобладает этилхолестан (табл. 1). Для нефти Харьягинского месторождения и пробы 3 Кыртаельского месторождения содержание C_{28} выше, чем C_{27} . В остальных нефтях Кыртаельского месторождения распределение $\alpha\beta\beta$ стеранов неотличимо от “стандартного” в изученных ранее нефтях, генетически связанных с ОВ доманиковых отложений (Бушнев и др., 2017). Для нефтей Югидского месторождения наблюдается близкое к Кыртаельскому распределение стеранов C_{27} – C_{29} , но здесь на несколько процентов выше содержание метилхолестана, что не характерно для доманиковых нефтей верхнего девона (рис. 2а). Если рассматривать распределение стеранов в представленных нефтях “независимо”, можно было бы предположить, что в исходном ОВ высока доля гумусового ОВ и присутствует некоторая доля морского планктона. ТПБ насыщен нефтью с “доманиковой меткой”, а концентрации биомаркеров в доманиковой нефти обычно высокие. Можно предположить, что в данном случае мы фиксируем перетоки УВ флюидов, насыщенных биомаркерами доманика в среднедевонские резервуары, при этом доля таких флюидов может быть не очень высокой — порядка первых процентов.

Одним из важных показателей термической зрелости ОВ является соотношение $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов, т.е. геостерана к сумме гео- и биостерана (Peters et al., 2005). Значения данного соотношения соответствуют равновесной величине 0.54–0.64 (табл. 1), что отвечает главной фазе нефтеобразования (ГФН) (R_o примерно 0.7–0.8%, (Peters et al., 2005)). Значение отношения

$\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S + 20R)$ минимально для нефти Харьягинского месторождения (табл. 1). Отношение стераны/гопаны варьирует от 0.20 до 0.99, что свидетельствует об умеренной бактериальной переработке исходного ОВ в осадке. В пробе 3 Кыртаельского месторождения значение данного соотношения составляет 0.05.

Характер распределения гопанов (рис. 2б) является обычным для зрелого ОВ и нефтей (Бушнев, 2002; Баженова и др., 2008; Бушнев, Бурдельная, 2009, 2013, 2015). Отношение адиантан/гопан (C_{29}/C_{30}) изменяется от 0.60 до 0.70 (табл. 1). Особенностью распределения терпанов исследуемых нефтей является высокое содержание хейлтанов, по сравнению с пентациклическими гопанами. Наибольшие концентрации трицикланов отмечаются в нефти Югидского месторождения (рис. 2б).

Значения Ts/Tm , отвечающие за зрелость ОВ, колеблются от 0.70 до 1.69. Более высокие значения данного показателя зафиксированы для нефтей Югидского месторождения и соответствуют границе грааций $МК_2/МК_3$. Низкие значения моретанового индекса $C_{30} \beta\alpha/(\beta\alpha + \alpha\beta)$ моретана подтверждают высокую зрелость нефтей (табл. 1). Для нефти Харьягинского месторождения характерно более высокое содержание моретанов. Расчет соотношения $22S/(22R + 22S)$ для C_{31} гомогопана показал, что для данных образцов оно достигло равновесия и составило 0.54–0.60.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что нефти Югидского и Кыртаельского месторождений, в целом, имеют “более зрелый” состав, чем нефть Харьягинского месторождения (табл. 1), что согласуется с данными, полученными ранее коллективом авторов (Баженова и др., 2008).

Состав ароматической фракции нефтей

Основные компоненты ароматической фракции исследуемых нефтей представлены фенантеном и его метил-, диметил- и триметилпроизводными, бензо- и дибензотиофенами, метил-, диметил- и триметилзамещенными нафталинами, а также гомологическими рядами *n*-алкилбензолов состава C_{13} – C_{27} и *n*-алкилтолуолов (*мета*-, *пара*- и *орто*-изомеры) состава C_{15} – C_{33} . Триароматические стероиды зафиксированы в очень низких концентрациях только в нефтях Кыртаельского месторождения. Секо- и бензогопаны, хорошо идентифицируемые в верхнедевонских нефтях отсутствуют или обнаруживаются в следовых количествах в исследуемых образцах. Триметилалкилбензолы — производные изорениератена, синтезируемого зелеными серными бактериями рода *Chlorobiaceae*, и являющегося маркером сероводородного заражения палеобассейна (Sum-

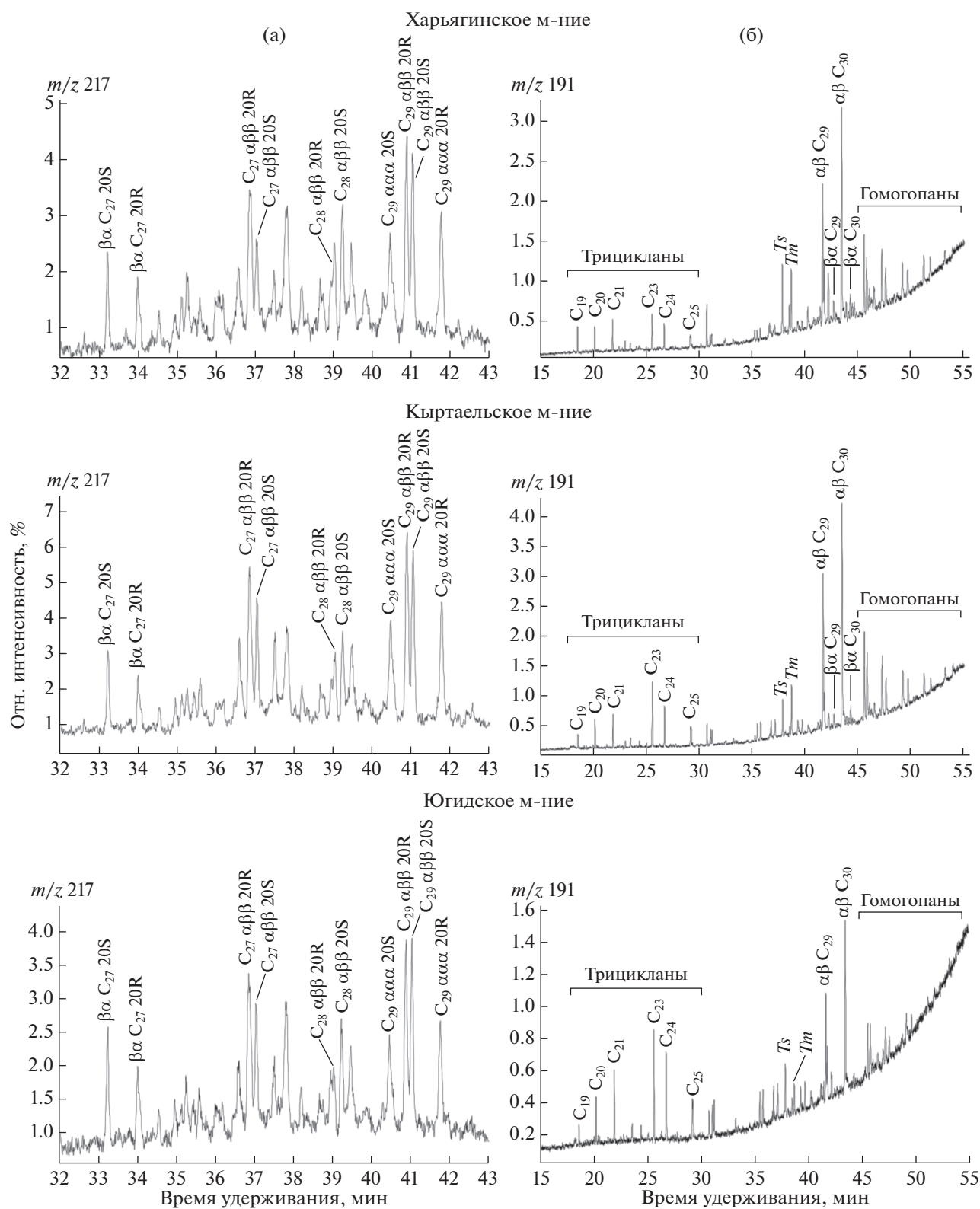


Рис. 2. Масс-хроматограммы стерановых и терпановых УВ нефтей, построенные соответственно по 217 (а) и 191 (б) ионам.

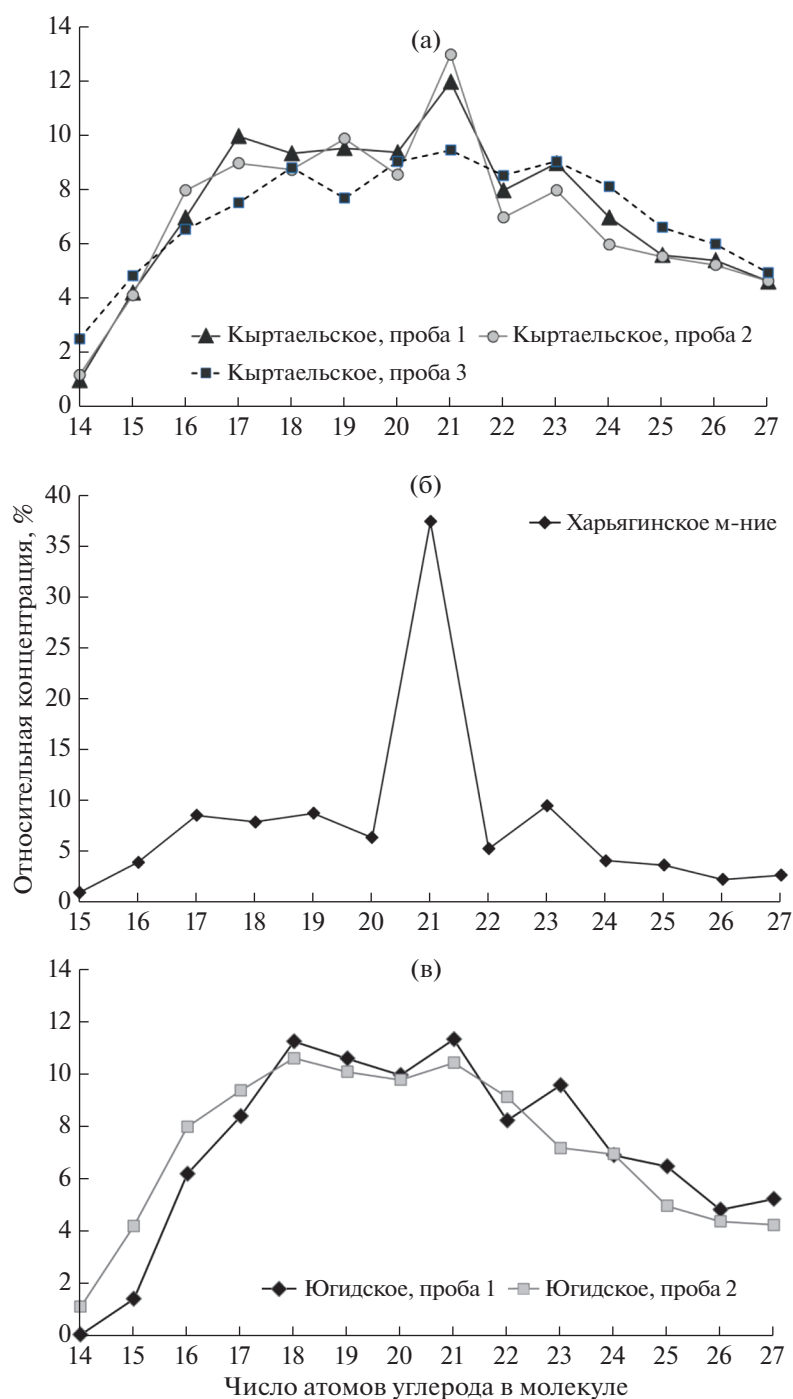


Рис. 3. Гистограммы *n*-алкилбензолов ароматической фракции нефтей: (а) – нефтей Кыртаельского м-ния, (б) – Харьягинского м-ния, (в) – Югидского м-ния.

mons, Powell, 1986; Sinninghe Damsté et al., 1993), ранее обнаруживаемые в составе нефтей из отложений верхнего девона, карбона (C₂b) и перми (P_{1a} + s) ТПБ (Бушнев и др., 2017; Burdel'naya et al., 2020), здесь не идентифицируются.

Анализ молекулярно-массового распределения *n*-алкилбензолов в нефтях Кыртаельского и Харьягинского месторождений показал повы-

шенные концентрации *n*-алкилбензолов состава C₂₁ и C₂₃, для нефтей Югидского месторождения и пробы 3 Кыртаельского месторождения доминирование данных компонентов проявлено слабее и/или отсутствует полностью (рис. 3). Такое распределение *n*-алкилбензолов было зафиксировано ранее в нефтях из отложений верхнего девона северной части ТПБ (Бушнев, Валяева, 2015;

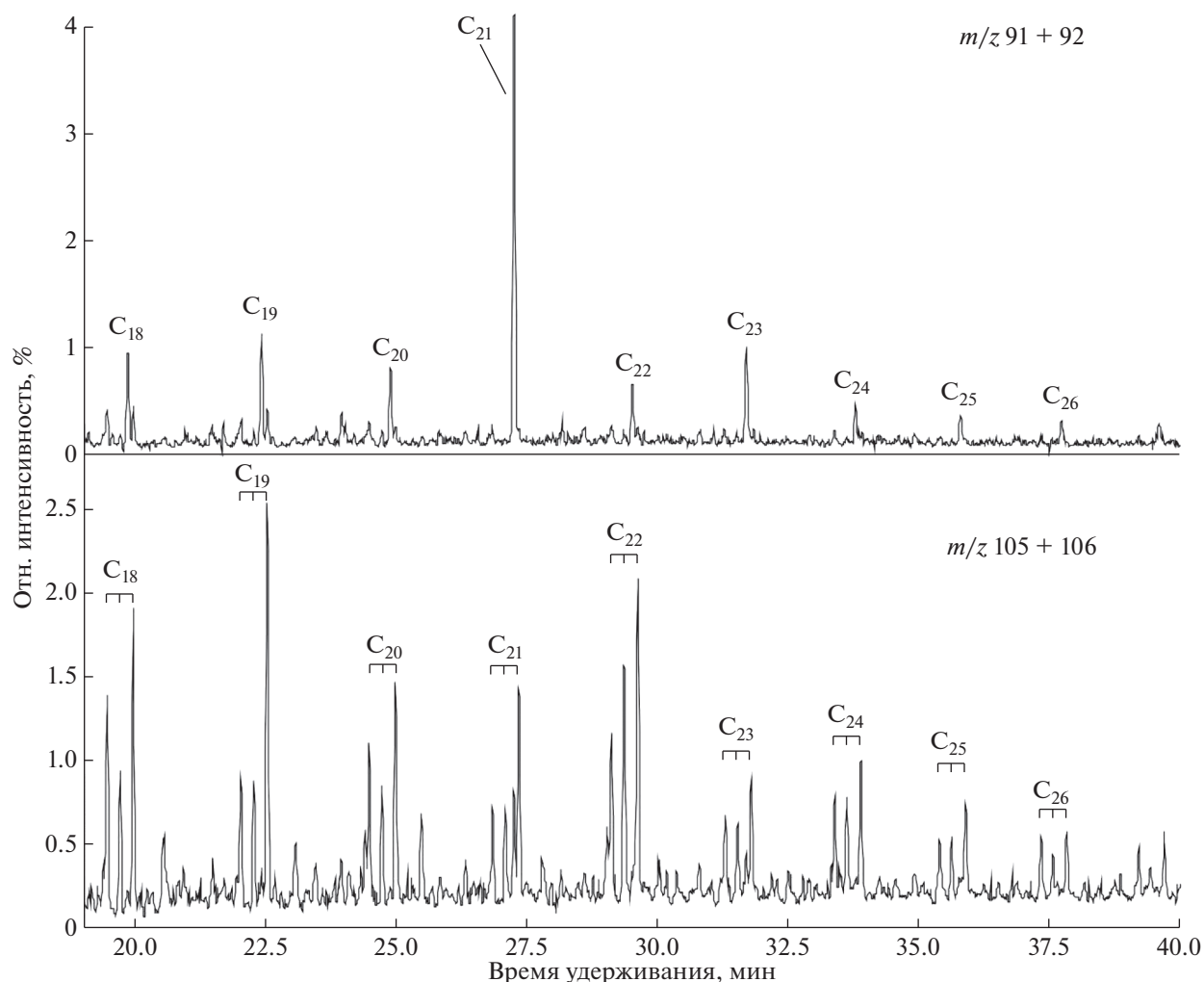


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов (сверху) и *n*-алкилтолуолов (снизу) в нефти Харьягинского месторождения.

Бушнев и др., 2019). В распределении *n*-алкилтолуолов нами также было обнаружено незначительное превышение концентраций соединений состава C_{22} и C_{24} относительно близлежащих гомологов (рис. 4). Такое парное доминирование C_{21} *n*-алкилбензола и C_{22} *n*-алкилтолуола, а также C_{23} *n*-алкилбензола и C_{24} *n*-алкилтолуола ранее было зафиксировано в ряде нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и предложен механизм их образования (Смирнов и др., 2020).

Значения метилфенантренового индекса (MPI-1) незначительно разнятся для исследуемых нефтей, но для нефти Харьягинского месторождения MPI-1 значительно ниже, чем для нефтей Кыртаельского и Югидского месторождений (табл. 1). Известно, что данный индекс хорошо коррелирует с отражательной способностью витринита, но наиболее корректно работает для терригенного ОВ (Radke et al., 1986). Расчетные значения R_o , определяемые по формуле $R_o = 0.60 \times$

$\times (MPI-1) + 0.37$ согласно М. Радке и др. (Radke et al., 1982), составили 0.73–1.05% и соответствуют ГФН. Другим, не менее информативным показателем термической зрелости нефтей является соотношение метилдибензотиофенов (4-MDBT/1-MDBT), связанное со значением T_{max} в пиролизе Rock-Eval (Radke, 1988). Расчет по формуле $T_{max} = 5 \times (4-MDBT/1-MDBT) + 423$, представленной в работе (Бушнев, 1999), позволил получить значения T_{max} , соответствующие интервалу 445–456°C. Значения данного показателя в нашем случае коррелируют с метилфенантреновым индексом и указывают на генерацию этих нефтей в главной зоне нефтеобразования, соответствующей грациям катагенеза МК₂.

Изотопный состав углерода нефтей

Изучен ИСУ по фракциям представленных проб нефти Кыртаельского и Югидского место-

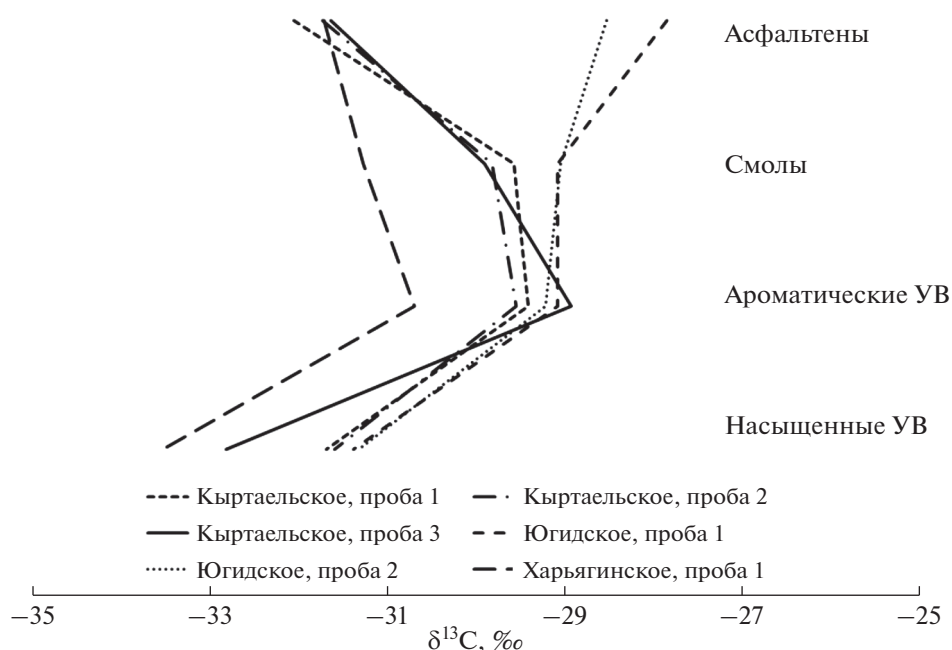


Рис. 5. Распределение изотопов углерода по фракциям нефти.

рождений, одной пробы нефти из Харьягинского месторождения. Для нефтей Кыртаельского и Югидского месторождений наблюдается практически неотличимый изотопный состав углерода алифатической, ароматической фракций, а также смол. ИСУ асфальтенов нефтей этих двух месторождений при этом – контрастно различен. Углерод асфальтенов нефтей Кыртаельского месторождения изотопно значительно легче. Содержание асфальтенов в изученных нефтях Кыртаельского месторождения на порядок выше, чем в Югидских нефтях. Нефть Харьягинского месторождения содержит самый легкий углерод среди исследованных. Для углерода ее алифатической фракции значения $\delta^{13}\text{C}$ достигают -33.5‰ . Нефти всех трех месторождений имеют одинаковый тренд $\delta^{13}\text{C}$ в ряду смолы – ароматические УВ – насыщенные УВ (рис. 5). Более сильные вариации наблюдаются для ИСУ асфальтенов, что может отражать как процесс смешения углеводородных флюидов из различных НГК, так и неоднородность ОВ вмещающего среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса. Сопоставление ИСУ углерода фракций нефтей из среднедевонских отложений с ИСУ фракций нефтей верхнедевонского НГК ТПБ можно отметить принципиально другой характер его изменения (Бушнев и др., 2017, 2019). Так, для группы нефтей, имеющих достоверную корреляцию с ОВ доманиковых отложений (Бушнев и др., 2017), изотопный профиль смещен в область “более тяжелого” углерода (-28.5‰ – -30.0‰), при этом про-

фильный тренд сохраняется как для нефтей Кыртаельского месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследуемые нами нефти, принадлежащие среднедевонско-нижнефранскому терригенному НГК, характеризуются низким содержанием смол и высоким содержанием метанонафтенной фракции, достигающей 86%, основными компонентами которой являются *n*-алканы. Содержание асфальтенов варьирует от нескольких долей процента в нефтях Печоро-Кожвинского мегавала (Югидское и Кыртаельское месторождения) до 11% в нефти Харьягинского месторождения.

Высокая парафинистость нефтей, распределение *n*-алканов с выраженным максимумом в высокомолекулярной области согласно многочисленным свидетельствам (Hedberg, 1968; Samanta et al., 1994) является характерным признаком нефтей, генетически связанных с ОВ терригенных отложений, что вполне отвечает характеристике вмещающего НГК и ранее высказывавшимся предположениям о генерации УВ нефтей такого типа во вмещающих отложениях, содержащих значительную долю ОВ терригенного происхождения (Данилов и др., 2016; Кочкина, 2017).

Уровень термической зрелости нефтей может быть оценен по составу полициклических биомаркеров, составу ароматических УВ, соотношению нормальных и изопреноидных алканов как MK_{2-3} или пик нефтяного окна, соответствующий значению Ro 0.7–0.8% (Peters et al., 2005).

В нефтях Кыртаельского месторождения из резервуара среднедевонского возраста фиксируется распределение C_{27} – C_{29} $\alpha\beta\beta$ стеранов, неотличимое от обычного в нефтях, образованных ОВ доманика. Это парадоксальным образом сочетается с полностью отличным химическим типом нефти: ее групповым составом и распределением парафинов. Учитывая очень низкие концентрации полициклических УВ в изучаемых нефтях, можно высказать предположение о влиянии смешения основного “тела” нефти, образованного в родном терригенном комплексе, и небольшой примеси насыщенной биомаркерами нефти из вышележащего доманиково-турнейского НГК. Такое же объяснение может иметь и разница составов n -алкилбензолов Кыртаельского и Югидского месторождений. И, аналогично, в нефти Харьягинского месторождения распределение $\alpha\beta\beta$ стеранов ($C_{27} < C_{28} < C_{29}$) напоминает встречающееся в нефтях нижнего палеозоя Севера ТПБ (Бушнев и др., 2018). Кроме того, в изученной среднедевонской нефти Харьягинского месторождения есть небольшое доминирование n -алканов C_{17} и C_{19} над соседними гомологами, что также является характерным признаком нижнепалеозойских нефтей территории, связанных с ОВ, образованным остатками *G. prisca* (Reed et al., 1986; Jacobson et al., 1988; Бушнев и др., 2018). Значит, для нефтяной залежи Харьягинского месторождения можно предполагать смешение “парафинистого тела нефти” из среднедевонских нефтематеринских пород и нефтяных флюидов из нижнего палеозоя.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП “Геонаука”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анищенко Л.А., Валяева О.В., Процько О.С., Разманова О.Ф. (2014) Тяжелые нефти Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 9, 11–14.
- Баженова Т.К., Васильева В.Ф., Климова Л.И., Шапиров А.И., Шиманский В.К., Яковлева (Гембицкая) Л.А. (2008) Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. Санкт-Петербург: ВНИГРИ, 164 с.
- Бушнев Д.А. (1999) Основы геохимической интерпретации данных по составу и распределению индивидуальных органических соединений в нефтях и осадочных породах. Сыктывкар: Геопринт, 48 с.
- Бушнев Д.А. (2002) Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна. *Нефтехимия*. 42(5), 3–18.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2009) Химическая структура керогена и условия его формирования. *Геология и геофизика*. 50(7), 822–829.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2013) Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика. *Нефтехимия*. 53(3), 163–170.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия*. 55(5), 375–382.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) n -алкилбензолы и 1- n -алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 10, 17–20.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Деревесникова А.А. (2017) Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна. *Геология и геофизика*. 58, 410–422.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В., Бурдельная Н.С. (2018) Биомаркеры нефтей нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 4, 45–48.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В., Бурдельная Н.С. (2019) Изотопный состав углерода нефтей нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 7, 3–7.
- Валяева О.В., Бушнев Д.А. (2020) Геохимическая характеристика нефтей вала Гамбурцева. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 20. https://doi.org/10.17353/2070-5379/20_2020
- Данилевский С.А., Склярова З.П., Трифачев Ю.М. (2003) *Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции*. Ухта, 298 с.
- Данилов В.Н., Кочкина Ю.В. (2016) Геохимические и тектонические условия формирования ловушек и залежей углеводородов юга Печоро-Кожвинского мегавала. *Геология нефти и газа*. 1, 79–87.
- Данилов В.Н., Макарова И.Р., Кочкина Ю.В. (2016) Характеристика рассеянного органического вещества пород южной части Печоро-Кожвинского мегавала. *Вести газовой науки*. 1(25), 176–189.
- Каширцев В.А., Ким Н.С., Фурсенко Е.А., Дзюба О.С., Фомин А.Н., Чалая О.Н. (2013) Генезис нефтей и нефтепроявлений Анабаро-Хатангской седловины (Арктический сектор сибирской платформы). *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. 1(13), 54–63.
- Кочкина Ю.В. (2017) Перспективы нефтегазоносности южной части Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. *Вести газовой науки*. 3(31), 133–140.
- Склярова З.П. (2007) Геохимия трудноизвлекаемых углеводородных флюидов Тимано-Печорской провинции. Ухта: УГТУ, 68 с.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристики источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия*. 2, 175–184.
- Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018) Characteristics of sources of oils of Romashkino Field by composition of saturated and aromatic biomarkers. *Geochem. Int.* 56(2), 162–170.
- Смирнов М.Б., Борисов Р.С., Ванюкова Н.А. (2020) Новая реакция при формировании состава нефтей: метилирование ароматических циклов. *Геохимия*. 65(5), 452–463.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Vanyukova N.A. (2020) A new reaction involved in forming the composition of oils: Methylation of aromatic cycles. *Geochem. Int.* 58(5), 520–530.
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981) *Образование и распространение нефти и газа*: [Пер. с англ.]. М.: Мир, 501 с.

- Ященко И.Г. (2014) Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и экологические последствия их добычи. *Экспозиция Нефть Газ*. **1**(33), 30–35.
- Burdel'naya N.S., Bushnev D.A., Golubev E.A., Deresnikova A.A., Radaev V.A. (2020) Thermolysis of asphaltenes of Timan–Pechora heavy oils. *Pet. Chem.* **60**(6), 699–708.
- Hedberg H.D. (1968) Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG Bull.* **52**(5), 736–750.
- Ivanova I.K., Kashirtsev V.A., Semenov M.E., Glyaznetsova Yu.S., Chalaya O.N., Zueva I.N., Portnyagin A.S. (2020) Effect of the solvent composition on the content of the crystalline phase and melting temperature of paraffin waxes. *Russ. J. Appl. Chem.* **93**(4), 603–610.
- Jacobson S.P., Hatch J.R., Teerman S.C., Askin R.A. (1988) Middle Ordovician organic matter assemblages and their effect on ordovician-derived oils. *AAPG Bull.* **72**(9), 1090–1100.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. (1982) Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**(1), 1–10.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. (1986) Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Org. Geochem.* **10**, 51–63.
- Radke M. (1988) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar. Pet. Geol.* **5**, 224–236.
- Reed J.D., Illich H.A., Horsfield B. (1986) Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Org. Geochem.* **10**, 347–358.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The Biomarker Guide*. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p.
- Samanta U., Mishra C.S., Misra K.N. (1994) Indian high wax crude oils and the depositional environments of their source rocks. *Mar. Pet. Geol.* **11**(6), 756–759.
- Sinninghe Damsté J.S., Keely B.J., Betts S.E., Baas M., Maxwell J.R., de Leeuw J.W. (1993) Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity. *Org. Geochem.* **20**(8), 1201–1215.
- Summons R.E., Powell T.G. (1986) Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 557–566.