

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА

В.А. КАШИРЦЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ
НАФТИДОВ ВОСТОКА
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Ответственный редактор
академик РАН **А.Э. Конторович**

Якутск
ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003

УДК 550.4:552.578.2(571.56)
ББК 26.30(2Рос.Яку)
К 31

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Ал.А.Петров** (ИГИРГИ, г. Москва),
доктор геол.-мин. наук, профессор **А.Ф.Сафронов** (ИПНГ СО РАН, г. Якутск),
кандидат геол.-мин. наук **И.Н.Зуева** (ИПНГ СО РАН, г. Якутск)

К31 **Каширцев В.А.**
Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. РАН, Сиб. отд.-ние. Объед. ин-т физико-техн. проблем Севера. Ин-т проблем нефти и газа; Отв. ред. А.Э. Конторович. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. – 160 с.
ISBN 5-7692-0536-9

Книга посвящена особенностям формирования состава нефтей и природных битумов разновозрастных отложений востока Сибирской платформы. При реконструкции условий формирования нафтидов существенная роль отводится составу и распределению молекул-биомаркеров, унаследовавших в каустобиолитах основные черты строения исходных биологических веществ. Рассматриваются вопросы их катагенетической и гипергенной эволюции. Специальный раздел посвящен биодеградации насыщенных полициклических углеводородов. В основу генетической систематизации нафтидов, наряду с другими геохимическими признаками (изотопный состав углерода, порфирины и т.п.), положены особенности состава и распределения биомаркеров.

Рассчитана на геологов и геохимиков, занимающихся вопросами генезиса нефтяных и битумных месторождений, а также студентов, обучающихся по специальности «Геология и геохимия горючих ископаемых».

УДК 550.4:552.578.2(571.56)
ББК 26.30(2Рос.Яку)

Утверждено к печати ученым советом ИПНГ СО РАН

ISBN 5-7692-0536-9

© В.А.Каширцев, 2003
© ИПНГ СО РАН, 2003

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная работа написана для нефтяных геохимиков и геологов, в той или иной мере интересующихся вопросами происхождения нефти и региональной нефтегазоносности обширной территории востока Сибирской платформы. Возможно, она заинтересует и специалистов нефтяных компаний, ведущих или предполагающих вести поисково-разведочные работы на северо-востоке России. Автор полагает, что книга может быть полезна и студентам, изучающим органическую геохимию.

В последние 30–40 лет изучение состава каустобиолитов: углей, горючих сланцев, нефтей, природных битумов и рассеянного органического вещества привело к созданию новой научной дисциплины – органической геохимии, или науки о строении и химической эволюции органических соединений в земной коре. Как отмечал проф. Ал.А.Петров: «По сути дела эта отрасль науки является логическим продолжением хорошо известной химии природных биологических соединений... (Она) использовала всю современную методологию своей предшественницы, т.е. молекулярный уровень исследований с определением не только структуры, но и пространственной конфигурации изучаемых молекул, а также все современные достижения аналитической и органической химии» (Ал.А.Петров. Углеводороды нефти (1984, с. 3)).

В период работы в лабораториях геологии и геохимии нефти и газа Института геологии и Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской Академии наук автору посчастливилось участвовать во многих экспедициях на территории Якутии и за ее пределами, собрать и с помощью коллег проанализировать солидную коллекцию нефтей, нефтепроявлений, природных битумов, горючих сланцев и ископаемого органического вещества разновозрастных отложений.

Некоторые особенности этой книги обусловлены тем, что она написана геологом, и поэтому отдельные экскурсы в геологическое строение того или иного региона должны, по мнению автора, помочь читателю понять его позицию в генетических интерпретациях геохимического материала. Другой особенностью работы является то, что в ней ос-

новное внимание уделено геохимии реликтовых углеводородов (биомаркеров или хемофоссилий), поскольку последние несут обширнейшую информацию как о составе исходной биомассы, так и о последующей эволюции генерированных ею углеводородов. Автор предпочел широкое использование в качестве иллюстрационного материала газовых хроматограмм, масс-хроматограмм и фрагментограмм как наиболее наглядного метода для генетических сопоставлений. По возможности, в меньшей степени останавливался на общем химическом составе нефтей и их дериватов, поскольку последним посвящена достаточно обширная литература.

Неоценимую помощь в исследованиях оказали автору профессор Ал.А.Петров, к.х.н. О.А.Арефьев и многие сотрудники ИГИРГИ (г. Москва), по существу, создавшие целый ряд эталонных хроматограмм и масс-фрагментограмм, на основе которых первоначально велась идентификация углеводородов. Также с чувством большой благодарности автор вспоминает о днях совместной работы с профессором Полем Филпом (R.P.Philp) в Школе геологии и геофизики Оклахомского университета, когда за сравнительно короткий срок удалось расшифровать ряд биометок в нефтях, природных битумах и горючих сланцах северо-востока Сибирской платформы.

Академик А.Э.Конторович взял на себя нелегкий труд редактора этой монографии, что во многом способствовало ее улучшению.

И, конечно, написать эту книгу было бы невозможно без помощи и участия в работе сотрудников и аспирантов института: И.Н.Андреева, А.Б.Бочковской, И.Н.Зуевой, А.Н.Изосимовой, А.Ф.Сафронова, О.Н.Чалой, Г.С.Трущелевой, Н.Н.Жуковой, В.А.Козловой, Н.П.Аккуратовой, И.К.Ивановой и др., которым автор считает приятным долгом выразить свою искреннюю признательность.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕФТИ, ГАЗА И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ. СИНГЕНЕТИЧНО-БИТУМИНОЗНЫЕ ПОРОДЫ НА ВОСТОКЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ (Краткий геологический очерк)

На территории востока Сибирской платформы прямые признаки нефти в виде природных битумов, а иногда и непосредственного вытекания нефти на поверхность (р. Кенеликан) известны достаточно давно. Первые сведения о «горной смоле» на скалах, окружающих р. Оленек, содержатся в дневниках врача А.Е.Фигурина (1823 г.), одного из участников экспедиции П.Ф.Анжу. В 30-х годах XX века небольшие притоки нефти из отложений позднего докембрия – раннего кембрия были получены в скважинах, пробуренных в бассейнах рр. Туолба и Русская Речка. «Полупромышленные» залежи нефти в пермских и триасовых отложениях были открыты на побережье моря Лаптевых геологами ГГУ «Главсевморпуть» в конце 40 – начале 50-х годов. В 60–70-х годах нефтяные оторочки были установлены в пермских, триасовых и юрских отложениях большинства газопо-конденсатных месторождений, открытых в бассейне р. Вилюя (Средневилюйское, Мастахское, Среднетюнгское и др.). Притоки парафинистой нефти были получены из верхнеюрских отложений в центральной части Лунгинской впадины (Бергеинская и Олойская площади) с глубин около 3 км. Промышленные нефтяные и газонефтяные залежи открыты лишь после 1970 г. в позднекембрийских и раннекембрийских отложениях на территории Непско-Ботуобинской антеклизы на Среднеботуобинском, Талаканском, Тас-Юряхском, Маччобинском, Иреляхском и других месторождениях.

Геологическое строение нефтяных, газоконденсатных и битумных месторождений восточной окраины Сибирской платформы подробно рассмотрено во многих работах (Перспективы нефтегазоносности..., 1968; Лено-Вилюйская..., 1969; Геология нефти и газа..., 1981; Непско-Ботуобинская..., 1986; Тектоника, геодинамика..., 2001 и др.). Ниже приводятся лишь краткие сведения об основных месторождениях и проявлениях нафтидов, геохимия которых в той или иной мере будет рассматриваться в последующих главах.

1.1. НЕФТЯНЫЕ И ГАЗОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Нефтяные и газовые месторождения востока Сибирской платформы расположены в пределах Лено-Тунгусской и Лено-Вилуйской нефтегазоносных провинций (НГП), которые в свою очередь подразделяются на нефтегазоносные области (НГО). Степень их изученности геолого-геофизическими методами и глубоким бурением весьма неравномерна. Наиболее высока она в пределах Непско-Ботуобинской и Вилуйской НГО, где и открыты основные промышленные нефтегазовые и газоконденсатные месторождения в докембрийских, раннепалеозойских, позднепалеозойских и мезозойских отложениях (рис. 1-1).

Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция

Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция на востоке Сибирской платформы занимает территорию юго-восточного склона Анабарской антеклизы, северного склона Алданской антеклизы, Непско-Ботуобинскую антеклизу, восточную часть Тунгусской синеклизы, Сюдджерскую седловину, Предпатомский и Березовский прогибы. По существу все эти структурные элементы представляют собой самостоятельные нефтегазоносные области (Конторович и др., 1975, 1978).

Непско-Ботуобинская нефтегазоносная область выделяется в пределах одноименной антеклизы и объединяет целую серию газонефтяных, нефтегазоконденсатных, нефтегазовых и газовых месторождений. Основные залежи нефти и газа приурочены к терригенно-карбонатным отложениям венда и галогенно-карбонатным отложениям нижнего кембрия.

В терригенно-карбонатном разрезе венда выделяются терригенные продуктивные горизонты (снизу вверх): вилючанский, талахский, улаханский, хамакинский, харыстанский и ботуобинский (Тектоника, геодинамика..., 2001).

Вилючанский продуктивный горизонт приурочен к базальным слоям разреза венда (бетинчинская и хоронохская свиты) и имеет достаточно ограниченное распространение. Он установлен в пределах юго-восточной части Вилючанской седловины (Верхневилючанское и Вилуйско-Джербинское месторождения) и юго-восточной части Нелско-Пеледуйского свода (Талаканское месторождение, Нижнехамакинская площадь). Вилючанский горизонт образован разнородными кварцевыми песчаниками с прослоями гравелитов, алевролитов и аргиллитов. Общая мощность горизонта меняется в широких пределах и достигает 150 м.

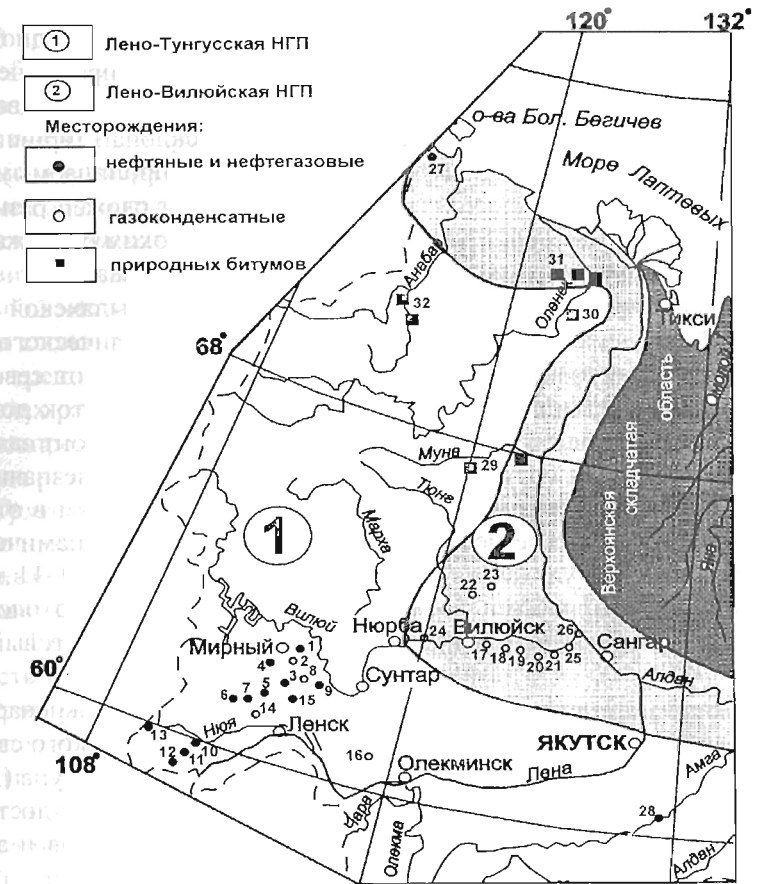


Рис. 1-1. Нефтяные, газовые и битумные месторождения Лено-Тунгусской (1) и Лено-Вилуйской (2) нефтегазоносных провинций востока Сибирской платформы: 1 – Иреляхское газонефтяное; 2 – Северо-Нелбинское газовое; 3 – Нелбинское нефтегазовое; 4 – Маччобинское нефтегазовое; 5 – Иктехское нефтегазовое; 6 – Среднеботуобинское нефтегазоконденсатное; 7 – Таас-Юряхское нефтегазовое; 8 – Верхневилючанское газовое; 9 – Вилуйско-Джербинское нефтегазовое; 10 – Чаяндинское нефтегазоконденсатное; 11 – Талаканское газонефтяное; 12 – Алинское газонефтяное; 13 – Тымпучиканское нефтегазовое; 14 – Хотого-Мурбайское газовое; 15 – Отрадинское газоконденсатное; 16 – Бысахтахское газоконденсатное; 17 – Средневилуйское газоконденсатное; 18 – Толон-Мастахское газоконденсатное; 19 – Соболюх-Неджелинское газоконденсатное; 20 – Бадаранское газовое; 21 – Нижневилуйское газовое; 22 – Среднетюнгусское газоконденсатное; 23 – Андылахское газовое; 24 – Нижнепокаянское газовое; 25 – Усть-Вилуйское газоконденсатное; 26 – Собо-Хаинское газовое; 27 – Южно-Тигянское нефтяное; 28 – Бологурское нефтяное; 29 – Мунское природных битумов; 30 – Центральное-Оленекское природных битумов; 31 – Оленекское природных битумов; 32 – Восточно-Анабарское природных битумов

Талахский продуктивный горизонт приурочен к разрезу одноименной свиты. В пределах НГО он распространен более широко, чем вилючанский, установлен на Непско-Пеледуйском своде, протягиваясь в северо-восточном направлении вдоль восточного склона Мирнинского выступа (Таас-Юряхская площадь), и замещается непроницаемыми породами на западе Вилючанской седловины. Горизонт сложен разнородными, часто грубозернистыми песчаниками с высоким содержанием глинистого цемента. Мощность горизонта достигает 75 м.

Улаханский продуктивный горизонт приурочен к арылахской пачке курсовской свиты, которая залегает на породах кристаллического фундамента и распространена в виде узкой полосы, начиная от северной части Среднеботуобинского месторождения на северо-восток до Иреляхского месторождения. Улаханский продуктивный горизонт залегает непосредственно под ботуобинским и отделяется от него незначительной по толщине аргиллитовой перемычкой, составляя с ним в отдельных случаях (Иреляхское месторождение) единую гидродинамическую систему. Мощность улаханского горизонта не превышает 10–11 м. Горизонт сложен кварцевыми песчаниками с меняющимся по площади количеством и составом (глинистый, карбонатный, ангидритовый) цемента.

Хамакинский продуктивный горизонт приурочен к нижнепаршинской подсвите, распространен в пределах Непско-Пеледуйского свода и прослеживается вдоль восточного склона Мирнинского выступа (Хото-го-Мурбайская площадь). Мощность хамакинского горизонта достигает 40 м. Он представлен песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов.

Харыстанский продуктивный горизонт приурочен к одноименной свите, распространен в пределах Вилючанской седловины и простирается на юго-западный (Буягинская площадь). Горизонт представляет собой серию линзовидных песчаниковых тел мощностью до 30 м, залегающих в алевроново-глинистой толще харыстанской свиты.

Ботуобинский продуктивный горизонт приурочен к среднеботуобинской подсвите и характеризуется наибольшим площадным распространением в пределах НГО. Горизонт прослеживается в виде непрерывной полосы от Талаканской площади на юго-востоке до северного склона Мирнинского выступа. Наибольшие мощности (30–35 м) горизонта фиксируются в пределах Среднеботуобинского месторождения, а в пределах Чаяндинской площади они достигают 28 м. Горизонт сложен хорошо отсортированными кварцевыми песчаниками, содержащими на различных участках распространения прослой алевролитов и аргилли-

тов. В преобладающем объеме это пляжные пески, на отдельных участках – баровые тела, переслаивающиеся на других участках более глубоководными алевроново-глинистыми отложениями (Сафронов, 1998).

В галогенно-карбонатном разрезе венда-нижнего кембрия выделяются (снизу вверх): телгеспитская пачка, юряхский и осинский продуктивные горизонты (Тектоника, геодинамика..., 2001).

Телгеспитская продуктивная пачка приурочена к верхнеботуобинской подсвите и выделяется в пределах Вилючанской седловины и центральной части Мирнинского выступа (Среднеботуобинская площадь). Пачка сложена доломитами, известковистыми доломитами и известняками трещиноватыми и кавернозными. Промышленных притоков в пределах рассматриваемой НГО из этой пачки не получено, но отмечены газопроявления и интенсивные поглощения при проходке этого интервала разреза.

Юряхский продуктивный горизонт приурочен к верхней части разреза одноименной свиты и содержит два пласта (Ю-I, Ю-II). Он прослеживается в пределах Вилючанской седловины и в зоне сочленения седловины с Мирнинским выступом. Мощность горизонта достигает 46 м. Сложен он доломитизированными известняками и доломитами пористыми, кавернозными и трещиноватыми.

Осинский продуктивный горизонт приурочен к билирской свите и характеризуется широким площадным распространением. Сложен доломитизированными известняками и доломитами, обычно водорослевыми и микрофитолитовыми. Породы кавернозные и трещиноватые. Общая мощность горизонта 25–80 м.

Среднеботуобинское нефтегазовое месторождение приурочено к одноименной брахиантиклинали северо-восточного простираения, которая расположена в наиболее приподнятой части Мирнинского выступа. Брахиантиклиналь осложнена разрывными нарушениями, делящими структуру на ряд тектонических блоков. Амплитуда разрывных нарушений до 30 м. Размер брахиантиклинали 75x80 км. Амплитуда поднятия по кровле продуктивного ботуобинского горизонта составляет 50 м. Промышленная нефтегазоносность месторождения связана с карбонатными отложениями осинского и терригенными коллекторами ботуобинского и улаханского горизонтов.

Газонефтяная залежь осинского горизонта приурочена к кавернозно-пористым доломитам и известнякам, залегающим в кровле подсолевого комплекса под мощной толщей каменных солей юрегинской свиты нижнего кембрия. Глубина залегания залежи 1450–1550 м. Притоки газа достигают 717 тыс. м³/сут. Максимальный дебит нефти 8–

10 м³/сут. Пластовое давление в залежи ниже гидростатического и составляет 13,9–15,8 МПа, пластовая температура +8°C. Основная нефтегазовая залежь приурочена к преимущественно кварцевым песчаникам ботуобинского горизонта. Покрышкой служит пачка ангидритизированных доломитов. Глубина залегания залежи 1875–1925 м. Высота газовой части залежи в своде структуры 16–20 м, мощность нефтенасыщенных пород не превышает 4–5 м и увеличивается к юго-восточной части центрального блока до 10–16 м. Пластовое давление в залежи составляет 14 – 14,4 МПа, что ниже гидростатического, пластовая температура +12 – +14°C. Рабочие дебиты газа колеблются в пределах 31–715 тыс. м³/сут, дебиты нефти – 15–130 м³/сут.

Газовые залежи в улаханском и талахском горизонтах известны в северном блоке месторождения. Залежь в песчаниках улаханского горизонта пластового типа с элементами литологического контроля.

Тас-Юряхское нефтегазовое месторождение расположено в 12–15 км к востоку от Среднеботуобинского месторождения и связано с брахиантиклинальной структурой северо-восточного простирания. Структура раздроблена разрывными нарушениями на целый ряд блоков. Основной продуктивный горизонт – ботуобинский.

Верхневилючанское газовое месторождение приурочено к одноименной брахиантиклинали, расположенной в пределах Верхневилючанской седловины, по которой происходит сочленение Непско-Ботуобинской антеклизы и Сунтарского поднятия. Нефтегазовые залежи установлены в карбонатных коллекторах юряхского горизонта, газоконденсатные – в песчаниках харыстанского и вилючанского горизонтов.

Вилюйско-Джербинское нефтегазовое месторождение приурочено к одноименной структуре, расположенной в пределах Вилючанской седловины, восточнее Верхневилючанского месторождения. Структура в сводовой части осложнена разрывным нарушением северо-восточного простирания, делящим ее на два блока. Залежи приурочены к карбонатным породам-коллекторам юряхского горизонта и к песчаникам вилючанского горизонта.

Иреляхское газонефтяное месторождение находится на окраине г. Мирного и приурочено к одноименной локальной структуре, расположенной на северном склоне Мирнинского выступа. Общие размеры структуры 21х5 км с амплитудой до 40 м.

Газонефтяные залежи приурочены к ботуобинскому и улаханскому горизонтам, разделенным в пределах месторождения пачкой глинистых пород мощностью 2–5 м.

Маччобинское нефтегазовое месторождение расположено в северной части Мирнинского выступа, в 30 км юго-западнее Иреляхского месторождения, и приурочено к одноименной приразломной брахиантиклинали северо-восточного простирания. Залежи углеводородов установлены в отложениях ботуобинского и улаханского горизонтов. Нефтепромышленный приток газа получен из карбонатных пород осинского горизонта.

Иктехское нефтегазовое месторождение расположено на восточном склоне Мирнинского выступа на границе с Вилючанской седловиной и приурочено к одноименной брахиантиклинали северо-восточного простирания. Структура осложнена малоамплитудными разрывными нарушениями. Промышленные залежи установлены в юряхском горизонте, в составе которого выделяются три пласта, содержащих самостоятельные залежи.

Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение расположено на северо-восточном склоне Непско-Пеледуйского свода и приурочено к ловушке неантиклинального типа. Ловушка связана с зоной регионального выклинивания разновозрастных песчаников венда (ботуобинский, хамакинский и талахский горизонты) в пределах наиболее поднятой части Непско-Пеледуйского свода.

Талаканское газонефтяное месторождение расположено в наиболее приподнятой части (Талаканское поднятие) Непско-Пеледуйского свода и всей Непско-Ботуобинской антеклизы. Поднятие осложнено разрывными нарушениями северо-западного простирания, разделяющего его на три основных блока (Таранский, Центрально-Талаканский и Восточный). На месторождении установлены два продуктивных горизонта: хамакинский и осинский. Хамакинский газоносный горизонт присутствует лишь в Таранском и Восточном блоках месторождения. Основная (газонефтяная) залежь в осинском горизонте приурочена к Центрально-Талаканскому блоку, размеры которого по отражающему горизонту II составляют 37х13 км при амплитуде около 200 м (рис. 1-2).

За пределами Непско Ботуобинской НГО в Лено-Тунгусской НГИ известны лишь единичные газовые и газоконденсатные месторождения, расположенные в Предпатомской нефтегазоносной области. К их числу относится Хотого-Мурбайское газовое месторождение, которое находится в зоне сочленения Мирнинского свода и Ньюско-Джербинской впадины Предпатомского прогиба. На этом месторождении газовая залежь установлена в ботуобинском горизонте.

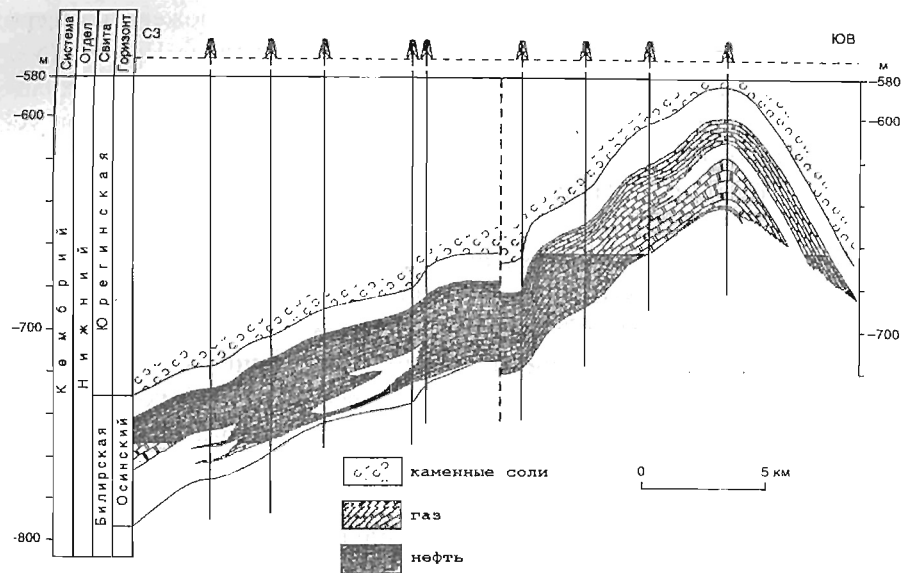


Рис. 1-2. Разрез продуктивных отложений Талаканского месторождения (Тектоника и геодинамика..., 2001)

В телегеспитской пачке открыта газоконденсатная залежь на Отраднинском месторождении, связанном с зоной Северо-Нюйских чешуйчато-надвиговых структур.

В остальных областях провинции месторождений нефти и газа не открыто, хотя и известны многочисленные нефтепроявления и скопления природных битумов. На склоне Анабарской антеклизы установлены нефтепроявления в кимберлитовых трубках (Удачная и др.).

В 1937 г. Северо-Алданской НГО были получены из вендских отложений, вскрытых скважинами на р. Туолба в 120 км выше ее впадения в р. Лену, первые притоки нефти, а в 1953 г. – первый аварийный выброс природного газа на Русскореченской площади дебитом до 100 тыс. м³/сут. Во многих колонковых и разведочных скважинах, пробуренных на территории северного склона Алданской антеклизы и Березовской впадины, отмечались нефтегазопроявления различного масштаба.

В этом отношении весьма интересна бологурская нефтяная залежь в среднекембрийских отложениях танхайской свиты, вскрытая в 80-х годах вблизи дневной поверхности двумя гидрогеологическими скважинами (Бестяхская гидрогеологическая экспедиция). В одном случае

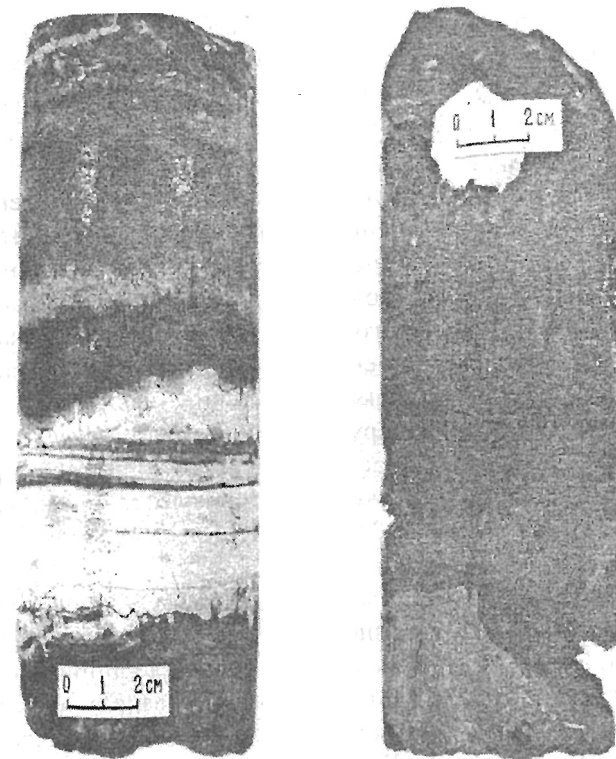


Рис. 1-3. Керн нефтенасыщенных кавернозных известняков танхайской свиты из Бологурской гидрогеологической скважины

(скважина ЗТ, р. Амга у устья руч. Бере) пропитанные нефтью известняки были подняты с интервала глубин 70–75 м. В другом (скважина № 1П, р. Амга у пос. Бологур) – с глубины 282–284 м на погружении танхайской свиты. В поднятом на поверхность керне нефть высачивалась из достаточно крупных каверн (рис.1-3). В том и другом случае залежь расположена внутри толщи многолетнемерзлых пород, глубины распространения которых в этом регионе оцениваются до 340 м.

Лено-Вилуйская нефтегазоносная провинция

Лено-Вилуйская НГП занимает территорию Вилуйской синеклизы Приверхоянского, и Лено-Анабарского прогибов. Основные перспективы нефтегазоносности здесь связаны с отложениями верхнего палеозоя и нижнего мезозоя, а также, возможно, среднего палеозоя. Практически

все открытые к настоящему времени газовые и газоконденсатные месторождения приурочены к терригенным отложениям верхнепермского, нижнетриасового и нижнеюрского продуктивных комплексов (Лено-Виллюйская..., 1969; Геология нефти и газа ..., 1981; Тектоника, геодинамика..., 2001).

Верхнепермский продуктивный комплекс, представленный толщей сложного чередования песчаников, алевролитов, аргиллитов, углистых аргиллитов и пластов каменных углей, экранируется глинистой толщей неджелинской свиты нижнего триаса. Внутри комплекса и в покрывке выявлен ряд продуктивных горизонтов. В пределах Хапчагайского мегавала наиболее распространен горизонт P_2-I , содержащий газоконденсатные залежи. Более глубоко залегающие пласты-коллекторы горизонтов P_2-II и P_2-III контролируют небольшие самостоятельные залежи, приуроченные к сводовым частям локальных поднятий. Продуктивные горизонты пермского комплекса характеризуются аномально высокими пластовыми давлениями, на 8,0–10,0 МПа превышающими гидростатические.

Нижнетриасовый продуктивный комплекс мощностью до 600 м представлен толщей преимущественно песчаного состава таганджинской свиты. Экраном этого комплекса является глинистая толща мономской свиты. В пределах Хапчагайского мегавала в составе комплекса выделяются продуктивные горизонты: T_1-III и T_1-X в разрезе таганджинской свиты и T_1-I и T_1-II – в разрезе глинистой мономской свиты. Все продуктивные горизонты представлены песчаниками, содержащими редкие прослои алевролитов.

Нижнеюрский продуктивный комплекс мощностью до 400 м сложен преимущественно песчаниками с прослоями алевролитов и глин. Он перекрыт наиболее выдержанной по площади глинистой толщей сунтарской свиты. Внутри этого комплекса выделяется до девяти продуктивных горизонтов и пластов. Песчано-алевролитовые отложения средней и верхней юры перекрыты регионально выдержанной глинисто-песчаной толщей марыкчанской свиты (верхняя юра). Из этих отложений получены промышленные притоки газа на ряде разведочных площадей.

На территории Лено-Виллюйской нефтегазоносной области к настоящему времени открыто девять месторождений.

Средневиллюйское газоконденсатное месторождение приурочено к одноименной локальной структуре на Средневиллюйско-Толонском куполовидном поднятии, осложняющем западный склон Хапчагайского мегавала (рис. 1-4). Месторождение многопластовое и находится в

промышленной разработке с 1985 г. Залежь пласта P_2-1a вскрыта в интервале 2921–3321 м. Продуктивный пласт мощностью от 8 до 16 м сложен песчаниками. Дебиты газа до 135 тыс. м³/сут. Аномальное пластовое давление составляет 36,3 МПа. Пластовая температура +66 °С.

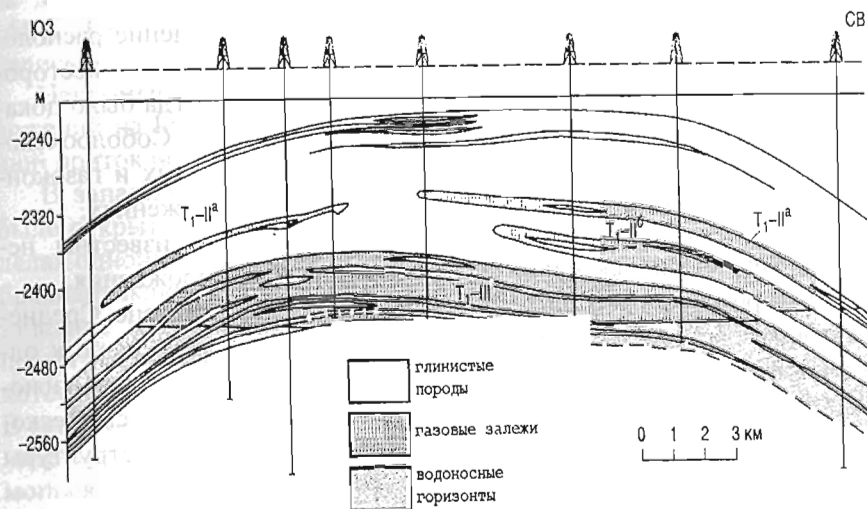


Рис 1-4. Разрез продуктивных отложений Средневиллюйского месторождения (Тектоника, геодинамика..., 2001)

Залежь пласта T_1-III является основной по запасам и находится в интервале глубин 2430–2590 м. Продуктивный пласт мощностью от 64 до 87 м представлен песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов. Дебиты газа достигают 1543 тыс. м³/сут. Пластовое давление 24,8 МПа, температура +68 °С. Выход стабильного конденсата достигает 62 г/см³. Залежь относится к типу пластовых, сводовых.

В разрезе триасовых отложений разведаны еще три залежи (T_1-II – в интервале глубин 2373–2469 м, T_1-Ia – в интервале 2332–2369 м, T_1-Ib – в интервале 2301–2336 м). Залежи относятся к типу пластовых, сводовых, с элементами литологического экранирования.

В разрезе юрских отложений бурением вскрыты три сравнительно небольших залежи (J_1-I – в интервале глубин 1434–1473 м, J_1-II – в интервале 1047–1073 м, J_2-I – в интервале 1014–1051 м) с дебитами газа от 42 до 198 тыс. м³/сут. (Тектоника, геодинамика..., 2001).

Толон-Мастахское месторождение расположено в центральной части Хапчагайского мегавала, в 10–15 км к востоку от Средневиллюйского месторождения. Оно приурочено к двум брахиантиклиналям (Толон-

ской и Мастахской) и разделяющей их седловине. Месторождение многопластовое и содержит газоконденсатные залежи в тех же продуктивных горизонтах, что и Средневилуйское. В процессе разведки и эксплуатации скв. 53 выявлена небольшая по высоте нефтяная оторочка в юрских отложениях J_1-I+II .

Соболох-Неджелинское газоконденсатное месторождение расположено примерно в 15 км к юго-востоку от Толон-Мастахского месторождения. Месторождение получило название в 1975 г., когда было доказано слияние контуров ранее открытых Неджелинского и Соболоохского месторождений. На месторождении открыто 10 газовых и газоконденсатных залежей в юрских, триасовых и пермских отложениях.

На восточном окончании Хапчагайского мегавала известны небольшие Нижневилуйское и Бадаранское газовые месторождения.

На северо-западном борту Вилуйской НГО расположено Среднетюнгское газоконденсатное месторождение, которое приурочено к одноименной антиклинали северо-восточного простирания, осложняющей западную часть Логлорского вала. По отражающему сейсмическому горизонту ТП (граница перми и триаса) размеры этой структуры 22 x 4 км, амплитуда – около 200 м.

В пермских отложениях месторождения промышленные притоки газа были получены из целого ряда пластов, залегающих в интервале глубин 2700–3400 м и относящихся к пяти продуктивным горизонтам: P_2-A , P_2-B , P_2-B , P_2-G , P_2-D . Для пермских залежей характерны аномально высокие пластовые давления, пластовые температуры колеблются в пределах +59 – +78°C.

Нижнетриасовый продуктивный комплекс мощностью 120–130 м развит в объеме таганджинской свиты. В его составе выделяются три продуктивных горизонта: T_1-A , T_1-B , T_1-B , сложенных преимущественно песчаниками, разделенными пачками глин и алевролитов. Выше по разрезу залегают глинистая мономская свита мощностью более 200 м.

Залежь горизонта T_1-A – пластовая, сводовая. Глубина её залегания 2600–2800 м. Мощность горизонта колеблется в пределах 33–60 м, сокращаясь в западном направлении. Максимальная эффективная мощность достигает 33 м. Рабочие дебиты разведочных скважин при испытаниях этого горизонта изменялись от 398 до 1200 тыс. м³/сут. Выход стабильного конденсата 50,3 г/см³. Пластовое давление 27,6 МПа, пластовая температура +56 °С.

Залежь в горизонте T_1-B относится к структурно-литологическому типу. Мощность газонасыщенной части коллектора колеблется от 0 до

87 м. Рабочие дебиты скважин, вскрывших данную залежь, составляли 232–618 тыс. м³/сут.

Залежь в горизонте T_1-B – пластовая, сводовая. Общая мощность горизонта изменяется в пределах 28–50 м, эффективная мощность – от 12 до 32 м. Пластовое давление 27,6 МПа, пластовая температура +58°C. Рабочие дебиты скважин при испытании этого горизонта изменялись от 198 тыс. до 1,2 млн. м³/сут.

Непромышленные притоки нефти получены из верхнеюрских отложений на Бергеинской и Олойской площадях; на последней небольшой приток нефти – из отложений нижнего мела.

В западной части Лено-Анабарского прогиба в конце 40-х годов было открыто Южно-Тигянское месторождение, расположенное в пределах одноименной брахиантиклинальной структуры. Южно-Тигянская брахиантиклиналь небольшой седловиной разделена на два поднятия: западное и восточное. На западном поднятии в отложениях нижней перми установлена небольшая нефтяная залежь размером 0,5x1,5 км, из которой при открытом фонтанировании были получены притоки нефти. В скважинах по всему разрезу от нижнего мела до нижней перми включительно (в интервале от 70 до 1955 м) зафиксированы нефте- и битумопроявления различной интенсивности. Максимальные скопления нефти встречаются в пограничной зоне между самой верхней частью нижнекожевниковской свиты и нижней – верхнекожевниковской. В процессе опробования из самых верхних горизонтов нижнекожевниковской свиты были получены суточные дебиты нефти до 12,3 м³/сут. и газа – до 1455 м³/сут. (скв. 102-Р, интервал 1583–1670 м). Следует отметить, что скважина при этом фонтанировала, но притоков воды не наблюдалось. Однако в других скважинах вместе с нефтью поступала и вода, примерно в равных объемах, а среднесуточные дебиты нефти составляли 0,1–2,6 м³. На восточном поднятии Южно-Тигянской антиклинали выявленная в пермских песчаниках нижнекожевниковской свиты нефтяная залежь, по-видимому, обладает более значительными размерами, чем на западном поднятии, но нефть имеет высокую вязкость (Калинко, 1959).

1.2. ПРИРОДНЫЕ БИТУМЫ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Под природными битумами, в отличие от искусственных (технобитумов), понимаются твердые, вязкие, и пластичные дериваты нефти, образованные в результате естественных процессов (испарение, окисление, биodeградация и т.п.) преобразования углеводородных систем в

земной коре. Месторождениям и проявлениям природных битумов на Сибирской платформе посвящена достаточно обширная литература (Демокидов, Первуинский, 1952; Кабаньков, 1954; Калинин, 1959; Емельянцева и др., 1959, 1960; Данюшевская и др., 1969; Гусева и др., 1971; Иванов, 1979; Иванов, Клубов 1979; Баженова и др., 1979; Соколов и др., 1979; Гольдберг, 1981; Клубов, 1983; Полякова, Стасова, 1983; Каширцев, 1988 и др.).

Битумы Оленекского поднятия

Природные битумы на Оленекском поднятии и смежном платформенном крыле Лено-Анабарского прогиба представляют собой наиболее интересный объект на северо-востоке Сибирской платформы, как по стратиграфическому диапазону распространения (от венда до юры), так и по масштабности явления.

Центральнооленекское битумное месторождение расположено в пределах западного склона Оленекского поднятия к северу от Кютюнгинского грабена на участке, прилегающем к р. Оленек (рис. 1-5).

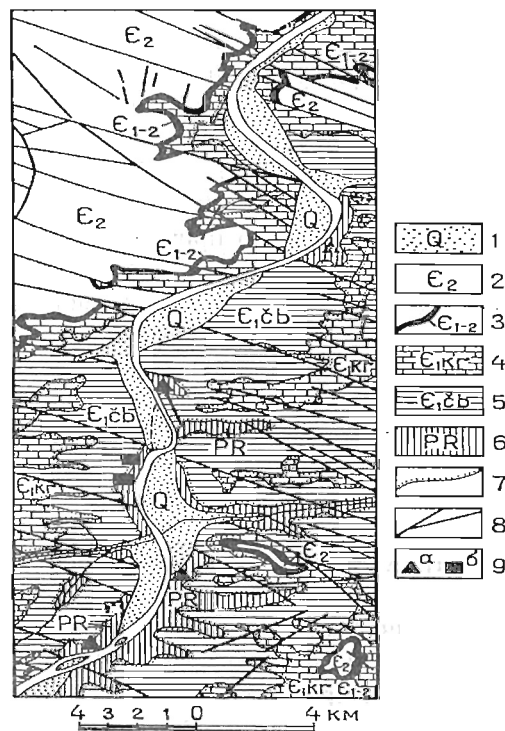


Рис. 1-5. Карта-схема Центральнооленекского месторождения природных битумов.

Отложения: 1 – четвертичные; 2 – среднекембрийские; 3 – нижне-, среднекембрийские (куонамский горизонт); 4 – нижнекембрийские (куранахский горизонт); 5 – нижнекембрийские (чабурский горизонт); 6 – вендские (туркутская свита); 7 – границы несогласного залегания; 8 – разрывные нарушения; 9 – битумонасыщенные породы: а – кавернозные доломиты венда, б – песчаники и гравелиты чабурского горизонта

В строении Оленекского поднятия принимают участие породы двух основных структурных этажей: раннепротерозойского фундамента и платформенного чехла. Наиболее древние образования, относящиеся к фундаменту, обнажаются в восточной части свода, в бассейне рр. Соллоли и Эекит. Это метаморфизованные осадочные образования эекитской серии, собранные в изоклинальные складки северо-западного простирания, прорванные интрузиями гранитоидов. К западу от выходов эекитской серии эти дислоцированные толщи с угловым несогласием перекрываются отложениями сололийской серии рифея, погружающимися на северо-запад с углами от 2 до 10°. В свою очередь эти образования трансгрессивно перекрываются породами венда и кембрия, которые полого погружаются на север и запад с углами 1–2°. Склоны Оленекского поднятия осложнены небольшим количеством пликативных дислокаций и многочисленными разрывными нарушениями. В пределах западной части Оленекского поднятия, в области развития битумонасыщенных пород венда и нижнего кембрия разломы формируют пять крупных блоков северо-западного простирания шириной от 5 до 25 км, смещенных относительно друг друга на 100–250 м. Они образуют сложный горст, в котором центральный блок наиболее приподнят, а блоки, прилегающие к нему с северо-востока и юго-запада, опущены. Крупные блоки осложнены многочисленными небольшими нарушениями, определяющими мелкоблоковое строение района.

Рифейские отложения (сололийская серия) представлены терригенно-вулканогенными и карбонатными породами, образующими шесть крупных ритмов осадконакопления, выделяемых в ранге свит (осорхаятинская, сыгынахтакская, кютюнгинская, арымасская, дебенгдинская и хайпахская). Общая мощность рифейских отложений 820–900 м.

В составе вендского комплекса (хорбусуонская серия) выделяются мастахская, хатыспытская и туркутская свиты. Кембрийская система представлена отложениями всех трех отделов. Нижнекембрийские отложения с разрывом залегают на породах туркутской свиты и расчленяются на кесюсинскую (чабурский горизонт), еркекетскую и ноуйскую (куранахский горизонт) и нижнюю часть юнкюлябит-юряхской (куонамский горизонт) свиты.

Центральнооленекское месторождение битумов приурочено к верхней части туркутской и базальному горизонту кесюсинской свит.

Туркутская свита несогласно залегает на породах хатыспытской. В основании ее находятся линзы и пропластки карбонатных брекчий, сменяющиеся на юге поднятия песчаниками, гравелитами, конгломератами. В целом нижняя половина туркутской свиты (80–100 м) сложена серыми массивными хомогенными и обломочными доломитами. Верхняя часть свиты представлена серыми и желтыми строматолитовыми доломитами. В кровле свиты прослеживается горизонт кавернозных доломитов с онколитами мощностью до 3–4 м. Каверны обычно выполнены черным блестящим и «пороховидным» битумом. Иногда битум образует жильные скопления в трещинах в ассоциации с кальцитом. Концентрации битума варьируют в широких пределах. В отдельных штуфных пробах содержание битума достигает 10% и более, но бороздовые пробы через битумонасыщенную зону, как правило, дают содержания в десятые и даже тысячные доли процентов.

Кесюсинская свита (в настоящее время нижняя часть свиты некоторыми исследователями относится к венду) в основании имеет базальную пачку гравелитов и песчаников с линзами мелкогалечных конгломератов. Мощность ее колеблется от 12 до 45 м. Гравелиты преимущественно кварцевые, косослоистые, переслаивающиеся с кварцевыми разнозернистыми песчаниками. Конгломераты, образующие линзовидные тела (0,2–0,8 м), обычно мелкогалечные. Галька хорошо окатана, размеры ее не более 1–1,5 см. Цемент песчано-гравелитовый с карбонатами и глауконитом. В бассейне р. Оленек, в районе р. Керсюке, базальный горизонт избирательно пропитан битумом, который также играет роль цемента. В этом случае породы приобретают темно-серую и темно-коричневую окраску. Текстуры битумонасыщения массивные и полосчатые, реже – пятнистые. Концентрации битума в зависимости от степени насыщения колеблются в значительных пределах. Максимальные значения достигают 2% от веса породы, но наиболее часты значения в интервале 0,3–1,5%. Мощность зон сплошного битумонасыщения колеблется от 0,3 до 4 м. Гравийные и песчаные зерна кварца в песчаниках и гравелитах хорошо окатаны и покрыты пленочками бурых гидроокислов железа, которые подчеркивают первичный размер зерен. Вокруг зерен кварца развиты каймы регенерации, придающие зернам правильные кристаллографические очертания. Иногда наблюдаются двойные каймы регенерации. Битумы заполняют поровое пространство между регенерационными каймами разных зерен, в том случае, если зерна разбиты трещинами, битумы проникают и в них.

На левом берегу р. Оленек в районе устья р. Очугуй-Керсюке по отдельным обнажениям битумонасыщенные песчаники прослеживаются более чем на 10 км (см. рис. 4-1). В бассейне р. Оленек базальная пачка песчаников перекрывается темно-серыми и пестроцветными аргиллитами и алевролитами с прослоями известняков и известковистых песчаников (40–60 м). Завершается разрез свиты зеленовато-серыми оолитовыми известняками с линзами песчаников и гравелитов.

По данным И.М.Битермана, определение абсолютного возраста по глаукониту из базальной пачки (545 млн. лет) и находки хиолитов и брахиопод в верхней части свиты позволяют датировать ее возраст нижним кембрием. Мощность свиты составляет 90–130 м.

Оленекское месторождение природных битумов на северном склоне одноименного поднятия связано преимущественно с пермскими терригенными отложениями платформенного крыла Лено-Анабарского прогиба и в меньшей степени – с подстилающими их верхнекембрийскими карбонатными породами. В последнем случае, наряду с пропитанными битумами кавернозными доломитами верхнего кембрия (лапарская свита), отмечаются трещинные проявления асфальтов и асфальтитов в кальцитовых жилах, пересекающих средне- и верхнекембрийские карбонатные отложения. Одно из них – Юкээбилское проявление – впервые упомянуто в дневниках врача А.Е.Фигурин (члена экспедиции П.Ф.Анжу, 1821–1823 гг.), описавшего «горную смолу», стекающую с береговых скал р. Оленек. Действительно, проявление, а точнее два близких проявления, выглядят очень эффектно. В береговом уступе среднекембрийских известняков тюессалинской свиты на левом берегу р. Оленек, в 6 км ниже устья Юкээбил-юрях, обнажаются две субпластовых жилы крупнокристаллического кальцита (исландского шпата). Мощность нижней жилы 0,7 м, длина 7,5 м; мощность верхней 2 м, длина 8 м. В верхней части жилы межкристаллические пустоты заполнены черным вароподобным битумом, который в солнечные дни плавится и образует натечные скопления, обволакивающие кристаллы кальцита (рис.1-6). От боковых частей жилы во вмещающие известняки отходят тонкие (по 3–5 см) апофизы кальцитовых прожилков с битумом. Верхняя приконтактная зона известняков также насыщена битумами. Вблизи кальцитовых жил отмечаются субвертикальные зоны брекчированных пород, сцементированные мелкозернистым кальцитом. Для центральной части этих зон характерна сульфидная минерализация, главным образом, пирит-халькопиритовая

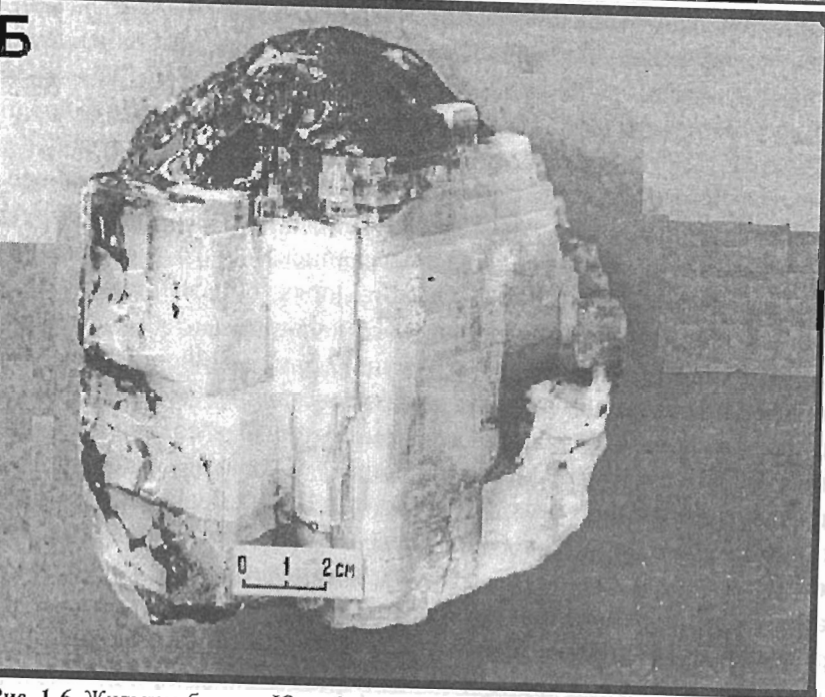
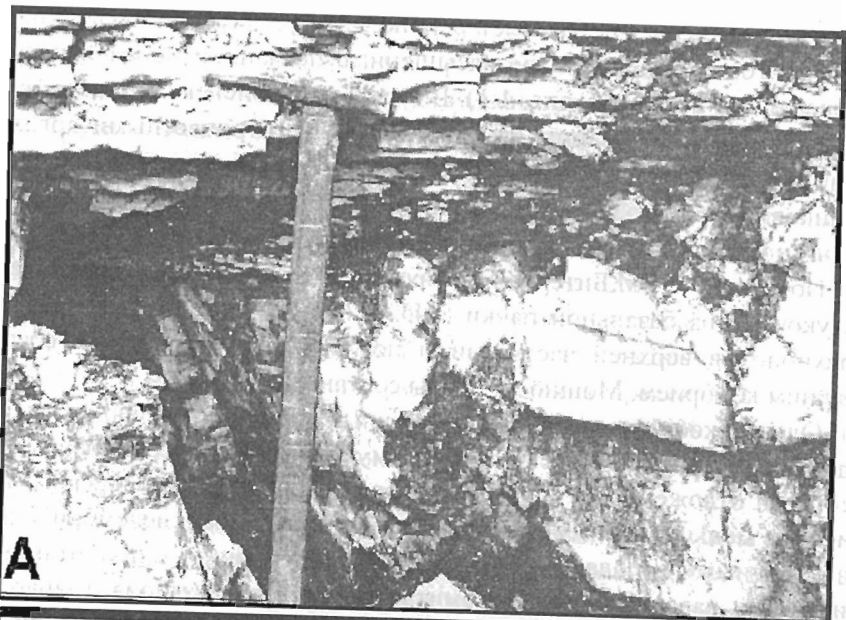


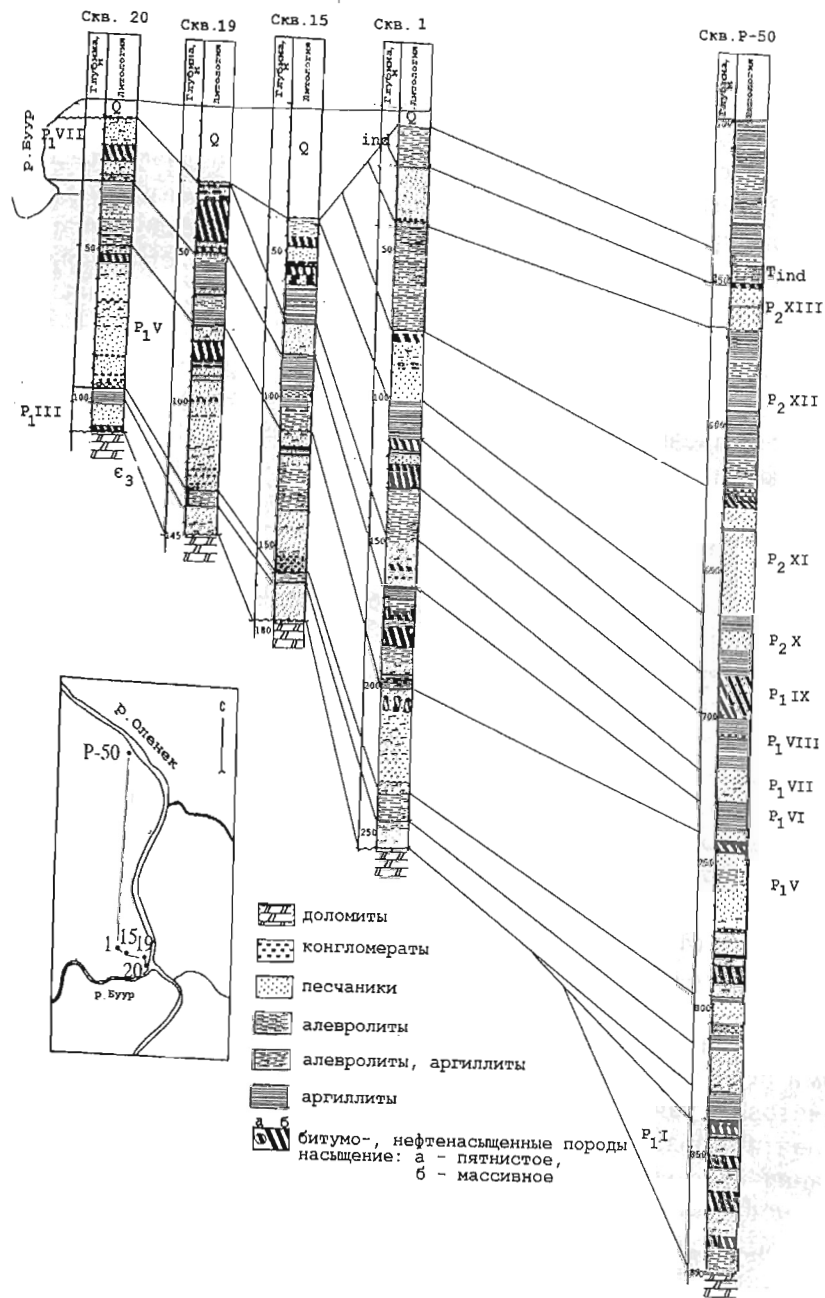
Рис. 1-6. Жильные битумы Юкэзбийского проявления; А – в обнажении по левому борту р. Оленек; Б – кристалл исландского шпата с натечным битумом

Судя по геологическим наблюдениям и результатам термовакуумной декрипитации кальцитов, выполнение трещин гидротермальными растворами осуществлялось в несколько фаз. Наиболее высокотемпературные мелкозернистые кальциты с температурами декрипитации T_g 420–500°C сформировались в первую стадию и выполняли краевые части субвертикальных зон брскчирования. Во вторую фазу (T_g 280–340°C) сформировались кальциты с сульфидной минерализацией. В третью фазу (T_g 200–280°C) кристаллизовалась основная масса крупнокристаллического кальцита (исландского шпата). Поступление нефти, по всей видимости, осуществлялось или в последнюю фазу с относительно низкотемпературными термальными растворами, или, скорее всего, в эпитермальную стадию. В пользу последнего предположения свидетельствует отсутствие следов нефти в газожидких включениях в кальцитах, а также отсутствие продуктов, типичных для гидротерм – антраксолитов, керитов, гатчетитов.

Залежи природных битумов в пермских отложениях прослежены по поверхностным обнажениям на расстояние около 120 км в бассейнах нижнего течения р. Оленек и его притоков – рр. Буур, Хорбосуонка и других. По падению пород к осевой части Лено-Анабарского прогиба горизонты битуминозных пород протягиваются на расстояние более 50 км до скважины Р-50 глубиной 1050 м (рис. 1-7). В разрезе последней вскрыты девять горизонтов с битумами, в поднятом керне отмечались проявления жидкой нефти.

В 1966–1967 гг. на Усть-Буурском участке месторождения с целью предварительной оценки запасов и перспектив использования оленекских битумов было дополнительно пробурено 20 колонковых скважин (руководитель работ В.Л.Иванов; НИИГА).

Пермские отложения, содержащие основную массу битумов, трансгрессивно перекрывают доломиты лапарской свиты верхнего кембрия и представлены разномасштабными полимиктовыми песчаниками дельтового и мелководно-морского генезиса, чередующимися с пачками переслаивания мелкозернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов. В районе выходов на поверхность пермские слои залегают почти горизонтально, по мере погружения под мезозойские образования на северо-восток углы наклона увеличиваются до 1–2°. Общая мощность пермских отложений в обнажениях оценивается в 100–150 м, в северном и северо-восточном направлениях она возрастает и в скв. Р-50 достигает 340 м. Пермские отложения со стратиграфическим несогласием перекрываются глинистыми породами нижнего триаса.



В разрезе перми выделяется 13 песчаных и алевро-аргиллитовых пачек (Иванов, 1979). Две нижние присутствуют лишь в разрезе скв. P-50, а на Усть-Буурском участке они выклиниваются. Наиболее выдержанной песчаной пачкой является пятая (P₁₋₅), мощность которой в определенных разрезах достигает 45 м. В седьмой песчаной пачке (P₁₋₇) битумонасыщенные разности пород наиболее выдержаны по площади. Мощность зон сплошного битумонасыщения в этой пачке достигает 15 м. Обычно же распределение битумов неравномерно и в большинстве случаев контролируется коллекторскими свойствами пород. Представление о содержаниях битума в песчаниках и их коллекторских свойствах можно получить из данных табл. I-1.

Таблица I-1

Битумонасыщенность и коллекторские свойства пород Оленекского месторождения битумов (по В.Л.Иванову, 1967 г.)

№ скв.	Возраст	Глубина, м	Литология	Битум	Порист., %	Прониц., мкм ²
1	2	3	4	5	6	7
1	P2-IX	129.0	Песчаник	6.20	24.20	2.89
1	P2-IX	131.0	Песчаник	10.84	25.90	17.05
3	P1-VI	96.0	Песчаник	3.48	н.о.	н.о.
4	P1-VI	45.0	Песчаник	1.87	23.20	3.10.
4	P1-V	62.5	Песчаник	2.82	11.20	0.01
4	P1-III	105.7	Алевролит	0.99	24.20	0.24
5	P1-VII	10.6	Песчаник	1.79	27.90	2.28
5	P1-VI	42.0	Песчаник	0.53	24.60	4.29
5	P1-VI	50.0	Алевролит	2.71	14.90	н.о.
5	P1-III	122.0	Песчаник	2.19	24.90	3.35
7	P2-X	50.8	Песчаник	1.09	25.10	н.о.
7	P1-VI	107.5	Песчаник	2.44	20.00	1.51
7	P1-VI	112.6	Песчаник	0.13	19.10	0.28
7	P1-VI	126.7	Песчаник	1.94	24.10	3.05
7	P1-V	139.5	Песчаник	2.15	24.30	5.03
11	P1-VII	2.0	Песчаник	4.28	19.30	0.34
11	P1-VII	5.2	Песчаник	2.09	12.00	0.40
11	P1-VI	24.3	Песчаник	1.75	15.80	0.20
11	P1-V	39.7	Песчаник	0.78	21.70	2.06
11	P1-V	42.3	Песчаник	1.08	15.90	0.54
11	P1-V	44.1	Песчаник	0.60	19.00	0.34
12	P1-VII	5.0	Песчаник	3.15	18.30	0.84

Рис. 1-7. Разрез пермских отложений Оленекского месторождения битумов

1	2	3	4	5	6	7
12	P1-VII	6.0	Песчаник	4.63	21.50	0.86
12	P1-VI	26.2	Песчаник	5.65	22.20	1.76
12	P1-VI	27.7	Песчаник	2.60	17.50	0.24
12	P1-V	45.2	Песчаник	1.45	19.80	0.89
13	P1-VII	41.2	Песчаник	2.51	20.20	0.64
13	P1-V	77.0	Песчаник	0.35	21.90	0.64
14	P1-VII	60.2	Песчаник	2.13	18.00	0.37
14	P1-VII	111.3	Песчаник	4.20	15.20	н.о.
19	P1-VII	34.0	Песчаник	3.72	17.60	0.22
20	P1-III	114.0	Песчаник	5.00	21.10	3.34

Коллекторские свойства пермских песчаников, как и интенсивность их битумонасыщенности, наряду с уплотнением, определяются типом и составом цемента. Наиболее насыщены битумами крупно- и среднезернистые разности песчаников с каолиновым и гидрослюдисто-каолиновым цементом или почти полностью лишенные минерального цемента, роль которого в породах играет сам битум. Содержание последнего в песчаниках может достигать 10%. После экстракции такие песчаники рассыпаются. Плотными и обычно не содержащими сколько-нибудь значительных количеств битумов являются песчаники с известковистым цементом. Неравномерное распределение карбонатного цемента (слоистое, пятнистое и т.п.) в отдельных песчаниковых горизонтах определяло и селективное насыщение пород нефтью, создавая самые прихотливые битуминозные текстуры: массивные, изометричные, сгустковые, полосчатые и др.

Судя по данным анализов элементного и группового состава оленекских битумов, все они, по классификации В.А.Успенского и др. (1964), относятся к классам мальт, асфальтов и асфальтитов, причем степень гипергенного превращения зависит как от глубины залегания пород, так и от ряда других факторов. В образцах, отобранных из поверхностных обнажений, битумы обычно принадлежат к классам асфальтитов, реже – асфальтов. Консистенция их твердая. С увеличением глубины залегания степень гипергенной преобразованности битумов снижается. В интервале глубин от 20 до 80 м битумы представлены асфальтами и мальтами. Начиная с глубины 100 м мальты начинают преобладать над асфальтами, а уже на глубине 166 м в скв.К-7 отмечены проявления жидкой нефти. Несомненно, что Оленекское месторожде-

ние битумов некогда являлось крупнейшим многопластовым месторождением нефти.

Запасы битумов подсчитаны В.Л.Ивановым отдельно для Усть-Буурского участка и для всего месторождения в целом. Степень достоверности этих подсчетов различна. Прогнозные запасы битумов по всему Оленекскому месторождению В.Л.Ивановым подсчитаны для площади, южная граница которой совпадает с выходами битуминозных пермских пород на поверхность от р. Олонгдо на востоке до р. Тонолдо на западе. Северная граница проведена по широте скв. Р-50. Размеры площади 4800 км². Для пластов с содержанием битума выше 2% запасы оцениваются в 1,3 млрд. т, для менее концентрированных битумов (0,1–2%) – в 2,2 млрд. т. Вероятно, эти цифры являются несколько заниженными, так как битумы лапарской свиты в расчет не принимались. Для Усть-Буурского участка запасы битумов определяются в 18 млн. т.

Битумы Мунского поднятия

Верхнемунское битумное поле. Залежь природных битумов в верховьях р. Чимидикен (приток р. Муна) была установлена в результате неглубокого колонкового бурения, проведенного 3-й экспедицией объединения «Аэрогеология» на юго-западном склоне Мунского поднятия в 1978 г. (Соколов и др., 1979).

Бурением был изучен разрез четвертичных, юрских и среднекембрийских отложений общей мощностью до 20 м. В основании разреза вскрыты среднекембрийские известняки майского яруса, на которых трансгрессивно залегают терригенные отложения нижней юры. Юрские отложения сложены преимущественно песками, в основании которых нередко отмечаются линзы галечников и гравелитов (по 0,1–0,5 м). Пески серые с зеленоватым оттенком, мелко- и среднезернистые. Битумонасыщенные разности имеют темно-коричневый и черный цвет. Среди песков отмечаются линзы песчаников, алевролитов и глин, обломки известняков, рассеянная галька кремней, растительный детрит. Мощность этой пачки изменяется от 2–3 м до 12–15 м. Выше залегают пачки глин серого цвета, вязкие, обогащенные песчаным материалом. Многочисленные остатки фауны двустворок и белемнитов свидетельствуют о плинсбахском возрасте вмещающих отложений. Нижнеюрские отложения перекрываются песками, глинами и суглинками четвертичных образований.

Битумонасыщенные нижнеюрские породы прослежены профилем из 10 скважин на протяжении более 3 км. Они представляют собой своеобразный горизонт сцементированных битумом песков, галечников и гравия, залегающий в основании базальных слоев нижней юры мощностью до 3 м. На северо-восточном окончании профиля этот горизонт постепенно выклинивается, т.е. битуминозные песчаники представляют собой литологически экранированную залежь, связанную с региональным выклиниванием юрских отложений на склоне Мунского поднятия. Насыщение песчаников битумом обычно равномерное, массивное, концентрации битумов достигают 10% от веса породы. В участках неравномерного распределения глинистого вещества в породе отмечается селективное пятнистое насыщение и снижение концентраций битума до 2–3%. В подстилающих кембрийских известняках битумы встречаются спорадически и обычно выполняют трещины и мелкие каверны. Судя по данным элементного и группового компонентного состава, битумы в терригенных и карбонатных породах представляют собой продукты гипергенного преобразования нефти до уровня асфальтов-асфальтитов.

Моторчунское битумное поле (Каширцев, 1988) находится к востоку от Верхнемунского поля на региональном погружении мезозойских отложений к приосевой части Предверхоаянского прогиба. В районе рр. Муна и Моторчуна происходит последовательное налегание юрских отложений на верхне- и среднекембрийские образования; на юго-востоке в районе п. Жиганск колонковой скважиной под юрскими образованиями вскрыты породы верхнего протерозоя. На северо-восток от устья Моторчуны, где в разрезе появляются вулканогенные триасовые и терригенные пермские отложения (Джарджанская параметрическая скважина), последние залегают уже на раннепротерозойском фундаменте (эекитская серия).

В бассейне рр. Муна и Моторчуна мезозойские отложения моноклинально падают к востоку с углами наклона $0,20-0,30^\circ$. На левобережье р. Моторчуна и у устья р. Менгкере намечается флексуобразный перегиб, являющийся, по-видимому, северо-восточным ограничением Мунского поднятия. В пределах флексуры углы наклона достигают 15° и на восток выполаживаются до $1-2^\circ$. На юго-востоке флексура переходит в зону разлома, по которой опущены восточные блоки с амплитудой, достигающей 200 м.

На р. Муна непосредственный контакт кембрийских и юрских пород не вскрыт. Вслед за выходами куонамской свиты (нижний и сред-

ний кембрий) по правому берегу р. Муна у устья руч. Киенг-Аппа обнажаются горизонты синемюра – нижнего плинсбаха, представленные слаболитифицированными зеленовато-серыми и коричневатými битуминозными песчаниками с обильной фауной двустворок. Видимая мощность вскрытой части базальных горизонтов юры не превышает 2 м.

Более подробно этот интервал изучен на р. Моторчуна, в 15 км ниже устья руч. Оттох. Здесь на левом берегу р. Моторчуна вскрыт непосредственный контакт среднекембрийских (оленекский горизонт) и нижнеюрских отложений.

Среднекембрийские образования представлены чередованием светло-серых известняков с мергелями зеленого и шоколадно-коричневого цвета. Известняки и мергели разбиты рядом систем трещин, из которых вертикальные трещины, имеющие субмеридиональное простирание, выполнены черным битуминозным кальцитом. Толщина прожилков невелика и не превышает 3–5 мм. Трещины, выполненные битуминозным кальцитом, прослеживаются на всю видимую высоту обнажения и «утыкаются» в подошву юрских отложений.

В основании юрских отложений залегают глинистые алевролиты, чередующиеся со слабоуплотненными аргиллитами, содержащими небольшие линзочки песков и галечников. В алевролитах – многочисленные обломки раковин двустворок, растительный детрит. Галечники сложены окатанными известняками, пестроокрашенными мергелями и разноцветными кремнями. Комплекс двустворок позволяет относить базальные слои на р. Моторчуна к синемюру – нижнему плинсбаху.

Практически весь 15-метровый разрез нижней песчано-алевролитовой толщи содержит повышенные концентрации нафтидов. В полевых условиях это определяется по типичному «нефтяному» запаху, издаваемому породами. Химико-битуминологические исследования также свидетельствуют о том, что в разрезе юрских отложений битумонасыщенной является нижняя песчано-алевролитовая пачка. Вышележащие плинсбахские и тоарские глинисто-алевролитовые породы и среднеюрские песчаники повышенных концентраций битумов не содержат. В собственно базальной (нижнеплинсбахской) песчано-алевролитовой пачке распределение нафтидов неравномерно и определяется литологическим составом отложений. В песчаниках содержание нафтидов достигает 0,7%, в алевролитах, как правило, не превышает 0,3%, а самые минимальные концентрации связаны с аргиллитами и плотными глинистыми известняками.

1.3 СИНГЕНЕТИЧНО-БИТУМИНОЗНЫЕ ФОРМАЦИИ

На северо-востоке Сибирской платформы среди осадочных образований докембрия и нижнего палеозоя развито несколько комплексов (осадочных формаций), для которых характерны повышенные концентрации органического вещества и значительная степень его битуминизации (Баженова, 1986). Как правило, породы этих формаций обладают «нефтяным» запахом и рассматриваются в качестве основных источников нефти. Наиболее яркими представителями являются хатыспытская (венд) и куонамская (нижний-средний кембрий) сингенетично-битуминозные формации.

Хатыспытская формация (свита) широко распространена на северо-восточной переклинали Оленекского поднятия и наиболее хорошо обнажена в бассейне р. Хорбусуонка и ее притока – р. Анабыл. Здесь породы свиты со стратиграфическим несогласием перекрывают мастахскую свиту и в свою очередь также со стратиграфическим несогласием перекрываются базальными слоями туркутской свиты. В основании хатыспытской свиты залегают светлые с желтоватым оттенком кварцевые конгломераты, гравелиты и косослоистые песчаники, мощность которых колеблется от 6 до 10 м. Вышележащая часть свиты (90–100 м) сложена темными, почти черными битуминозными тонкослоистыми известняками, содержащими линзы и пропластки темных массивных тонкозернистых известняков. Тонкослоистые известняки при выветривании расслаиваются на листочки, образующие осыпи, среди которых массивные битуминозные известняки обнажены гораздо лучше. Завершается разрез свиты (40–50 м) пачкой переслаивания светлых окремненных доломитов и доломитистых известняков, с тонкослоистыми битуминозными известняками, близкими по облику к породам средней пачки. Общая мощность свиты оценивается в 150–160 м.

На западном и юго-западном склонах поднятия отложения хатыспытской свиты последовательно «срезаются» вышележащими образованиями туркутской свиты, и в бассейне р. Кютюнгда последняя ложится с размывом на рифейские породы дебенгдинской свиты (Вендская система..., 1985). Севернее, в Лено-Анабарском прогибе, судя по разрезам глубоких скважин на Бурской и Хастахской площадях, хатыспытская свита несколько увеличивается в мощности (до 180 м), сохраняя свои основные литологические особенности.

На Оленекском поднятии в бассейне р. Хорбусуонка возраст хатыспытской свиты и нижней части туркутской свиты по хемотратиграфическим реконструкциям может быть определен в интервале 544–550 млн. лет (Pelechaty et al., 1996), между верхнетуркутским изотопным минимумом и мастахским максимумом (рис. 1-8). Последний хорошо коррелируется с содержащей единоклеточные фоссилии формацией Зарис (нижняя часть группы Нама; Намибия). Идеализированный профиль по изотопному составу углерода карбонатных пород принят в соответствии с «калибровкой» вендских отложений группы Нама, где абсолютный возраст определен по вулканическим породам, а изотопия углерода – по прослоям карбонатных отложений (Grotzinger et al., 1995).

Куонамская формация битуминозных отложений глинисто-карбонатного и кремнисто-карбонатно-глинистого состава распространена в пределах так называемой Юдомо-Оленекской фациальной области, которая простирается от бассейнов рр. Оленек и Анабар в юго-восточном направлении до бассейнов рр. Мая и Юдома. С запада и севера эта открыто морская фациальная область ограничивается полосой рифовых массивов (рис. 1-9). На западе, за полосой рифовых массивов, формировались лагунные, нередко эвапоритовые отложения (Кембрий Сибирской платформы, 1972).

В Юдомо-Оленекской фациальной зоне в течение позднеботомского, тойонского и амгинского веков кембрийского периода сформировалась маломощная (25–60 м) толща доманикоидных осадков, сохранившая свои литологические особенности на обширнейшей площади. Эта толща, получившая название куонамской формации, сложена преимущественно черными и коричневыми тонкослоистыми битуминозными аргиллитами, кремнистыми аргиллитами, мергелями и известняками. Повсеместно породы формации обогащены органическим веществом, количество которого достигает 30% от массы породы. Характерная темная окраска пород хорошо отличает формацию как от подстилающих, так и перекрывающих отложений.

В Оленекском бассейне (рис. 1-10) формация носит название собственно куонамской свиты, в строении которой выделяются три ритма осадконакопления, соответствующих ботомскому (верхняя часть), тойонскому и амгинскому ярусам. К ботомскому ярусу относится нижняя часть свиты (бороулахский горизонт) мощностью от 1 до 4 м преимущественно горючих сланцев с фосфатносными конкрециями, содержащими фауну зоны *Bergeroniellus*.

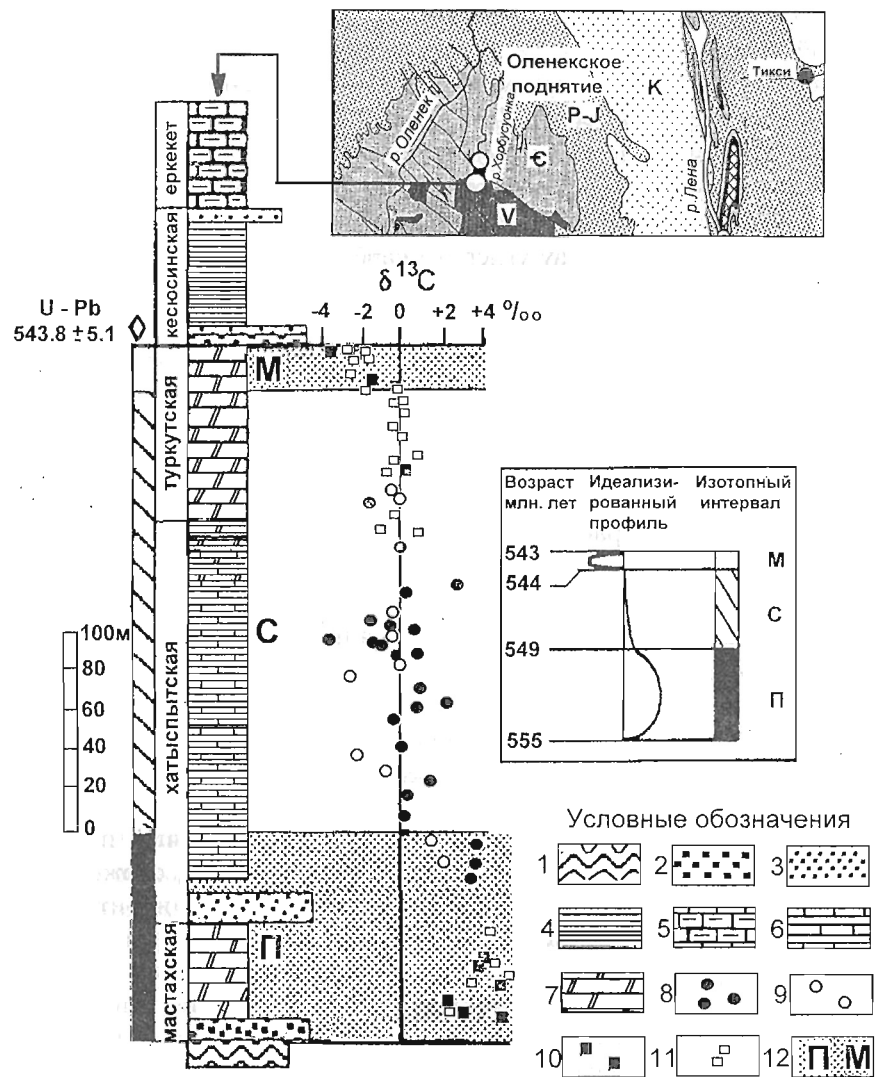


Рис. 1-8. Хемостратиграфическая датировка вендских отложений Оленекского поднятия. 1 – нижнепротерозойский складчатый фундамент (эокитская серия); 2 – конгломераты и гравелиты; 3 – песчаники; 4 – аргиллиты и алевролиты; 5 – пестроцветные мергели; 6 – темные битуминозные известняки; 7 – доломиты.

Значения изотопного состава углерода: 8 – для неизмененных известняков; 9 – для перекристаллизованных известняков; 10 – для неизмененных доломитов; 11 – для перекристаллизованных доломитов; 12 – плюсовые (П) и минусовые (М) изотопные интервалы

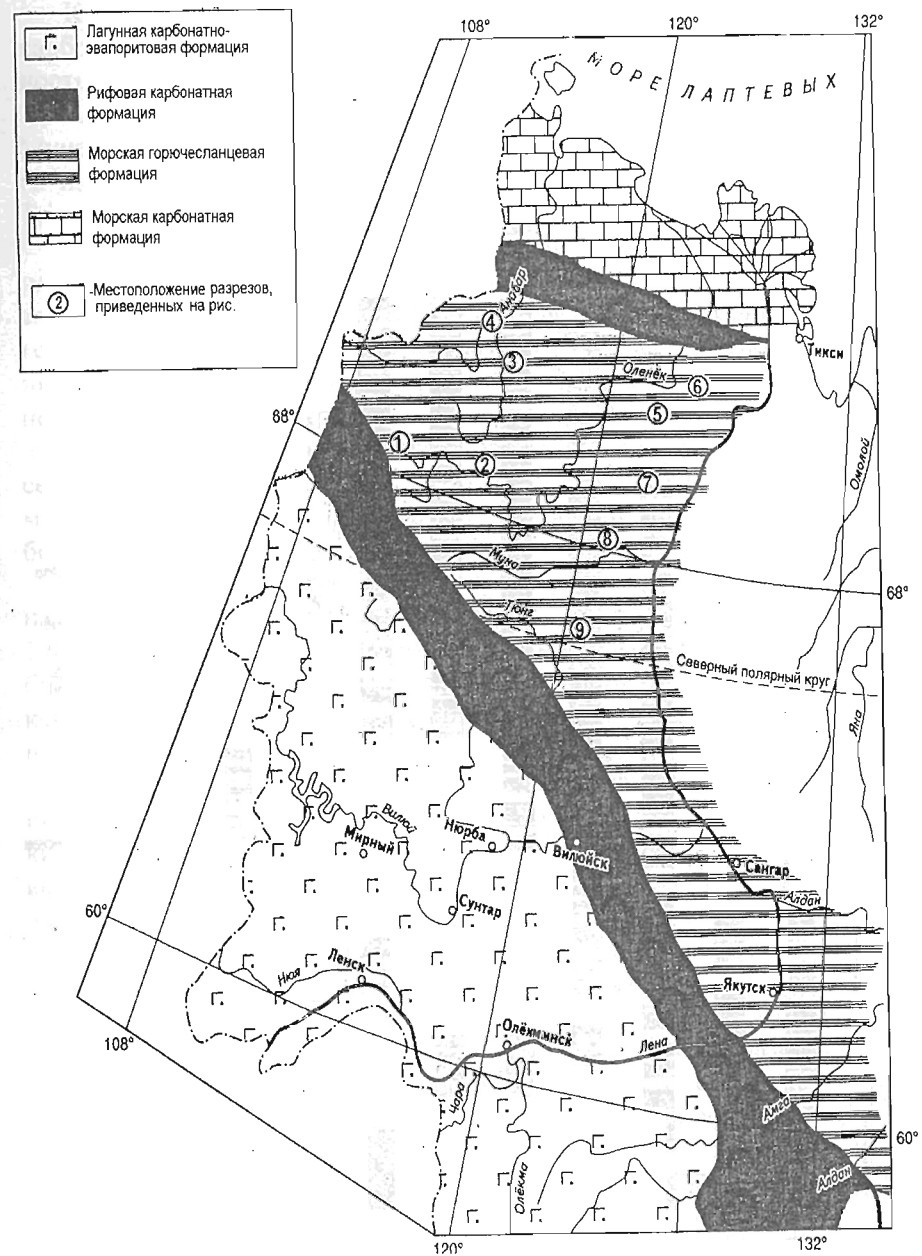


Рис. 1-9. Типы ниже-, среднекембрийских (куонамское время) отложений на востоке Сибирской платформы

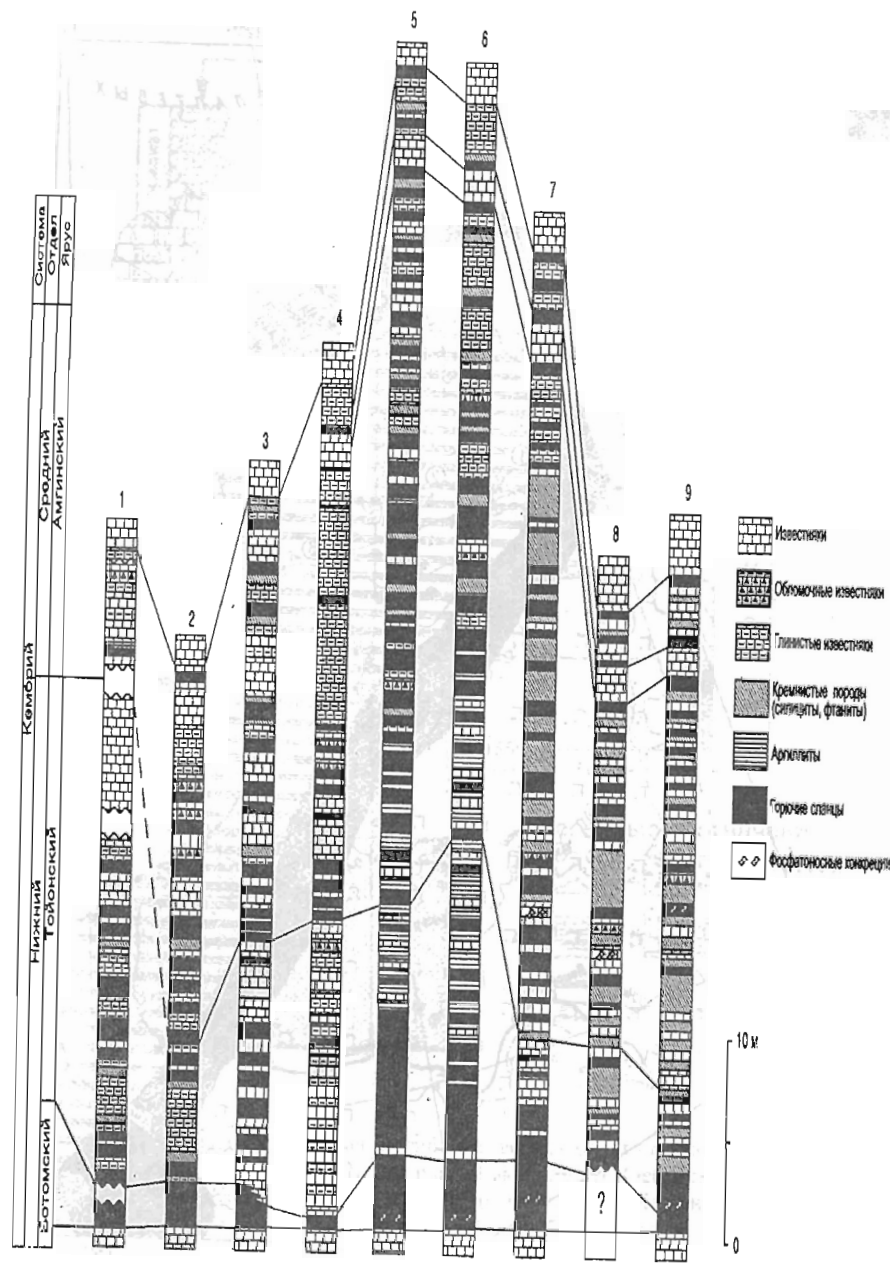


Рис. 1-10. Схема сопоставления разрезов куонамского горючсланцевого горизонта Оленокского района. Местоположение разрезов см. на рис. 1-9

К тойонскому ярусу относятся слои преимущественно глинисто-карбонатного состава с фауной зон *Lermontovia* и *Anabaraspis*. Мощность яруса 6–15 м.

Амгинский ярус сложен карбонатно-кремнистыми отложениями на Мунском поднятии и глинисто-карбонатными – на востоке Анабарского щита и содержит фауну трилобитов: *Oryctocephalus*, *Kuonamkites*, *Triplagnostus gibbus*, *Tomagnostus fissus*.

Вблизи кровли куонамской формации выделяется маркирующий пласт светлых кристаллических известняков (малокуонамский горизонт), прослеживающийся практически на всей территории Оленокского бассейна. Перекрывающие куонамскую формацию светлые известняки оленокского горизонта в нижней своей части (10–15 м) также относятся к амгинскому ярусу.

Общая мощность куонамской формации в Оленокском палеобассейне изменяется от 25 до 60 м. На западе, в зонах рифовых построек, мощность синхронных куонамской формации отложений возрастает более чем в 10 раз.

В Синско-Ботомском районе стратиграфическими аналогами куонамской свиты являются синская и куторгиновая свиты (Переладов, 1988). Разрезы первой сложены темными битуминозными и серыми биокластическими известняками, а куторгиновой – тонкозернистыми коричневатыми известняками с прослоями калькаренитов. Общая мощность комплекса оценивается в 220–230 м.

В Юдомо-Майском бассейне отложения формации выделяются в иниканскую свиту, согласно перекрывающую глауконитовые известняки пестроцветной свиты нижнего кембрия. В разрезе иниканской свиты выделяется семь литологических пачек, нижняя из которых принадлежит ботомскому ярусу, две вышележащие – тойонскому и четыре верхних – амгинскому. Ботомская пачка (1,1 м) сложена сланцеватыми аргиллитами (горючими сланцами) с конкрециями фосфоритов. Тойонские пачки (10 м и 2 м) представлены темными битуминозными известняками и кремнистыми аргиллитами. Амгинская часть разреза образована чередованием черных мергелей с темными и серыми известняками, прослоями и линзами кремнистых пород. Мощность формации может изменяться от 20 до 200 м.

В разрезах хр. Сетте-Дабан мощность иниканской свиты возрастает до 400 м. В целом здесь в составе формации преобладают глинисто-известковистые окремненные породы, между которыми лежат переслаивающиеся черные плитчатые известняки и карбонатно-глинистые породы.

Куонамская формация объединяет достаточно специфичные по литологии отложения. В зависимости от пространственного положения (внутрибассейновая или склоновая часть) набор пород и структурно-текстурных признаков последовательно меняется.

«Внутрибассейновый» набор пород представлен преимущественно насыщенными органическим веществом карбонатно-кремнисто-глинистыми отложениями. Главными из них являются черные тонкогоризонтально-слоистые аргиллиты и кремни, чередующиеся с темно-серыми глинистыми известняками, доломитами и мергелями, реже встречаются светлые биокластические известняки (малокуонамский горизонт).

Горючие сланцы (сапропелитовые аргиллиты) могут быть тонкоплитчатыми, листоватыми или мелкощебенчатыми, в зависимости от типа слоистости и содержания карбонатной или кремнистой составляющей. При содержании органического вещества более 10% аргиллиты становятся тонколистоватыми «легкими», т.е. типичными горючими сланцами или, как их еще называют, сапропелитовыми аргиллитами. Качество их как энергетического сырья невысокое. По данным технических анализов, подавляющее количество сланцев низкосортное – они высокозольны, теплотворная способность невелика (табл. 1-2).

Таблица 1-2

Качество горючих сланцев бороулахского горизонта куонамской формации Оленекского района по данным технических исследований (НИИГА, ВАГТ, ИГН СО РАН)

Адрес пробы	Влага W _a , %	Зольность A _c , %	Сера S, %	Смолы по- лукокс. %	Теплотв. способн., кДж/кг
1	2	3	4	5	6
р.Токур-Уджа	1.70	71.70	2.18	7.40	7728
р.Мангдахай-Уджата	2.10	73.40	1.18	6.81	7808
р.Мас-Уджа	1.80	75.80	0.88	4.66	5109
р.Мас-Уджа	3.10	69.00	0.90	6.26	7117
р.Неккекит	2.70	65.70	2.00	4.63	5075
р.Оленек	2.50	74.10	2.40	6.00	6787
р.Амыдай	1.90	72.70	1.39	4.89	7242
р.Огонер-Юрях	2.30	79.50	0.50	4.59	5025
р.Тенгелях	2.50	74.10	2.40	6.00	6787
р.Чомордоох	2.06	77.17	1.45	6.21	7075
р.Бороулах	2.30	72.90	1.84	5.53	6530
р.Торкукуй	2.60	68.30	0.88	9.55	9084

1	2	3	4	5	6
р.Кютюнгде	0.66	72.28	0.89	2.08	3879
р.Улахан-Тирэхтэх	0.00	76.73	4.71	6.62	7569
р.Муна	2.15	78.00	1.26	4.84	5343
р.Кюленке	1.35	71.15	0.98	3.40	6690
р.Маспакы	2.00	61.30	1.50	9.66	11368
р.Делингдэ	0.90	76.90	1.14	5.09	5653
р.М.Куонамка	1.40	64.50	2.10	6.95	7979
р.Улэгир	4.40	84.70	13.60	3.18	3255
р.Олигир-Чарас	2.70	71.50	1.70	7.11	8176
р.Арга-Сала	0.82	78.14	1.90	4.93	5456

При изменении количества карбонатного или кремнистого материала могут образовываться все переходные к известнякам или силицитам разности пород. В аргиллитах часто в качестве включений присутствуют кристаллики пирита.

Силициты содержат до 90% и более SiO₂. По внешнему виду это черные толстоплитчатые, с раковистым изломом и острыми краями породы с отчетливо выраженной тонкой горизонтальной слоистостью. Нередко по слоистости располагаются вкрапления пирита. По содержанию глинистой примеси могут быть выделены относительно чистые силициты и с различной примесью глинисто-карбонатного материала, образующие переходные разности пород.

Известняки и доломиты в качестве чистых разностей пород весьма редки и присутствуют главным образом с существенной примесью кремнисто-глинистого материала. Они, как правило, окрашены в темные цвета, при ударе издадут характерный битуминозный запах. По структурно-текстурным особенностям выделяются комковатые (микромкомковатые) известняки с примесью органического и глинистого материала, иногда слагающего основную массу породы. Редко встречаются кристаллические известняки, значительно чаще – биогенные разности. В амгинском ярусе распространены агностидовые известняки и мергели, сложенные массовыми остатками панцирей трилобитов.

Фосфатоносные породы в куонамской формации имеют определенную стратиграфическую приуроченность, причем некоторые уровни, обогащенные фосфатами, имеют региональный характер (Бахтуров и др., 1988; Переладов, 1988). В начале трансгрессивных этапов ботомского и амгинского веков фосфатонакопление локализуется во внутренних частях бассейна, а в период регрессии смещается на склоны рифовых массивов.

Наиболее концентрированное фосфатонакопление связано с породами ботомского яруса, с бороулахским горизонтом и подстилающими его слоями. В основном это стяжения фосфоритов самой разнообразной формы, большей частью уплощенно-линзовидных и сферических, с содержанием P_2O_5 до 31%. Обычно коэффициент конкреционосности составляет 0,2–0,3. Наряду с фосфатами в конкрециях присутствуют глинистые минералы, а также кальцит, доломит, полевые шпаты, кварц и пирит.

С горючими сланцами и аргиллитами в породах куонамского комплекса связаны повышенные концентрации V, Ni, Mo, Co, U, Cr, Cu и ряда других элементов (Гавшин и др., 1984; 1987). При этом обогащение пород элементами большей частью тяготеет к «внутрибассейновым» участкам развития формации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основными объектами предлагаемого исследования являлись так называемые молекулы-биомаркеры (хемофоссилии) в нефтях, природных битумах и некоторых сингенетично-битуминозных отложениях северо-восточной периферии Сибирской платформы. Эти молекулы, синтезированные древними организмами и сохранившие свои структурные особенности в ископаемом органическом веществе, а также в генерированных им углеводородах, в зарубежной литературе получили название «отпечатков пальцев» (finger prints).

2-1. БИОМАРКЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ НАФТИДОВ

Успехи органической геохимии каустобиолитов (горючих полезных ископаемых) позволяют говорить о возможном новом направлении и, вероятно, новой отрасли знания – «молекулярной палеонтологии», т.е. науки об эволюции органического мира Земли на молекулярном уровне. Основоположником этого направления является известный био- и геохимик М.Кальвин, который в своей работе «Химическая эволюция» изложил научное, практическое и философское значение исследований молекулярных структур ископаемого органического вещества и его производных. Что касается нефтей и их дериватов, то М.Кальвин считал, что их состав должен быть изучен очень точно, вплоть до мельчайших деталей (Кальвин, 1971).

Идеи М.Кальвина нашли свое отражение и развитие в работах П.Альбрехта, О.А.Арефьева, Т.К.Баженовой, О.К.Баженовой, М.Блюмера, Н.Б.Вассоевича, Д.Вельте, А.Н.Гусевой, В.Зейферта, А.Енсмингера, А.Э.Конторовича, Ж.Коннана, С.Г.Неручева, Ю.Рулкоттера, Ю.Молдована, Б.Тиссо, Ги Уриссона, П.Филла, Дж.Ханта и многих других исследователей. Огромную роль в становлении органической геохимии как самостоятельной науки сыграли работы школы известного английского геохимика-органика Д.Эглинтонна, а в России – Ал.А.Петрова. Наиболее полное современное состояние вопроса изложено в работах Тиссо и Вельте (1981), Петрова (1971, 1984), Петерса с коллегами (Peters and Moldowan, 1993; Peters and Fowler, 2002), Баженовой и др. (2000) и др.

Развитие органической геохимии за последние годы во многом объяснено внедрением новых аналитических и физико-химических методов исследования, позволяющих разделять и идентифицировать индивидуальные соединения в сложнейших смесях органических веществ. Особая роль отводится так называемым молекулам-биомаркерам или хемофоссилиям «chemical fossils» (Eglinton et al., 1964; Eglinton and Calvin, 1967). Состав и строение этих соединений особенно интенсивно изучается в последние два десятилетия в связи с все большим внедрением органогеохимических методов в поисковую и даже разведочную нефтяную геологию, где эти методы используются для:

- определения состава и основных типов ископаемого органического вещества предполагаемых материнских отложений;
- реконструкции условий их накопления и диагенеза;
- определения «степени зрелости» (катагенетической преобразованности) органического вещества и продуктов генерации;
- генетических сопоставлений в ряду: органическое вещество материнских отложений – микронепть (битумоиды) – макронепть;
- определения степени бактериальной деградации нефтей и природных битумов в зоне гипергенеза;
- экспертизы происхождения разливов нефти при загрязнении окружающей среды и др.

Источниками нефтяных хемофоссилий служат главным образом липидные составляющие биоорганических молекул. Основными природными органическими веществами, играющими важную роль в образовании углеводородов нефтей, являются водоросли, бактерии, фито- и зоопланктон, а также высшие растения (Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1984 и др.). Липидная часть органического мира по своему составу достаточно однородна и представлена набором близких по типу строения молекул. Но вместе с тем, в зависимости от типа организмов и условий их обитания, имеются различные сочетания тех или иных биомолекул, позволяющие диагностировать участие в образовании данной нефти морских или континентальных исходных веществ. Липиды органического мира главным образом состоят из молекул, имеющих в основе неразветвленную цепь или слабоветвленные и изопреноидные звенья. Возможны также соединения, составленные из частей, принадлежащих к различным классам, например воскам, молекулы которых являются сложными эфирами высших жирных кислот и полициклических изопреноидных спиртов – стеролов. Нефтяные углеводороды могут рассматриваться как производные этих двух классов органических соединений. К числу важнейших неразветвленных молекул принадле-

жат жирные кислоты состава C_{12} - C_{26} (иногда и выше). Встречаются как насыщенные, так и непредельные кислоты и оксикислоты. Для жирных кислот (обычно находящихся в виде триглицеридов) характерно главным образом четное число атомов углерода в молекуле, так как они синтезируются в живой природе из C_2 -ацетатных единиц (Петров, 1984).

Природные воска отличаются от жиров тем, что вместо глицерина содержат стеролы или высшие жирные спирты также с четным числом атомов углерода состава C_{16} - C_{36} . Жирные кислоты, входящие в состав восков, имеют четное число атомов углерода и те же пределы молекулярной массы. Близки к ним по строению и слабоветвленные кислоты, например изо- и антеизоокислоты (или их эфиры), имеющие метильные заместители на противоположном от карбоксила конце алифатической цепи.

Исходным материалом континентального органического вещества являются преимущественно суберин и кутин. Эти соединения состоят из полимеризованных и перекрестно связанных жирных кислот и спиртов. В составе суберина важную роль играют дикарбоновые кислоты и оксикислоты состава C_{12} - C_{26} . В основе кутина лежат оксикислоты. Важным свойством этих соединений является устойчивость их к микробиальному воздействию.

Среди молекул, имеющих в основе изопреновые звенья, выделяются: монотерпены (C_{10}), сесквитерпены (C_{15}); дитерпены (C_{20}) и тритерпены (C_{30}). Циклические дитерпены чаще всего входят в состав высших растений. Среди тритерпенов (тетра- и пентациклические соединения) большая роль принадлежит стеролам C_{27} - C_{30} и различным тритерпенолам, в частности гопааноидам.

В липидной фракции бактерий широко распространены изо- и антеизоокислоты состава C_{14} - C_{18} и жирные кислоты C_{10} - C_{20} , разнообразные стеролы C_{27} - C_{29} . Для прокариотов характерны гопааноидные структуры (бактериогопантетрол и др.). Морские водоросли и фитопланктон содержат жирные кислоты C_{12} - C_{20} . Среди них преобладают пальмитиновая C_{16} и стеариновая C_{18} кислоты. Липидная фракция водорослей может содержать также до 5% нормальных алканов C_{14} - C_{32} с обычным преобладанием *n*-гептадекана. Присутствуют изо- и антеизоалканы, а также изопреноидные алканы и алкены, пристан и ботриоксен. Среди стеролов обычно преобладает эргостерол, однако в некоторых случаях в более высоких концентрациях присутствуют стеролы состава C_{29} (Philp et al., 1988). Количество липидов в водорослях может достигать

10–20%, в то время как в бактериях (в бактериальных мембранах) – 30–50% (Тиссо, Вельте, 1981).

Липиды высших растений характеризуются многими специфическими чертами, позволяющими отличать углеводороды, образовавшиеся из высших растений (континентальная исходная органика), от углеводородов, образовавшихся из морских липидов и бактерий. Липиды концентрируются в некоторых специфических частях растений: в спорах, коре, пыльце, плодах и т. д.

В липидах высших растений найдены нормальные алканы C_{10} – C_{40} со значительным преобладанием нечетных углеводородов в диапазоне $n-C_{23}$ – $n-C_{35}$ (особенно высоки концентрации углеводородов $n-C_{27}$, $n-C_{29}$ и $n-C_{31}$).

В восках широко распространены алифатические спирты с четным числом атомов углерода состава C_{24} – C_{36} . Распространены также насыщенные жирные кислоты с четным числом атомов углерода состава C_{12} – C_{26} . Присутствуют монопредельные кислоты (C_{14} – C_{20}) и оксикислоты (C_{12} – C_{26}). Для смол характерно наличие трициклических дитерпенов: абиетиновая кислота и ее производные – ретен и фихтелит. Тритерпеноиды представлены главным образом пентациклическими терпанами с шестичленным кольцом E (предшественники олеонана). Для стеролов и стеринов наиболее характерны соединения состава C_{29} : β -ситостерол, стигмастерол, кампестерин и холестерин (Петров, 1984).

Интересно отметить, что целый ряд хемофоссилий был первоначально установлен в геологических объектах и только позже удалось установить и расшифровать близкие аналогичные структуры органических соединений в живых организмах. Так, ряд предшественников органических соединений, которые первоначально были установлены в нефтях, а также в битумоидах углей и рассеянном органическом веществе (РОВ), были позже экстрагированы из мембран одноклеточных микроорганизмов. В частности, речь идет о пентациклических соединениях – гопанах, которым, как мы увидим дальше, принадлежит существенная роль в общем комплексе биологических маркеров.

Обычно к биомаркерам в нефтях и их дериватах (нафтидах) относят нормальные алканы, алканы изостроения, изопреноиды, полициклические насыщенные углеводороды (стераны, ди- и тритерпаны). В последние годы достаточно интенсивно изучаются ароматические углеводороды, сохранившие структурные особенности исходных биомолекул. Ниже мы рассмотрим лишь некоторые из биомаркеров, которые были идентифицированы в нафтидах востока Сибирской платформы и

в той и ли иной степени использованы для различных геохимических и генетических сопоставлений (рис. 2-1).

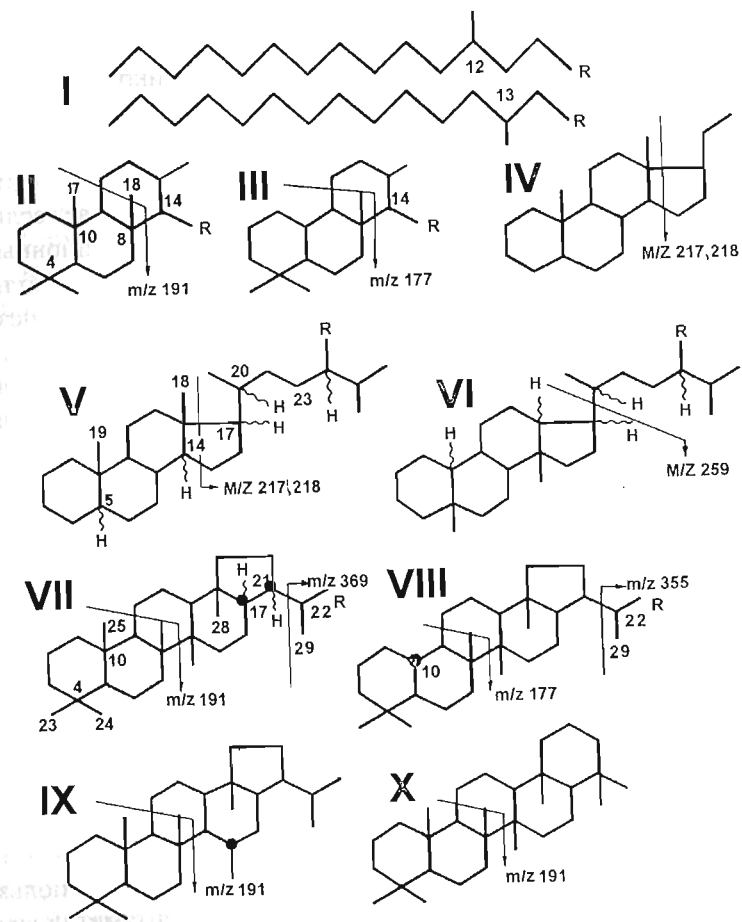


Рис. 2-1. Структуры и схемы ионной фрагментации при электронном ударе молекул-биомаркеров, идентифицированных в нафтидах востока Сибирской платформы (пояснения в тексте)

Нормальные алканы. Нефти, обязанные своим происхождением планктоно-водорослевому типу исходного органического вещества, обычно имеют максимумы распределения алканов C_{17} – C_{19} (здесь имеются в виду «отбензиненные» фракции), а генетически связанные с высшей растительностью континентальной органики – на C_{23} – C_{27} и выше, однако катагенетические преобразования могут существенно влиять на это распределение.

Алканы разветвленного строения. Длинноцепочечные изо- и антизоалканы (2- и 3-метил алканы) характерны для углеводородов, производных от микробного органического вещества параллических и озерных обстановок, где растительный материал сильно разложился во время перемежающихся периодов субаэральной микробиальной активности и затопления водой.

Другую роль играют изопреноидные углеводороды и, в частности, пристан и фитан. Исходным органическим соединением для этих изопренанов является главным образом фитол. В том случае, если нефти не прошли существенных катагенетических или деградиционных изменений, соотношение этих хемофоссилий позволяет достаточно надежно судить об окислительно-восстановительных условиях диагенеза материнских отложений (Тиссо, Вельте, 1981; Fu Jiamo et al., 1986). Преобладание пристана над фитаном обычно свидетельствует о континентальном (террагенном) органическом веществе, формировавшемся в осадках с окислительными условиями диагенеза. В органическом (аквагенном) веществе озерных и морских отложений при восстановительной обстановке диагенеза обычно фитан преобладает над пристаном.

Уникальными для большинства «древних» нефтей Сибирской платформы являются 12- и 13-монометилзамещенные алканы (Арефьев, 1993; и др., 1980; Петров, 1984). Высокие их концентрации, а также гомологичность не оставляют сомнений в их реликтовой природе (рис. 2-1, I). Вполне возможно, что эти биомаркеры связаны со спецификой исходного органического вещества докембрия Сибирской платформы и могут выполнять роль «руководящих форм» при генетических сопоставлениях и определении возраста материнских отложений рассматриваемого региона.

Трициклические алканы. Из трицикланов в природных битумах, нефтях и горючих сланцах наибольшим распространением пользуются соединения гомологического ряда со структурой пентаметилпергидрофенантрена (рис. 2-1, II) с прикрепленной к кольцу С разветвленной алкильной цепью (углеводороды ряда хейланта). Первые сведения о находках подобных трицикланов в геологических объектах принадлежат Д.Андерсу и У.Робинсону (Anders and Robinson, 1971), а также И.Дж.Галлегосу (Gallegos, 1971), обнаружившим трицикланы C_{20} - C_{26} в сланцах формации Грин-Ривер (бассейн Юта, США). Позднее в этом же бассейне аналогичные соединения были установлены в битумонасыщенных песчаниках, отобранных в обнажениях и из керна скважин на площади Сприн-Сип (Reed, 1977). В достаточно большом количестве хейлантаны были найдены в «докембрийской» нефти Сивинского

месторождения (Воробьева и др., 1978), а также в древних нефтях и кембрийских горючих сланцах Сибирской платформы. К настоящему времени трициклические терпаны обнаружены в большинстве нефтей и ископаемом органическом веществе материнских пород в виде псевдогомологических серий от C_{19} до C_{54} (de Grande et al., 1993). Обычно же хейлантаны в нефтях и их дериватах диагностируются до C_{29} . Эти соединения с числом атомов углерода в молекуле больше 24 обычно элюируются в виде двух стереоизомеров (R и S). Характерной особенностью масс-спектров трицикланов является фрагментный ион с m/z 191, формирующийся за счет разрыва лабильной связи C_8 - C_{14} , соединяющей четвертичный и третичный атомы углерода. Наиболее типичны для большинства каустобиолитов стереоизомеры с конфигурацией атомов водорода $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$. Вместе с тем в «незрелом» органическом веществе присутствуют $13\alpha(H)$, $14\alpha(H)$ изомеры C_{20} и выше (Chicarelly et al., 1988).

Происхождение всей большой группы биомаркеров-трициклоалканов представляет значительный интерес для органической геохимии. И.Дж.Галлегос полагал, что дитерпаны, обнаруженные в горючих сланцах Грин-Ривер, могли сформироваться за счет циклизации природных дитерпанов типа лабдана и стахана (Горючие сланцы, 1980). В принципе такое объяснение приемлемо для каустобиолитов континентального (озерного) происхождения, где обычно присутствуют лишь трицикланы состава C_{19} - C_{21} . Вместе с тем в горючих сланцах морского происхождения и в большинстве «морских» нефтей определяется полный гомологический ряд от C_{19} до C_{31} и более с характерными «провалами» в концентрациях на C_{22} , C_{27} , C_{32} , т.е. типичными для регулярных изопреноидных углеводородов. Есть предположение, что трициклические терпаны возникают в результате циклизации гексапренолов микробиального и водорослевого происхождения (Aquino Neto et al., 1983). Высокие концентрации трицикланов в «тасманитовых» нефтях Австралии и непосредственно в тасманитовых горючих сланцах предполагают их происхождение из водорослей типа *Tasmanites*. Однако в настоящее время хейлантаны обнаружены в нефтях настолько широкого стратиграфического диапазона (от докембрия до третичных), что не остается сомнений об участии в их образовании и других предшественников.

Считается, что трицикланы являются одними из наиболее устойчивых соединений как к термальному, так и биоокислительному воздействию. По-видимому, это утверждение достаточно справедливо, поскольку эти соединения реагируют на температурные воздействия ме-

нее интенсивно, нежели другие хемофоссилии (Bishop and Abbott, 1993; Farrimond et al., 1999; Меметова и Каширцев, 2000). Вместе с тем в вендских битумах Цетральнооленекского битумного поля были обнаружены деметилированные трициклические (C_{22}) и тетрациклические (C_{23}) углеводороды, лишенные ангулярной метильной группы у десятого атома углерода, в наиболее интенсивно биодegradированных разностях (Каширцев и др., 1993, 2001).

Стераны. Тетрациклические насыщенные углеводороды являются одной из важнейших групп биомаркеров, а среди них ведущая роль принадлежит стеранам – соединениям, имеющим в основе тетрациклического ядра структуру циклопентанпергидрофенантрена (рис. 2-1, V). Стераны достаточно широко распространены в ископаемом органическом веществе, нефтях и природных битумах и несут обширную информацию о составе материнского ОВ, обстановках его захоронения и постседиментационных изменениях. В ряде работ показаны возможности использования стеранов в качестве геохимических индикаторов миграции и биодegradации нефтей (Seifert et al., 1978; Goodwin et al., 1983).

Выше уже отмечалось, что предшественниками стеранов являются различного вида стеролы, причем известно, что морские организмы синтезируют преимущественно стеролы с числом атомов углерода C_{27} , тогда как высшие растения – с C_{29} . Те и другие в процессе постседиментационных преобразований захороненного органического вещества трансформируются в соответствующие стераны (C_{27} и C_{29}). Необходимо сделать оговорку, что некоторые виды морских водорослей также изобилуют стеролами C_{29} (Philp et al., 1988). Отдельные классы организмов синтезируют совершенно специфические стеролы. Так, например, динофлагелляты состоят главным образом из 4-метилстеролов, которые при последующих термokatалитических преобразованиях трансформируются в специфический класс 4-метилстеранов (Brassell et al., 1986; Wolff et al., 1986).

Термokatалитическое «созревание» органического вещества при его фоссилизации по мере преобразования осадков в горные породы ведет к направленному преобразованию молекул стеранов, в результате происходит сложное последовательное изменение конфигурации (эпимеризация) ряда хиральных центров, что ведет к созданию более термодинамически устойчивых молекул (рис. 2-2). Обычно живыми организмами синтезируются соединения, в первооснове своей дающие так называемые α -стераны (их еще называют биостеранами). Наиболее типичны соединения, отвечающие структуре $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R$

(здесь обозначена соответствующая ориентация атомов водорода у основных хиральных центров). В результате повышения температуры, давления и каталитического воздействия алюмосиликатной части пород происходит эпимеризация основных хиральных центров у 14-го, 17-го и 20-го атомов углерода, в результате чего образуются изостераны (обычно два эпимера) со структурой $5\alpha, 14\beta, 17\beta, 20R$ и $20S$. Эти эпимеры стеранов, называемые еще геостеранами, хорошо разделяются методами газовой-жидкостной хроматографии и присутствуют в значительных количествах как в битумоидах «высокозрелого» ископаемого ОВ, так и в нефтях и природных битумах.

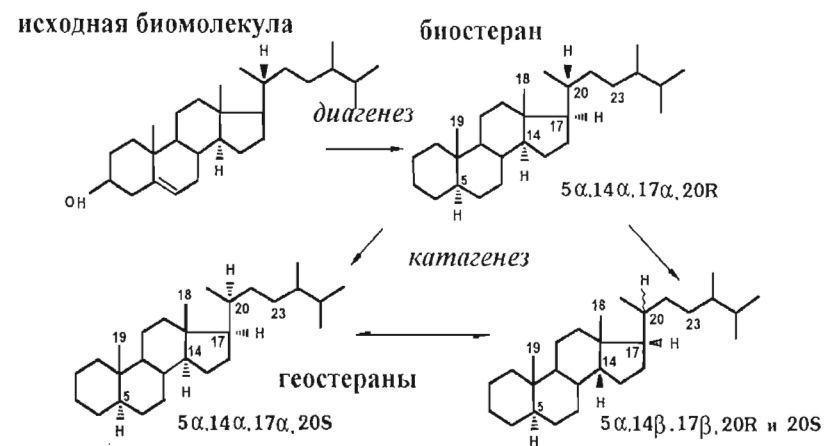


Рис. 2-2. Трансформация стеролов в стераны при диа- и катагенетической эволюции ископаемого органического вещества

Для суждения о степени «зрелости» материнского ОВ, служившего источником нефтяных УВ, в геохимических построениях обычно используют соотношения изостеранов и α -стеранов ($14\beta, 17\beta, 20R + 20S/5\alpha, 20R$), т.е. так называемый «коэффициент созревания» (Seifert et al., 1978; Петров, 1984 и др.). Другой коэффициент, или так называемый «коэффициент миграции», предложено определять по соотношению $5\alpha, 20S$ и $5\alpha, 20R$ эпимеров. Возможность использования этого коэффициента для определения направления и расстояния миграции нефти была убедительно продемонстрирована В.Зейфертом и Ю.Молдованом на примере многопластового нефтяного месторождения Мак-Киттрик (Seifert et al., 1978), а теоретической основой для этих исследований послужила работа по жидкофазовому разделению $20R$ и $20S$ эпимеров

на оксиде алюминия (Ryback, 1976). Однако, пользоваться этими соотношением следует достаточно осторожно, поскольку в процессе катагенетического преобразования ОБ также происходит эпимеризация хирального центра C-20, что ведет к появлению значительных количеств 20S изомеров (Петров, 1984).

Перечисленные эпимеры стеранов далеко не исчерпывают всех видов стеранов, встречающихся в ОБ, нефтях и природных битумах. Мы же остановимся лишь еще на некоторых тетрацикланах, которые также были идентифицированы в нефтидах Сибирской платформы.

Перегруппированные (нерегулярные) стераны или диастераны имеют несколько иную по сравнению с рассмотренными стеранами структуру (рис. 2-1, VI). В них произошла миграция метильных групп от C-10 к C-5 и от C-13 к C-14. По всей вероятности, процессы образования диастеранов происходит на диагенетической стадии преобразования осадков, поскольку они возникают вследствие карбоний-ионной перегруппировки стеранов с участием алюмосиликатов (Петров, 1984). При этом обычно возникают четыре наиболее устойчивых эпимера, называемых «диастераны I» (13 β , 17 α , 20R и 20S) и «диастераны II» (13 α , 17 β , 20R и 20S). Повышенные содержания диастеранов в нефтях или в природных битумах свидетельствуют о преимущественно терригенном (глинистом) составе материнских отложений (Rubinstein et al., 1975).

Среди низкомолекулярных тетрациклических углеводородов в горючих сланцах и природных битумах Сибирской платформы идентифицированы тетрациклические углеводороды (рис. 2-1, IV) состава C₂₁H₃₆, C₂₂H₃₈ (прегнан и гомопреган). Судя по масс-спектрам, соотношение фрагментарных ионов m/z 151/149 и 218/217 указывает на транс-сочленение циклов А и В и на цис-сочленение циклов С/Д, т.е. углеводородам может быть приписана конфигурация 5 α , 14 β , 17 β , отвечающая термодинамически наиболее устойчивым эпимерам (изопреганам). Происхождение прегнана и гомопрегнана может быть объяснено отрывом алифатической цепи у регулярных стеранов, хотя есть предположения, что прегнаны наиболее характерны для органического вещества материнских отложений, сформировавшихся в условиях засоленных лагун (ten Haven et al., 1986).

Также продуктами деструкции, но уже не алкильного радикала, а пятого кольца (Е) у гопанов (о них речь пойдет далее) могут быть тетрациклические углеводороды состава C₂₄H₄₂ (Петров, 1984).

Гопаны. Пентациклические насыщенные углеводороды (тритерпаны), как и стераны, являются важнейшими углеводородами, унаследовавшими структуру исходных биомолекул. Среди этой группы соеди-

нений особое место занимают углеводороды ряда гопана со структурой циклопентанпергидрохризена (рис. 2-1, VII), которые интересны уже тем, что распространены практически по всему разрезу осадочных отложений. Это послужило поводом для того, чтобы профессор Страсбургского университета Ги Уриссон предложил (не в шутку) докторскую степень тому аспиранту, который сможет найти осадочные отложения, не содержащие гопаноидов, в противном случае объяснить, почему их нет (Уриссон и др., 1984). И если гопаноиды были открыты в составе нефтей еще в 60-е годы нашего столетия, то только в начале 70-х годов стало ясно, что они являются исключительно важными биологическими метками, широко распространенными в органическом веществе осадочных отложений, в том числе в углях и горючих сланцах. Начались поиски «предшественников» этих молекул в современных видах организмов. Первоначально они были выделены из некоторых древесных и травянистых растений, главным образом – папоротниковых. Это в определенной мере могло объяснить присутствие гопаноидов в ископаемых углях, но ни коим образом не могло пролить свет на факты широкого распространения этих биомаркеров в различных типах осадочных отложений, в частности, морского происхождения. Большую роль в решении этих вопросов сыграли работы К.Берда и У.Рейда из Куинз-Колледжа (Лондон), а также Х.Ферстера и К.Бимманна из Массачусетского технологического института. Последние, изучавшие определенный вид бактерий *Acetobacter xylinum*, выделили из них гопаноид C₃₅ – бактериогопантетрол (рис. 2-3). Решающее значение для развития современных представлений о распространении гопаноидов и их стереохимии сыграли работы французских химиков под руководством профессора Ги Уриссона сначала в университете Луи Пастера (Страсбург), а затем во французском национальном центре научных исследований и Страсбургском университете. В частности, было показано, что предшественники гопанов являются неизменными атрибутами практически всех прокариотов – многочисленных видов бактерий и сине-зеленых водорослей. Была высказана мысль, что гопаноиды, синтезируемые прокариотами, играют роль молекул, «сшивающих» фосфолипидную мембрану клеток, т.е. ту же роль, которую выполняет холестерол в эукариотических клетках. Биогопаноиды в процессе катагенетической эволюции осадков теряют гидроксильные группы (в случае спиртов) или декарбоксилируются (в случае кислот) и в древних осадках, углях, горючих сланцах и нефтях присутствуют в виде гомологов гопана состава C₂₇-C₃₅.

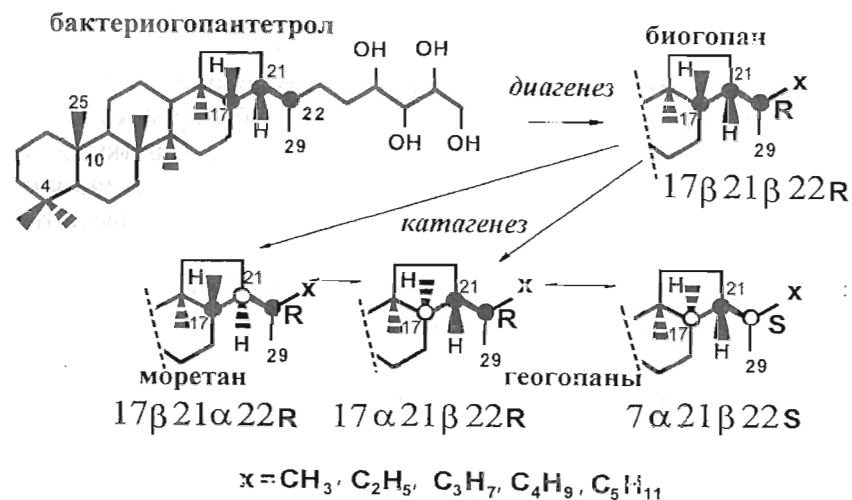


Рис. 2-3. Трансформация бактериогопантетрола в гопановые углеводороды при диа- и катагенетической эволюции ископаемого органического вещества

После этих первых работ появилось множество публикаций по определению гомологов гопана в рассеянном органическом веществе (РОВ), углях, горючих сланцах, нефтях, природных битумах и т.п. Судя по отечественным публикациям, наиболее интересные исследования по геохимии гопанов были проведены в ИГИРГИ (Москва) проф. Ал.А.Петровым с сотрудниками (Пустильникова и др., 1976; Петров и др., 1976; Воробьева и др., 1978; Арефьев и др., 1980, 1993; Петров, 1984 и др.).

Гопан ($\text{C}_{30}\text{H}_{52}$), как типичный представитель всего гомологического ряда, имеет 21 атом углерода, находящийся в циклах, шесть метильных заместителей и алкильный радикал у 21-го атома углерода. В «биологическом гопане» (конфигурация $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})$) сочленение всех циклов – транс. В «геогопанах» (конфигурация $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$) термодинамически неустойчивое транс-сочленение циклов D/E меняется на -цис. Помимо этого в нефтях и «зрелом» РОВ встречаются в незначительных концентрациях углеводороды ряда моретана, обладающие $17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$ -конфигурацией. Гопаны, обладающие «биологической» структурой, преобладают лишь в «незрелом» РОВ современных осадков, присутствуют в незначительно преобразованных бурых углях и сланцах. В катагенетически «зрелом» ОВ, нефтях и природных битумах содержатся лишь их следы, а основная масса представлена «геогопа-

нами» $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -конфигурации (рис. 2-3). Нам удалось показать (см. главу 5), что в слабопреобразованных отложениях докембрия могут сохраняться гопановые структуры с биологической конфигурацией, равные или даже превышающие содержания геогопановых структур (Конторович и др., 1995).

Если нефти или их дериваты генерированы катагенетически незрелым органическим веществом, то это отражается и на стереохимическом созревании гопанов. Для оценки степени зрелости обычно используется соотношение $17\alpha 21\beta$ и $17\beta 21\beta$ гопанов, а также отношение $22\text{S}/22\text{R}+22\text{S}$ изомеров (для гомогопанов C_{31} и далее). Кинетически первая реакция протекает значительно быстрее второй, и поэтому первое соотношение удобно использовать для определения зрелости слабоизмененных углей, горючих сланцев и т.п. (Петров, 1984). В большинстве же нефтей практически нет $17\beta 21\beta$ гопанов, а соотношение изомеров $22\text{S}/22\text{R}$ примерно равно 60:40. Это соотношение отражает термодинамическое равновесие изомеров гопана для термокаталитически зрелых нефтей, а чем меньше степень зрелости, тем сильнее сдвинут баланс в сторону уменьшения изомера 22S.

В нашей коллекции природных битумов были встречены относительно «незрелые» разности биомаркеров в битумах месторождения Таспас (Казахстан). В этих нафтидах соотношение гопановых стереоизомеров $22\text{S}/22\text{R}$ близко к 20:80. В них же α -стераны существенно преобладают над изостеранами, достаточно велика концентрация диастеранов. Интересно отметить, что в расположенном недалеко месторождении Тюбеджик распределение биомаркеров совершенно отлично от таспасских. В них не встречено перегруппированных стеранов, преобладают изостераны C_{29} , гопанов значительно меньше, а среди них – «зрелое» соотношение $22\text{S}/22\text{R}$, равное 62:38.

Петерс и Молдован (Peters and Moldovan, 1993) предложили использовать «гомогопановый индекс», т.е. отношение $\text{C}_{35}/(\text{C}_{31}-\text{C}_{35})$, в качестве индикатора – редокс потенциала (Eh) диагенеза материнских отложений. По их мнению, относительно высокие концентрации гомогопана C_{35} указывают на морские условия седиментогенеза и восстановительные условия диагенеза осадков с низкими значениями Eh. Внедрение атомов серы в боковую цепь бактериогопаноидов в процессе диагенеза морских осадков способствует селективному сохранению основного структурного предшественника гопаноидов – бактериогопантетролла. В восстановительных условиях пресноводного осадконакопления хорошей сохранности высших гомологов гопана не встреча-

ется, поскольку, по-видимому, соответствующий механизм внедрения серы отсутствует (Sinninghe et al., 1988). Нам представляется, что более наглядным (в том случае, когда это не иллюстрируется масс-фрагментограммами) выглядит отношение $C_{35} (S+R) / C_{34} (S+R)$. В этом случае морской восстановительной обстановке диагенеза будут соответствовать значения больше единицы, пресноводной – меньше единицы.

В некоторых тяжелых нефтях Австралии, США, Колумбии и России, а также в природных битумах Мадагаскара и Сибирской платформы, наряду с типичными «нефтяными» гопанами, идентифицированы структурно-измененные гомологические ряды 25-норгопанов (рис. 2-1, VIII) и 28-норгопанов (Reed, 1977; Каюкова и др., 1981; Volkman et al., 1983; Каширцев, 1984; Каширцев, 1988, Dzou et al., 1999). Происхождение структурно-измененных гопанов до сих пор не имеет однозначного объяснения, и этот вопрос ниже будет обсужден специально. Следует лишь заметить, что 25-норгопаны в большинстве своем встречаются в нефтях, претерпевших интенсивное бактериальное окисление.

Есть еще несколько тритерпанов, которые в качестве биометок играют значительную роль в генетических реконструкциях условий образования нефти. В первую очередь это гаммацеран (рис. 2-1, X), диагопан (рис. 2-1, IX) и олеанан. Первый часто встречается в одноклеточных организмах лагун и стеногалинных водорослях. Возможно, гаммацеран образовался восстановлением тетрахиманола липида, заменяющего стероиды в мембранах определенных protozoa, фототрофных бактерий. Его присутствие в нефтях практически безошибочно указывает на повышенную соленость бассейна, в котором формировались материнские отложения (Moldowan et al., 1985; Fu Jiamo et al., 1986).

Диагопан был обнаружен П.Филпом (Philp and Gilbert, 1986) в нефтях суббассейна Барроу в Западной Австралии и был обозначен как неизвестный гопан $X-C_{30}$. Позднее он был установлен в других нефтях (Прадхо-Бей, Папуа – Новая Гвинея и др.) и выделен в достаточных количествах для расшифровки его строения методом рентгеноструктурного анализа, с помощью которого было доказано положение метильной группы у атома C-15 вместо C-14 у регулярного гопана (Peters and Moldowan, 1993). Все авторы, идентифицировавшие диагопан в нефтях из различных бассейнов, отмечают, что этот биомаркер связан с исходным органическим веществом терригенных, часто угленосных отложений и отвечает окислительным условиям их преобразования в диагенезе.

Наличие олеанана свидетельствует о значительном участии в образовании нефти остатков высших ангиоспермовых растений и, как правило, свидетельствует о дельтовом происхождении нефтематеринских свит мелового и более позднего возраста (Ekweozor et al., 1979; Riva et al., 1988, Waseda and Nishita, 1998). В нефтях и природных битумах востока Сибирской платформы олеанан не обнаружен.

Как следует из вышеизложенного, к настоящему времени собран и в значительной части опубликован уникальный материал по хемофоссилиям в нефтях, природных битумах и рассеянном органическом веществе, позволяющий с высокой степенью надежности реконструировать биологические источники и условия захоронения ископаемого органического вещества нефтидопроизводящих отложений. Некоторые критерии для диагностики биогеохимических фаций по составу и особенностям распределения молекул-биомаркеров в нефтях из различных осадочных бассейнов даны в табл. 2-1. Приведенный перечень, естественно, не охватывает весь набор молекул-индикаторов конкретных фаций, он постоянно пополняется и совершенствуется.

Таблица 2-1

**Биомаркеры и их биологические предшественники.
Реконструкция условий накопления нефтематеринских отложений**

Биомаркеры	Биологические предшественники	Условия осадконакопления и преобразования	Литературный источник
1	2	3	4
н-алканы C15, C17, C19	Водоросли	Морские	Тиссо, Вельте (1981) Петров (1984)
н-алканы C25, C27, C29, C31	Высшие растения	Континентальные	Тиссо, Вельте (1981) Петров (1984)
нечетные н-алканы C23-C31	Континентальные водоросли	Озерные	Gelpi et al (1970), Moldowan et al. (1985)
12- и 13-монометилалканы	Водоросли –stromatолиты (?)	Морские в докембри	Арефьев и др. (1980) Петров (1984)
Пристан/фитан <1	Фотосинтезирующие растения	Морские, озерные с восстановительными условиями в диагенезе	Тиссо, Вельте (1981) Fu Jiamo et al. (1986)
Пристан/фитан >1	Фотосинтезирующие растения	Континентальные с окислительными условиями в диагенезе	Тиссо, Вельте (1981) Fu Jiamo et al (1986)
Стераны C27-C29	Водоросли (C27), водоросли и высшие растения (C29)	Морские, континентальные	Moldowan et al (1985), Volkman et al. (1989), Петров (1984)

1	2	3	4
4-метилстераны	Динофлагелляты, некоторые бактерии	Озерные или морские	Brassell et al. (1986), Wolff et al. (1986)
Диастераны	Водоросли и высшие растения	Морские и континентальные, преимущественно глинистые отложения	Rubinstein et al. (1975)
Диностераны	Динофлагелляты	Морские с триаса и моложе	Goodwin et al. (1988)
Гопан С35 (преобладание над С34)	Бактерии	Морские с резко восстановительными условиями в диагенезе	Peters and Moldowan (1993)
Гопан С29 (преобладание над С30)		Карбонатные и соленосные отложения	Clark and Philp (1989)
28,30-бисноргопан	Бактерии	Морские, зона апвеллинга	Seifert et al. (1978), Grantham et al. (1980)
25,28,30-трисноргопан	Бактерии	Морские, зона апвеллинга	Grantham et al. (1980)
2-метилгопан	Бактерии	Морские с карбонатными отложениями	Summons and Walter (1990)
Гаммацеран	Protozoa (?), бактерии	Морские, лагунные с повышенной соленостью	Moldowan et al. (1985), Fu Jiamo et al. (1986)
17 α (H)-диагопан		Континентальные, угленосные	Philp and Gilbert (1986), Peters and Moldowan (1993)
18 α (H)-олеонан	Высшие растения, ангиоспермные	Континентальные, с мелового периода и моложе	Ekweozor et al. (1979), Riva et al. (1988)
Прегнан и гомопрегнан		Морские, лагунные с повышенной соленостью	Ten Haven et al. (1986)
Тетрациклический терпан С ₂₄		Морские, лагунные с повышенной соленостью	Connan et al. (1986)
Сквалан	Archaeobacteria	Морские, лагунные с повышенной соленостью	Ten Haven et al. (1986)
Трициклические терпаны С ₁₉ -С ₃₀	Tasmanites?	Морские и озерные	Volkman et al. (1989)

Выше уже отмечалось, что исследования по геохимии биомаркеров дают новый, весьма эффективный инструмент для изучения генетических связей в ряду рассеянное органическое вещество \Rightarrow сингенетич-

ный битумоид \Rightarrow эпигенетичный битумоид \Rightarrow нефть. Вполне естественно, что генетические сопоставления нефтей между собой и потенциально материнскими породами не ограничиваются только хемофоссилиями, а включают и другие параметры, в частности изотопный состав углерода, содержание ряда металлов и др. Наконец, изучение геохимии углеводородов-биомаркеров в нефтях позволяет расшифровать их постседиментационную геологическую историю (диагенез, катагенез, криптогипергенез и их особенности).

При бесспорных достижениях молекулярной палеонтологии важнейшие черты биогеохимии органического вещества и нафтидов во многих бассейнах, особенно в осадочных комплексах Сибирской платформы и сопряженных краевых депрессий, остаются слабо изученными.

Задача настоящей работы – на основе имеющихся у автора материалов дать характеристику и рассмотреть геохимию углеводородов-биомаркеров в нефтях, природных битумах и сингенетично битуминозных породах восточной части Сибирской платформы.

2-2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В лаборатории геохимии каустобиолитов Института геологических наук СО РАН, ныне Института проблем нефти и газа СО РАН, многолетними химико-битуминологическими исследованиями была изучена большая часть известных нефтей, природных битумов, рассеянного и концентрированного органического вещества разновозрастных отложений Сибирской платформы и прилегающих краевых депрессий.

Методика исследований, принятая в лаборатории геохимии каустобиолитов, в общем типична для лабораторий подобного рода многих научно-исследовательских институтов России.

Отбензиненные нефти и хлороформенные экстракты битуминозных пород исследовались по единой схеме. После осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира мальтеновая часть на хроматографических колонках с силикагелем АСК разделялась на масла, бензолные и спиртобензолные смолы. Масла, в свою очередь, хроматографическим методом на двойном сорбенте – силикагель АСК + окись алюминия – разделялись на метаново-нафтенновые и нафтенново-ароматические углеводороды. Границы между фракциями отбивались по показателю рефракции и свечению в ультрафиолетовом излучении.

Нефракционированные нефти, битумы и битумоиды, а также отдельные фракции (масла, нафтеново-ароматические, метаново-нафтеновые) изучены И.Н.Зуевой методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Спектры получены на приборе Perkin Elmer-577 с использованием линз KBr и при нормировании толщины поглощающего слоя.

Для определения полициклической ароматики и порфириновых комплексов в нефтях и нефракционированных битумах снимались спектры в ультрафиолетовой и видимой областях спектра на приборе Specord UV- VIS в кювете толщиной 10 мм. Спектры металлопорфиринов получены в растворе бензола, ароматических УВ – изооктана.

Определение изотопного состава углерода большей части нефтей, битумоидов и нафтенов масс-спектрометрическим методом проведено в Институте геологии и геофизики СО РАН под руководством Е.Ф.Доильницина.

Индивидуальный состав насыщенных углеводородов $C_{11}+$ исследовался автором, О.Н.Чалой и И.Н.Андреевым на хроматографах ЛХМ-8МД-5М в режиме программирования ($3^\circ\text{C}/\text{мин}$) при температурах $100\text{--}300^\circ\text{C}$. Использовались медная капиллярная колонка с апиезоном L длиной 15 м и кварцевая капиллярная колонка, импрегнированная фазой OV-101 длиной 25 м, газ-носитель-водород, детектор пламенно-ионизационный.

Хромато-масс-спектрометрические исследования проводились в Оклахомском университете (г. Норман, США) под руководством проф. П.Филпа и в Межведомственном аналитическом центре г. Якутска под руководством автора. В Оклахомском университете использовался хроматограф Hewlett-Packard 5890A, имеющий интерфейс с масс-спектрометром Finningan Mat 700 с детектором ионного захвата (ITD). Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м, диаметром 0,25 мм, импрегнированной фазой DB-5. В качестве газ-носителя служил гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 300°C . Программирование подъема температуры осуществлялось от 40°C до 300°C со скоростью 10°C в минуту в диапазоне температур $40\text{--}140^\circ\text{C}$ и -4°C в минуту до 300°C . Ток эмиссии в детекторе ионного захвата – 80 мА, ионизирующее напряжение источника – 70eV . Детектор ионного захвата использовался в режиме мониторинга масс-фрагментограмм. Избирательно отдельные пробы анализировались методом tandemной масс-спектропии MS/MS, позволяющим сканировать масс-спектры по «родительским» и «дочерним» ионам.

Светлые фракции нефтей и газовые конденсаты исследовались на хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системе Q-mass-910-Autosystem (Perkin-Elmer). Хроматограммы по общему ионному току и масс-фрагментограммы получены с использованием капиллярной колонки, диаметром 0,25 мм и длиной 90 м, импрегнированной фазой PE-5, в диапазоне температур $40\text{--}280^\circ\text{C}$. Газ-носитель – гелий со скоростью потока 2,5 мл/мин, ионизирующее напряжение источника – 70eV .

Идентификация соединений осуществлялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы, а также с опубликованными данными.

Поскольку в настоящей работе широко используются результаты исследования методами хромато-масс-спектрометрии, имеет смысл остановиться на них несколько подробнее.

Хромато-масс-спектрометры можно рассматривать как универсальные приборы, позволившие работать с весьма сложными смесями, содержащими всего $10^{-10}\text{--}10^{-14}$ г определяемого компонента. По существу, все они представляют собой хроматограф с универсальным детектором, обладающий обширными возможностями идентификации и структурного анализа определяемых веществ при выборе селективности детектирования. Весьма важным являлось совместное использование информации, извлекаемой из масс-спектров веществ, и время удерживания их пиков на хроматограммах.

В основе масс-спектрометрического метода исследования органических веществ лежит их ионизация тем или иным способом (электронный удар, химическая или полевая ионизации) и регистрация образующихся при этом заряженных частиц, соответствующих по массе молекулам анализируемого соединения и их фрагментам. Электронный удар широко используется при ионизации, потому что он обычно обеспечивает всю необходимую спектральную информацию для идентификации органического соединения. При ионизации электронным ударом каждая молекула, элюирующаяся из газового хроматографа, бомбардируется электронами с образованием молекулярных ионов (M^+). Этот молекулярный ион может подвергаться дальнейшей фрагментации или перегруппировке с образованием других ионов. Фрагментарные ионы – это электрически заряженные продукты диссоциации материнского иона. Ионы, образованные в масс-спектрометре магнитного или квадрупольного типа, анализируются соответственно отношением их массы к заряду (m/z). Во всех случаях положительные

ионы определяются с использованием электронного усилителя. Результатом является «диаграмма» характерной фрагментации, или масс-спектр молекулы.

Масса молекулярного иона имеет большое значение при идентификации каждого компонента, проанализированного ГХ-МС. Используемая 70 эВ ионизационная энергия обычно уменьшает молекулярный ион до очень низких уровней (в особенности это касается высокомолекулярных алканов). В этом случае значительная роль отводится времени их удерживания на хроматограмме. Как правило, интенсивные молекулярные ионы характерны для ароматических углеводородов.

Все использованные нами модели хромато-масс-спектрометров позволяли записывать хроматограммы по *полному ионному току* TIC (суммарный сигнал всех ионов, образующихся в источнике, без их разделения), а также сканирование масс-хроматограмм по индивидуальным фрагментарным ионам (рис. 2-4). Для рассматриваемого примера исследования нефти Талаканского месторождения хроматограмму по общему ионному току можно посмотреть на рис. 3-12. Здесь же приведены масс-фрагментограммы по m/z 71 для алканов, m/z 83 – для алкилциклогексанов, и m/z 91 – для монозамещенных алкилбензолов. Вверху рисунка помещен индивидуальный спектр алкилбензола C_{17} .

Масс-спектрометрическая идентификация индивидуальных алканов обычно точна, благодаря расположению основных фрагментных пиков через равные интервалы в 14 массовых единиц (например: 43, 57, 71, 85 и т. д.) в соответствии с ионами типа $CH_3CH_2CH_2^+$ и $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$ и т. д., интенсивности которых максимальны при расщеплении молекулы около четвертого атома углерода в цепи и уменьшаются с увеличением массы. Интенсивный пик с m/z 83 обычно соответствует циклогексильному карбоний-иону. Самые характерные фрагменты алкилзамещенных ароматических углеводородов соответствуют расщеплению связей в β -положении к ароматическому кольцу, т.е. для моноалкилзамещенных бензолов самой характерной чертой спектра является наличие пика с m/z 91; большее число замещений в кольце определяется по сдвигу этого фрагментного пика на величину соответствующего приращения массы.

Вполне естественно, что здесь изложены только начальные сведения о возможностях хромато-масс-спектрометрии для детального анализа углеводородов и они приведены лишь для того, чтобы облегчить восприятие дальнейшего материала читателю, далекому от аналитических исследований органических соединений.

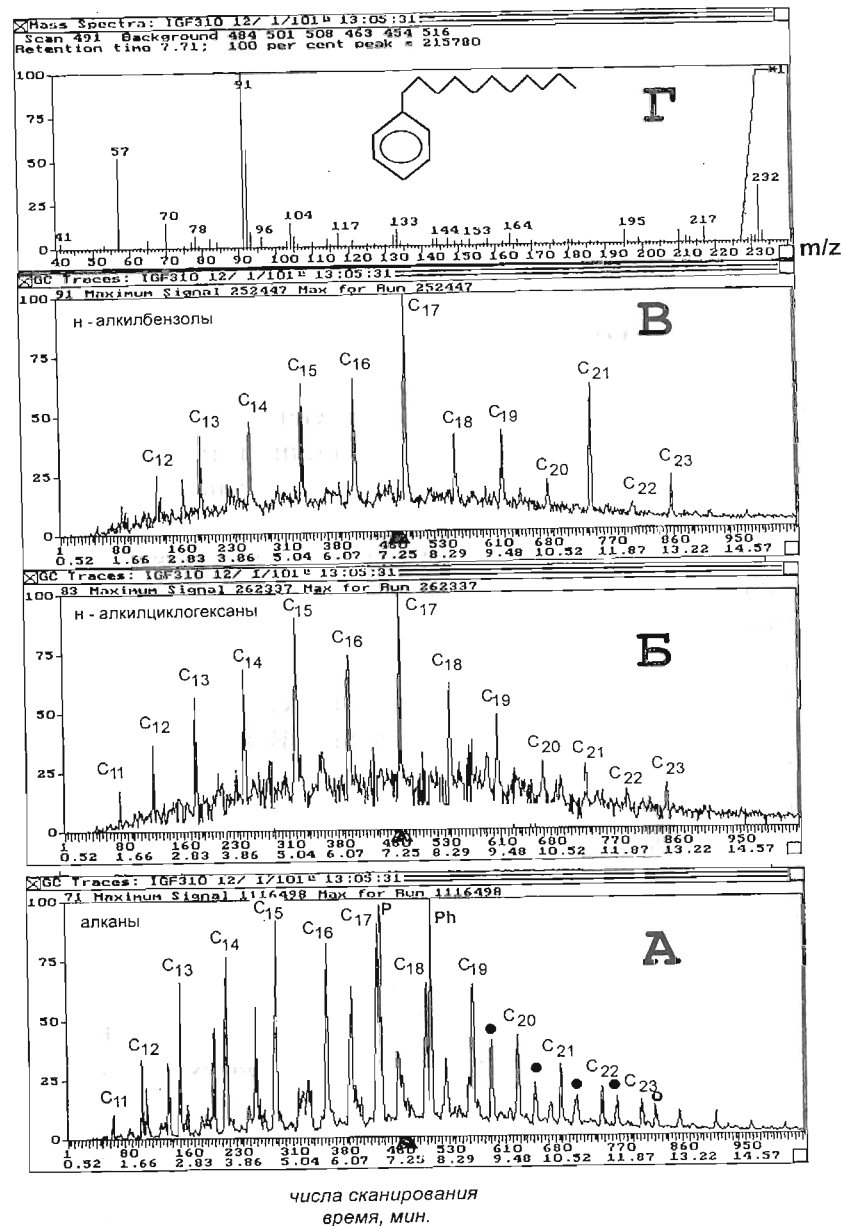


Рис. 2-4. Масс-фрагментограммы распределения алканов (А, m/z 71, точками обозначены 12- и 13-метилалканы), n -алкилциклогексанов (В, m/z 83), n -алкилбензолов (С, m/z 91) в нефти Талаканского месторождения. Масс-спектр n -алкилбензола C_{17} (Г)

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ, ГАЗОВЫХ
КОНДЕНСАТОВ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ВОСТОКА
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

3-1. НЕФТИ ВЕНД-КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Выше уже отмечалось, что промышленная нефтегазоносность Непско-Ботуобинской НГО связана с вендскими терригенно-карбонатными и нижнекембрийскими карбонатно-галогенными отложениями. Основными продуктивными толщами венда являются ботуобинский и харьстанский горизонты, с которыми связаны залежи нефти и газа Среднеботуобинского, Верхневилучанского, Таас-Юряхского, Хотого-Мурбайского и Иреляхского месторождений. В разрезе нижнего кембрия региональная нефтегазоносность связана с осинским и юряхским горизонтами (Среднеботуобинское, Талаканское, Вилуйско-Джербинское, Верхневилучанское месторождения). В вышелегающей части кембрийского разреза нефтегазопоявления широко распространены в районе кимберлитовых трубок «Мир», «Удачная» и некоторых других.

Нефти месторождений Непско-Ботуобинской НГО характеризуются широким диапазоном значений физико-химических показателей: плотность – 0,821–0,907 г/см³, содержание парафинов – от следовых концентраций до 4,4%, серы – 0,1–2,0%, выход бензиновых фракций – 7–38%. Нефти отличаются существенно метановым составом (41–73% метаново-нафтеновых УВ). Кроме Талаканской, для остальных нефтей характерны повышенные содержания асфальтово-смолистых компонентов: смолы – до 43%, асфальтены – до 11.

Среди алифатических углеводородов во фракциях, выкипающих выше 200⁰С, алканы нормального строения составляют 59–72%, среди них преобладают низкомолекулярные гомологи (рис. 3-1). Максимум распределения приходится на n-C₁₅, n-C₁₇. Коэффициент нч/ч близок к 1. На долю изопреноидных УВ приходится 11–27% от суммы идентифицированных алканов, при этом значительную часть среди них (до 47%)

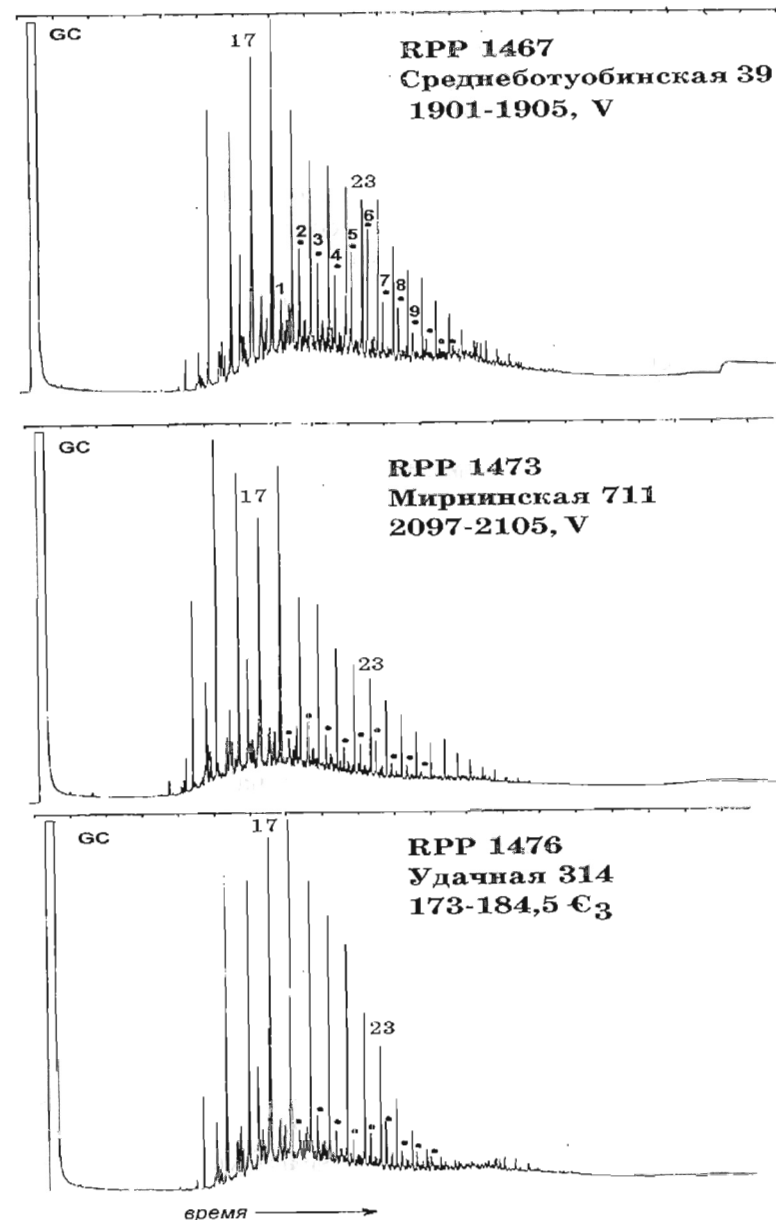


Рис. 3-1. Хроматограммы фракций насыщенных углеводородов нефтей Непско-Ботуобинской и Анабарской НГО. Цифрами обозначены номера атомов углерода n-алканов, точками – гомологический ряд 12- и 13-метилалканов. Капиллярная колонка 25м с OV-101, 100–300⁰С, 3⁰С/мин

составляют легкие гомологи $i-C_{15}$ – $i-C_{18}$. Фитан, как правило, преобладает над пристаном – пристан/фитан = 0,51–0,91. Среди алканов изостроения в отбензиненных нефтях присутствуют углеводороды ряда 2- и 3-метилалканов состава C_{14} – C_{22} . Особенностью состава ароматических УВ является присутствие монозамещенных алкилбензолов (см. рис. 2-4) при преобладании молекул с нечетными числами атомов углерода в ряду C_{17} – C_{23} , а также низком содержании полициклических аренов: фенантронов, хризенов, пиренов, антраценов и отсутствии пелиленовых структур.

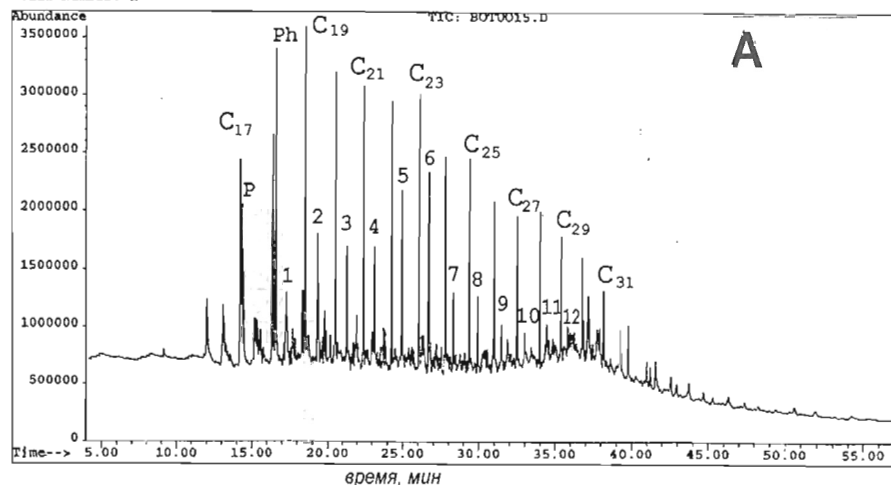
По набору и распределению биомаркеров нефти основных месторождений в венд-кембрийских отложениях на востоке Сибирской платформы достаточно однотипны и, за редким исключением, похожи на докембрийские нефти восточных и западных нефтегазоносных районов платформы (Арефьев и др., 1993; Конторович и др., 1996). Как уже отмечалось, самыми существенными биометками для древнейших нефтей Сибирской платформы являются 12- и 13-мометилалканы – своеобразная их «визитная карточка» (рис. 3-2, табл. 3-1).

Эти углеводороды нередко встречаются в концентрациях, занимающих второе место после n -алканов. Они характерны практически для всех промышленных месторождений нефти в нижнем кембрии и докембрии Непско-Ботуобинской антеклизы, идентифицированы в нафтидах Сюгджерской седловины и даже в вендских и кембрийских битумах зоны надвигов в низовьях р. Лены на севере Верхоянской складчатой области (Каширцев, 1984).

Ал.А.Петров (1984) считает, что наиболее вероятным предшественником этих углеводородов в исходном органическом веществе могла быть циклопропанкарбоновая (12-,13-метилентетракозановая) кислота C_{25} , хотя в литературе и не имеется сведений о нахождении в природе отмеченной выше кислоты. В липидах современных бактерий обнаружена близкая по строению 11-,12-метиленоктадекановая (лактобацилловая) кислота (Granwell, 1973), которая вполне может быть предшественницей 7- и 8-метилалканов, встречающихся в парафинистых нефтях.

Среди трициклоалканов докембрийских нефтей преобладают углеводороды ряда хейлантана от C_{19} до C_{30} и более (идентификации высокомолекулярных трициклов мешают гопаны). Для трициклов характерны «провалы» в концентрациях на C_{22} , C_{27} , C_{32} (рис. 3-3, табл. 3-2). Последнее обстоятельство вполне определенно указывает на происхождение всего этого гомологического ряда углеводородов за счет циклизации изопреноидов с регулярной структурой.

File : C:\NPCHEM\1\DATA\BOT0015.D
Operator : Kashirtsev
Acquired : 26 Mar 99 11:38 am using AcqMethod Kash
Instrument : 5972 - Ma
Sample Name : sam oil me-nf
Misc Info : Srednebot.15 depth 1905,6-1912,V, Yakutia
Vial Number: 1



File : C:\NPCHEM\1\DATA\TAI
Operator : Kashirtsev
Acquired : 26 Mar 99 12:52 am using AcqMethod Kash
Instrument : 5972 - Ma
Sample Name : sam me-nf
Misc Info : Talakan, Yakutia
Vial Number: 2

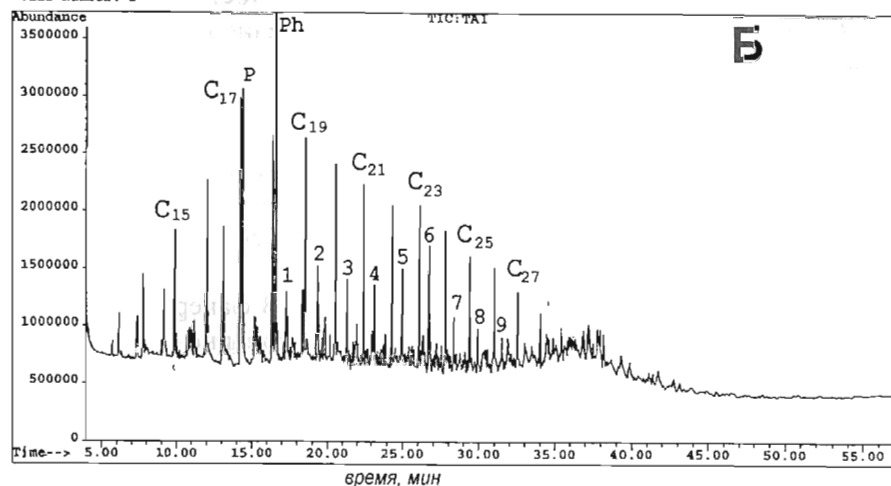


Рис. 3-2. Хроматограммы по общему ионному току (TIC) насыщенных УВ C_{12} +среднеботуобинской (А) и талаканской (Б) нефтей. P – пристан, Ph – фитан, Цифрами обозначены 12- и 13-метилалканы (см. табл. 3-1). Капиллярная колонка 25 м с DB-5, 100–300°C, 4°C/мин

12- и 13- монометилзамещенные алканы C19-C30 (по Ал.А.Петрову, 1984)

Углеводород	Номер пика на рис.3-2	Серия I	Серия II
C19	1	7-Метилоктадекан	6-Метилоктадекан
C20	2	8-Метилнонадекан	7-Метилнонадекан
C21	3	9-Метилэйкозан	8-Метилэйкозан
C22	4	10-Метилгенийкозан	9-Метилгенийкозан
C23	5	11-Метилдокозан	10-Метилдокозан
C24	6	12-Метилтрикозан*	11-Метилтрикозан
C25	7	12-Метилтетракозан	12-Метилтетракозан
C26	8	12-Метилпентакозан	13-Метилпентакозан*
C27	9	12-Метилгексакозан	13-Метилгексакозан
C28	10	12-Метилгептакозан	13-Метилгептакозан
C29	11	12-Метилоктакозан	13-Метилоктакозан
C30	12	12-Метилнонакозан	13-Метилнонакозан

*Родоначальники соответствующих гомологических рядов 12- и 13- монометилалканов. Углеводороды меньшей молекулярной массы рассматриваются как продукты деструкции высших алканов соответствующих серий.

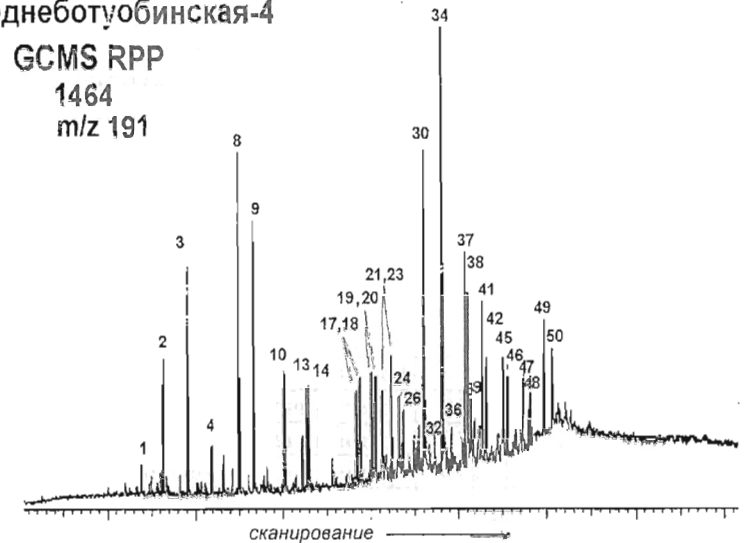
Тритерпаны, судя по масс-фрагментограммам m/z 191, представлены гомологическим рядом гопанов от C_{27} до C_{35} . Постоянно присутствует (хотя и в незначительных количествах) гаммацеран, свидетельствующий о формировании исходного материнского вещества в условиях повышенной солености. Характерна также повышенная концентрация гомогопана C_{35} по отношению к C_{34} , что указывает на морские условия седиментации и восстановительную обстановку в диагенезе при накоплении нефтепроизводящих толщ (Peters and Moldowan, 1993).

Среди стеранов в венд-кембрийских нефтях преобладают изостераны C_{29} (этилхолестаны), что нетипично для фанерозойских нефтей «морского» происхождения (рис. 3-3, табл. 3-3). В фанерозое преобладание стеранов C_{29} , как правило, объясняется «континентальным» характером исходного органического вещества. Вместе с тем, в ряде работ по биометкам отмечено, что в некоторых морских водорослях существенно преобладают стеролы с 29 атомами углерода в молекуле (Philp and Jung-Nan Oung, 1988). По всей вероятности, подобные соединения были характерны и для преобладающего типа докембрийских водорослей (строматолитов?), которые и явились предшественниками нефтяных этилхолестанов. Незначительные концентрации диастеранов указывают на преимущественно карбонатный состав

Среднеботубинская-4

GCMS RPP

1464

 m/z 191

Среднеботубинская-4

GCMS RPP

1464

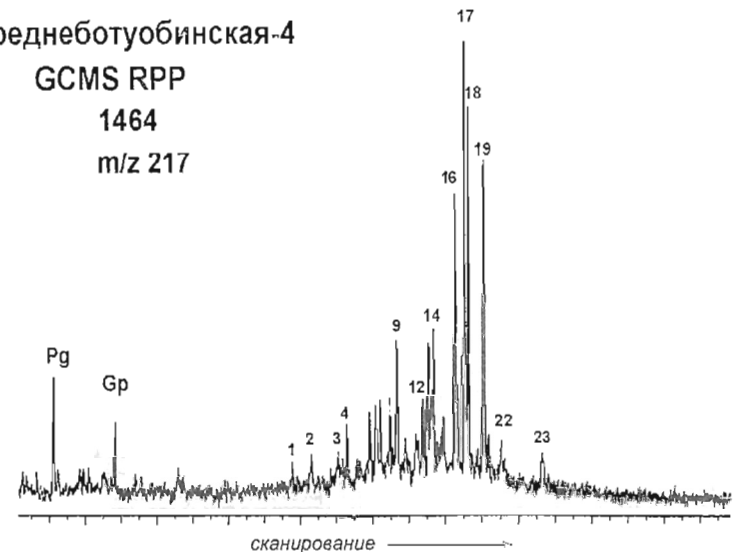
 m/z 217

Рис. 3-3. Масс-фрагментограммы терпановых и стерановых углеводородов среднеботубинской нефти. Pg, Gp – прегнан и гомопрегнан. Идентификация пиков — в табл. 3-2 и 3-3

Терпановые углеводороды на масс-фрагментограммах m/z 191

Услов. обозн.	Пик, N	Эмпир. формула	Молекул. вес	Название структуры
1	2	3	4	5
T ₁₉	1	C ₁₉ H ₃₄	262	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₀	2	C ₂₀ H ₃₆	276	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₁	3	C ₂₁ H ₃₈	290	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₁	4	C ₂₁ H ₃₈	290	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₁	5	C ₂₁ H ₃₈	290	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₂	6	C ₂₂ H ₄₀	304	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₂	7	C ₂₂ H ₄₀	304	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₃	8	C ₂₃ H ₄₂	318	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₄	9	C ₂₄ H ₄₄	332	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₅	10	C ₂₅ H ₄₆	346	Трициклический терпан (хейлантан)
T ₂₅	11	C ₂₅ H ₄₆	346	Трициклический терпан (хейлантан)
T _{T24}	12	C ₂₄ H ₄₂	330	Тетрациклический терпан
T ₂₆	13	C ₂₆ H ₄₈	360	Трициклический терпан (хейлантан)22S
T ₂₆	14	C ₂₆ H ₄₈	360	Трициклический терпан (хейлантан)22R
T ₂₇	15	C ₂₇ H ₅₀	388	Трициклический терпан (хейлантан)22S
T _{T25}	16	C ₂₅ H ₄₄	344	Тетрациклический терпан
T ₂₈	17	C ₂₈ H ₅₂	388	Трициклический терпан (хейлантан)22S
T ₂₈	18	C ₂₈ H ₅₂	388	Трициклический терпан (хейлантан)22R
T ₂₉	19	C ₂₉ H ₅₄	416	Трициклический терпан (хейлантан)22S
T ₂₉	20	C ₂₉ H ₅₄	416	Трициклический терпан (хейлантан)22R
h ₂₇	21	C ₂₇ H ₄₆	370	18α(H),21β(H)-22,29,30-триснорнеогопан (Ts)
T _{T26}	22	C ₂₆ H ₄₆	358	Тетрациклический терпан
h ₂₇	23	C ₂₇ H ₄₆	370	17α(H),21β(H)-22,29,30-трисноргопан (Tm)
T ₃₀	24	C ₃₀ H ₅₆	430	Трициклический терпан (хейлантан)22S
T _{T27}	25	C ₂₇ H ₄₈	372	Тетрациклический терпан
T ₃₀	26	C ₃₀ H ₅₆	430	Трициклический терпан (хейлантан)22R
h ₂₈	27	C ₂₈ H ₄₈	384	17α(H),21β(H)-28,30-бисноргопан
T ₃₁	28	C ₃₁ H ₅₈	444	Трициклический терпан (хейлантан)22S
T ₃₁	29	C ₃₁ H ₅₈	444	Трициклический терпан (хейлантан)22R
h ₂₉	30	C ₂₉ H ₅₀	398	17α(H),21β(H)-30-норгопан
h ₂₉ *	31	C ₂₉ H ₅₀	398	18α(H)-30-норнеогопан
h ₃₀ *	31*	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H)-диагопан
M ₂₉	32	C ₂₉ H ₅₀	398	17β(H),21α(H)-30-норморетан
O ₃₀	33	C ₃₀ H ₅₂	412	18α(H)-олеанан
h ₃₀	34	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H),21β(H)-гопан

1	2	3	4	5
h ₃₁	35	C ₃₁ H ₅₄	426	3α-метилгопан
M ₃₀	36	C ₃₀ H ₅₂	412	17β(H),21α(H)-моретан
h ₃₁	37	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H),21β(H)-гомогопан (22S)
h ₃₁	38	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H),21β(H)-гомогопан (22R)
G ₃₀	39	C ₃₀ H ₅₂	412	Гаммацеран
M ₃₁	40	C ₃₁ H ₅₄	426	17β(H),21α(H)-гомоморетан
h ₃₂	41	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H),21β(H)-бисгомогопан (22S)
h ₃₂	42	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H),21β(H)-бисгомогопан (22R)
M ₃₂	43	C ₃₂ H ₅₆	440	17β(H),21α(H)-бисгомоморетан (22S)
M ₃₂	44	C ₃₂ H ₅₆	440	17β(H),21α(H)-бисгомоморетан (22R)
h ₃₃	45	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H),21β(H)-трисгомогопан (22S)
h ₃₃	46	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H),21β(H)-трисгомогопан (22R)
h ₃₄	47	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H),21β(H)-тетраakisгомогопан (22S)
h ₃₄	48	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H),21β(H)-тетраakisгомогопан (22R)
h ₃₅	49	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H),21β(H)-пентаakisгомогопан (22S)
h ₃₅	50	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H),21β(H)-пентаakisгомогопан (22R)

материнских отложений (Rubinstein et al., 1975). По соотношению «био- и геостеранов» все нефти Непско-Ботуобинской антеклизы являются «зрелыми», т.е. они формировались в термобарических условиях «главной зоны нефтеобразования» (табл. 3-4).

Следует иметь в виду, что описанные специфические черты нижнекембрийских и вендских нефтей восточных районов Сибирской платформы характерны также для рифейских нефтей юго-западных районов этого региона (Байкитская антеклиза, Юрубчено-Тохомская зона нефтегазонакопления), а также вендских нефтей Омана (Конторович и др., 1996).

Таблица 3-3

Идентификация стеранов на масс-фрагментограммах m/z 217

Пик, N	Эмпир. формула	Молекулярный вес	Название структуры
1	2	3	4
1	C ₂₇ H ₄₈	372	13β(H),17α(H)-диахолестан (20S)
2	C ₂₇ H ₄₈	372	13β(H),17α(H)-диахолестан (20R)
3	C ₂₇ H ₄₈	372	13α(H),17β(H)-диахолестан (20R) +
	C ₂₈ H ₅₀	386	13β(H),17α(H)-24-метилдиахолестан (20S)
4	C ₂₈ H ₅₀	386	13β(H),17α(H)-24-метилдиахолестан (20R)

1	2	3	4
5	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H), 14α(H), 17α(H)-холестан (20S)
6	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H), 14β(H), 17β(H)-холестан (20R) +
	C ₂₉ H ₅₂	400	13β(H), 17α(H)-24-этилдихолестан (20S)
7	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H), 14β(H), 17β(H)-холестан (20S)
8	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H), 14α(H), 17α(H)-холестан (20R)
9	C ₂₉ H ₅₂	400	13β(H), 17α(H)-24-этилдихолестан (20R)
10	C ₂₉ H ₅₂	400	нерегулярный стеран C ₂₉
11	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H), 14α(H), 17α(H)-24-метилхолестан (20S)
12	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H), 14β(H), 17β(H)-24-метилхолестан (20R)
13	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H), 14β(H), 17β(H)-24-метилхолестан (20S)
14	C ₃₀ H ₅₄	414	13β(H), 17α(H)-24-пропилдихолестан (20R)
15	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H), 14α(H), 17α(H)-24-метилхолестан (20R)
16	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H), 14α(H), 17α(H)-24-этилхолестан (20S)
17	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H), 14β(H), 17β(H)-24-этилхолестан (20R)
18	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H), 14β(H), 17β(H)-24-этилхолестан (20S)
19	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H), 14α(H), 17α(H)-24-этилхолестан (20R)
20	C ₃₀ H ₅₄	414	5α(H), 14α(H), 17α(H)-24-пропилхолестан (20S)
21	C ₃₀ H ₅₄	414	5α(H), 14β(H), 17β(H)-24-пропилхолестан (20S+20R)
22	C ₃₀ H ₅₄	414	5α(H), 14α(H), 17α(H)-24-пропилхолестан (20R)

Таблица 3-4

Параметры биомаркеров венд-кембрийских нефтей востока Сибирской платформы

№ проб	Гопаны, моретаны хейлантаны (m/z 191)							Стераны (m/z 217)		
	Ts/Tm	Мор/Гоп	ГомГ индек	Гамм/Г ₃₀	Г ₃₀ */Г ₂₉ Ts	Г ₃₀ /Г ₂₉	Триц./Гоп	C ₂₈ /C ₂₉	ДС/РС	Ксозр
1480	0.38	0.06	0.12	0.08		1.36	0.40	0.27	0.34	0.43
1472	0.39	0.07	0.12	0.15		1.50	0.43	0.68	0.53	0.40
1474	0.40	0.07	0.16	0.16		1.16	0.53	0.37	0.32	0.45
1464	0.37	0.05	0.16	0.13		1.37	0.42	0.34	0.27	0.46
1465	0.33	0.04	0.12	0.15		1.57	0.38	0.32	0.22	0.48
1466	0.35	0.06	0.16	0.10		1.41	0.41	0.30	0.27	0.45
1471	0.43	0.04	0.18	0.14		1.38	0.45	0.31	0.28	0.45

Примечание:

1480 – Далдынская площадь, скважина 9, интервал 58-60 м, верхний кембрий,

1472 – Тас-Юряхская площадь, скважина 571, интервал 1115-1142 м, нижний кембрий,

1474 – Верхнеюряхская площадь, скважина 782, интервал 1169-1246 м, нижний кембрий,

1464 – Среднеботуобинская площадь, скважина 4, интервал 1434-1454 м, нижний кембрий,

1465 – Среднеботуобинская площадь, скважина 25, интервал 1425-1452 м, нижний кембрий,

1466 – Среднеботуобинская площадь, скважина 24, интервал 1886-1891 м, венд,

1471 – Тас-Юряхская площадь, скважина 576, интервал 1937-1943 м, венд,

Ts/Tm – отношение неогопана C₂₇ к регулярному гопану C₂₇,

Мор/Гоп – отношение суммы моретанов к сумме гопанов,

ГомГ индек – гомогопановый индекс, т.е. отношение гомогопана C₃₅ к сумме гомогопанов,

Гамм/Г₃₀ – отношение гаммацерана к регулярному гопану C₃₀,

Г₃₀*/Г₂₉Ts – отношение диагопана C₃₀* к неоадантану C₂₉Ts,

Г₃₀/Г₂₉ – отношение регулярного гопана Г₃₀ к адантану C₂₉,

Триц./Гоп – отношение суммы трициклических хейлантанов к сумме гопанов,

C₂₈/C₂₉ – отношение суммы метилхолестанов C₂₈ к сумме этилхолестанов C₂₉,

ДС/РС – отношение суммы диастеранов к сумме регулярных стеранов,

Ксозр – коэффициент “созревания”, т.е. отношение стеранов,

C₂₉ (14β, 17β, 20R + 20S / 5α, 20R)

Вместе с тем известны докембрийские нефти, в которых распределение насыщенных углеводородов-биомаркеров подобно таковому в морских нефтях фанерозоя. Такой «нсобычный» для докембрия состав имеет рифейская нефть Джемиссон в бассейне Мак-Артур в Австралии (Конторович и др., 1996). Интересно отметить, что поверхностные скопления нафтидов на склонах Анабарского щита и Оленекского поднятия не содержат таких характерных биомаркеров, как 12- и 13-метилалканы, хотя по распределению три-, тетра- и пентациклических углеводородов и по изотопному составу углерода они мало чем отличаются от нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы (Каширцев и др., 1988, 1993, 1997, 1999).

В этом отношении весьма интересна нефтяная залежь в среднекембрийских отложениях танхайской свиты на северном склоне Алданской антеклизы, отмеченная в первой главе. Из пропитанного нефтью керна (см. рис.1-4) анализировался хлороформный экстракт. По данным газовой хроматографической анализа, нефть из скважины 3Т испытала существенную биодеграцию. В ней полностью уничтожены как нормальные, так и все разветвленные углеводороды, а на фоне двух «нафтенных горбов» элюируются лишь пики терпановых и стерановых УВ. Нефть из скважины 1П прекрасно сохранилась и, как это видно на хроматограмме (рис. 3-4), не несет каких-либо следов бактериального окисления. В отличие от большинства докембрийских и раннепалеозойских нефтей Сибирской платформы, в этой нефти нацело отсутст-

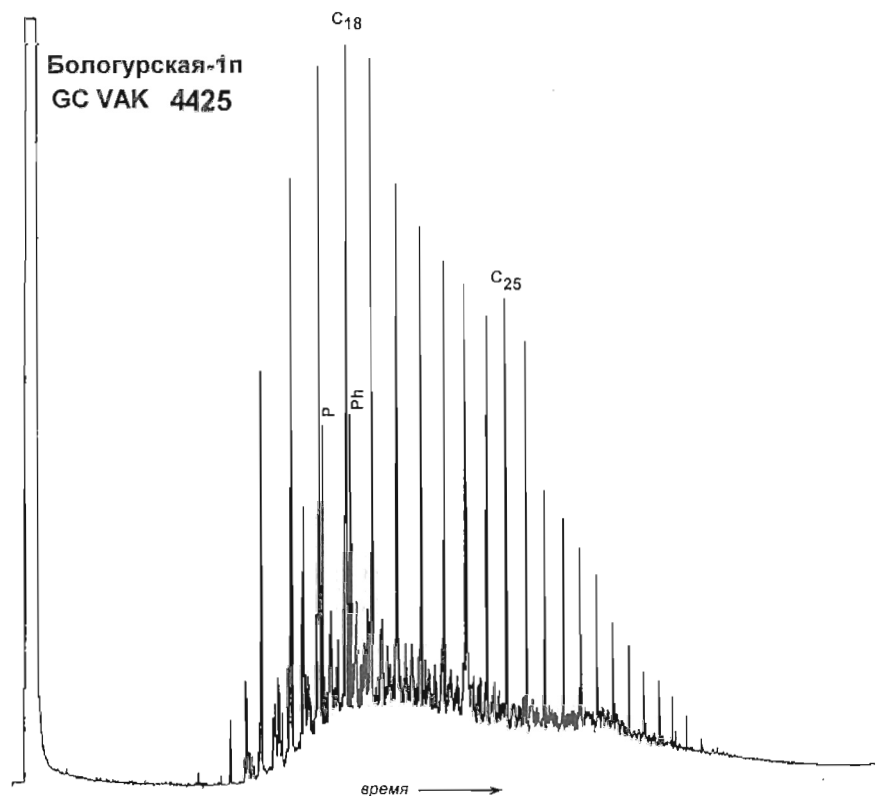
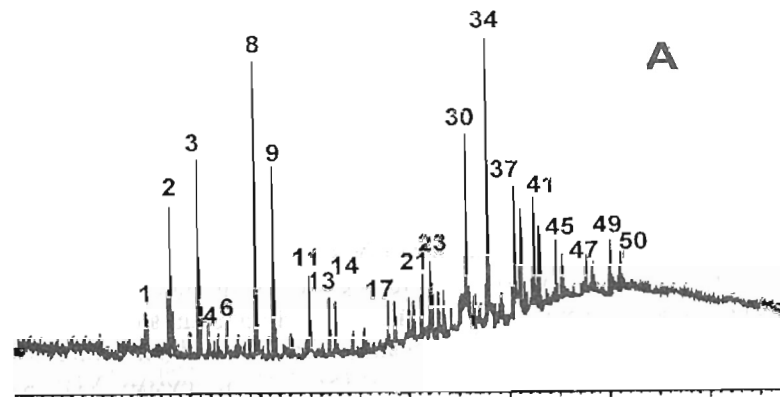


Рис. 3-4. Хроматограмма насыщенных УВ C₁₂+ бологурской нефти (р. Амга, скв. III). C₁₈, C₂₅ – н-алканы, P – пристан, Ph – фитан. Капиллярная колонка 25м с OV-101, 100–300°C, 3°C/мин

вуют 12- и 13-метилалканы, а среди стерановых углеводородов достаточно велика роль диастеранов C₂₇ и C₂₉, свидетельствующих о преимущественно глинистом составе материнских отложений (рис. 3-5). Распределение гопанов в определенной мере близко к таковому в нефтях Непско-Ботуобинской НГО. Как будет показано ниже, весьма близкое распределение биометок характерно для горючих сланцев куонамского горизонта (нижний-средний кембрий), развитого на северо-восточном склоне антеклизы.

Бологурская-1п
GCMS VAK 4425
m/z 191



Бологурская-1п
GCMS VAK 4425
m/z 217

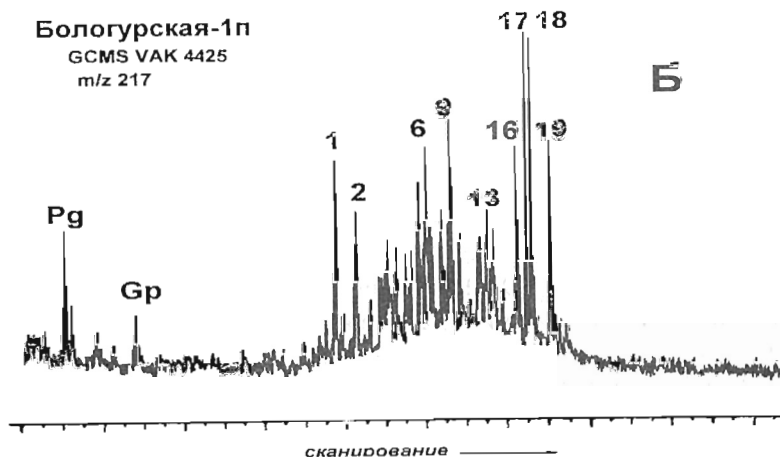


Рис. 3-5. Масс-фрагментогаммы терпановых (А) и стерановых (Б) углеводородов бологурской нефти. Pg, Gp – прегнан и гомопрегнан. Идентификация пиков в табл. 3-2 и 3-3

Таким образом, в докембрии и раннем палеозое существовали разные экологические ниши, занимаемые организмами, отличавшимися по строению своих липидных мембран, а наследующие строение нефтей биомаркеры позволяют выделять эти нефти в обособленные генетические семейства (Каширцев и др., 1997).

3-2. НЕФТИ ВЕРХНЕПАЛЕОЗОЙСКО-МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Как отмечалось выше, нефтегазоносность этой части разреза в отложениях Вилюйской синеклизы и системы краевых депрессий востока Сибирской платформы связана с несколькими литолого-стратиграфическими комплексами, отличающимися по условиям генерации, аккумуляции и сохранности залежей углеводородов.

Нефти верхнепермских отложений имеют плотность 0,844–0,934 г/см³, отличаются малой сернистостью (0,08–0,09%), содержание парафинов составляет от 3 до 18%. На долю бензиновых фракций приходится 6–12%, в их углеводородном составе основной процент (36–58%) падает на нафтеновые структуры, метановые УВ составляют 30–42%.

В углеводородном составе фракции, выкипающей выше 200^oС преобладают метаново-нафтеновые УВ (66–78% на сумму УВ). Количество смолистых компонентов составляет 3–23%, асфальтенов – 0,07–1,8%.

Среди алканов 91–96% составляют структуры нормального строения с преобладанием относительно высокомолекулярных гомологов (рис. 3-6). Максимумы распределения n-алканов обычно приходятся на углеводороды с C₂₃ и C₂₅. Исключение составляют лишь нефти из глубоководных верхнеюрских нефтей Бергеинской и Олойской площадей, где максимумы «сдвинуты» на C₁₇ и C₁₈.

Изопреноиды в нефтях из верхнепермских и мезозойских отложений составляют 2,0–4,5% от суммы идентифицированных алканов. Характерной особенностью является преобладание пристана над фитаном (пристан/фитан = 1,8–5,9). В отличие от нефтей венд-кембрийских отложений, в этих нефтях низко содержание 2- и 3-метилалканов состава C₁₄-C₂₂ и отсутствуют 12- и 13-метилалканы.

В нефтях пермских и мезозойских отложений Вилюйской синеклизы и Предверхоянского прогиба, независимо от возраста и глубин залегания вмещающих их отложений, важнейшие углеводороды-биомаркеры распределены достаточно однотипно. Отметим важнейшие особенности этих нефтей (см. рис. 3-6, 3-7, 3-8, табл. 3-5):

- высокая концентрация n-алканов, особенно высокомолекулярных;
- повышенные (2–5) значения отношения пристана к фитану (Pr/Ph);
- высокая относительная концентрация этилхолестанов C₂₉;
- сравнительно высокие концентрации перегруппированных стеранов (диастеранов), что свидетельствует о генерации этих углеводородов в терригенных (глинистых) породах (Rubinstein et al., 1975; Peters and Moldowan, 1993);

– отсутствие, или весьма низкая концентрация трициклических хейлантанов C₁₉-C₃₀, что характерно для нефтей и рассеянного органического вещества «континентального» происхождения (Zumberge, 1987);

– низкая концентрация (или даже отсутствие) гомогипана C₃₅, что также указывает на пресноводные условия седиментации и, возможно, нейтральные или даже окислительные условия диагенеза материнских отложений (Peters and Moldowan, 1993).

Таблица 3-5

Параметры биомаркеров верхнепалеозойско-мезозойских нефтей востока Сибирской платформы

№ проб	Хейлантаны, гопаны, моретаны (m/z 191)							Стераны (m/z 217)		
	Ts/Tm	Mop/Гоп	ГомГ индек	Гамм/Г ₃₀	Г ₃₀ */Г ₂₉ Ts	Г ₃₀ /Г ₂₉	Триц./Гоп	C ₂₈ /C ₂₉	ДС/РС	Ксозр
1491	0.33	0.07	0.10		1.29	2.08	0.03	0.43	0.55	0.45
1495	0.33	0.08	0.05		2.67	1.94	0.02	0.42	0.55	0.45
1487	0.42	0.09	0.08		1.75	1.97	0.02	0.47	0.67	0.46
1482	0.40	0.13	0.04		2.25	1.71	0.01	0.52	0.63	0.50
1483	0.31	0.10	0.04		1.36	1.71	0.02	0.53	0.50	0.46
1490	0.27	0.09	0.05		1.43	1.87	0.03	0.42	0.59	0.47
1492	0.42	0.09	0.08		1.65	1.88	0.02	0.51	0.96	0.45
1181	0.42	0.06	0.11	0.29	0.45	0.83	0.19	0.53	0.52	0.49

Примечание:

- 1491 – Олойская площадь, скважина P-1, интервал 3334-3374 м, верхняя юра,
 1495 – Бергеинская площадь, скважина 1, интервал 3400-3500 м, верхняя юра,
 1487 – Матахская площадь, скважина 53, интервал 1782-2103 м, нижняя юра,
 1482 – Средневилюйская площадь, скважина P-5, интервал 2678-2680 м, нижний триас,
 1483 – Толонская площадь, скважина 7, интервал 2737-2732 м, нижний триас,
 1490 – Среднетюнгская площадь, скважина 227, интервал 3065-3106 м, верхняя пермь.,
 1492 – Западнотюнгская площадь, скважина 271, интервал 1122-1150 м, верхняя пермь.,
 1181 – Южно-Тугянская площадь, скважина 102, интервал 1583-1670 м, нижняя пермь.,
 Ts/Tm – отношение неогопана C₂₇ к регулярному гопану C₂₇,
 Mop/Гоп – отношение суммы моретанов к сумме гопанов,
 ГомГ индек – гомогопановый индекс, т.е. отношение гомогопана C₃₅ к сумме гомогопанов,
 Гамм/Г₃₀ – отношение гаммацерана к регулярному гопану C₃₀,
 Г₃₀*/Г₂₉Ts – отношение диагопана C₃₀* к неодиантану C₂₉Ts,
 Г₃₀/Г₂₉ – отношение регулярного гопана Г₃₀ к аднантану C₂₉,
 Триц./Гоп – отношение суммы трициклических хейлантанов к сумме гопанов,
 C₂₈/C₂₉ – отношение суммы метилхолестанов C₂₈ к сумме этилхолестанов C₂₉,
 ДС/РС – отношение суммы диастеранов к сумме регулярных стеранов,
 Ксозр – коэффициент «созревания», т.е. отношение стеранов
 C₂₉ (14β, 17β, 20R + 20S / 5α, 20R)

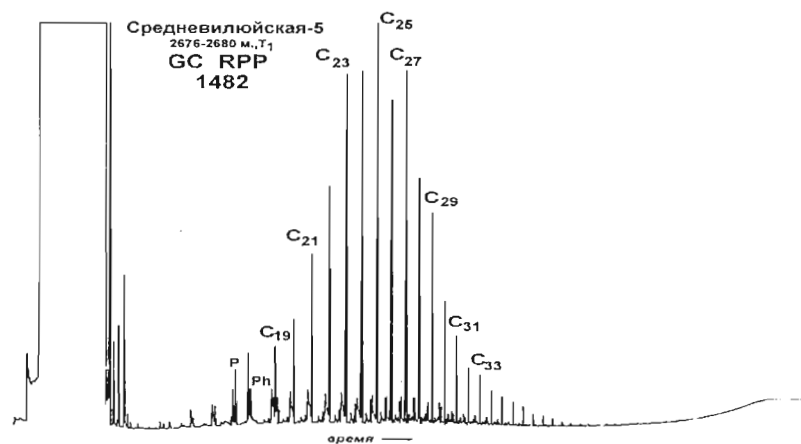


Рис. 3-6. Хромотограмма насыщенных УВ C_{12+} средневилюйской нефти. $C_{19}-C_{33}$ – н-алканы, P – пристан, Ph – фитан. Капиллярная колонка 25 м с OV-101, 100–300°C, 3°C/мин

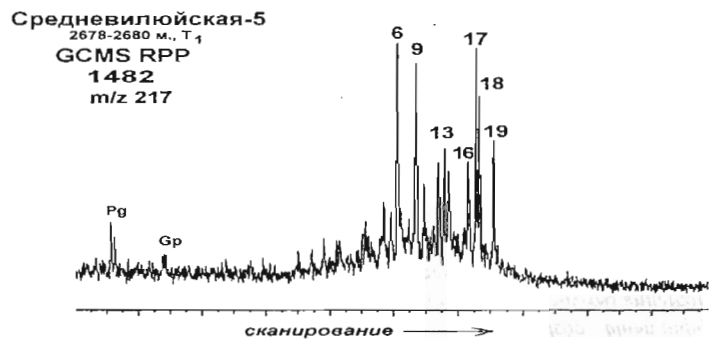
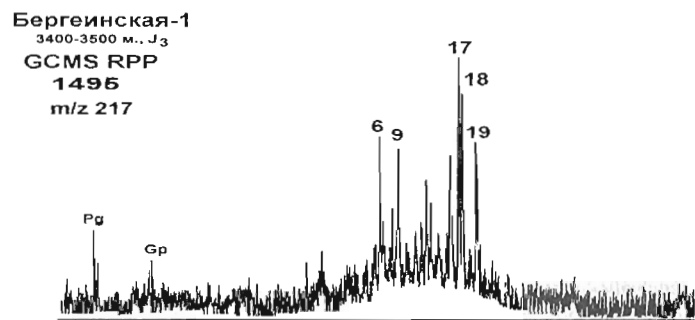


Рис. 3-7. Масс-фрагментогаммы стерановых углеводородов нефтей Вилюйской НГО нефти. Pg, Gp – прегнан и гомопрегнан. Идентификация пиков в табл. 3-3

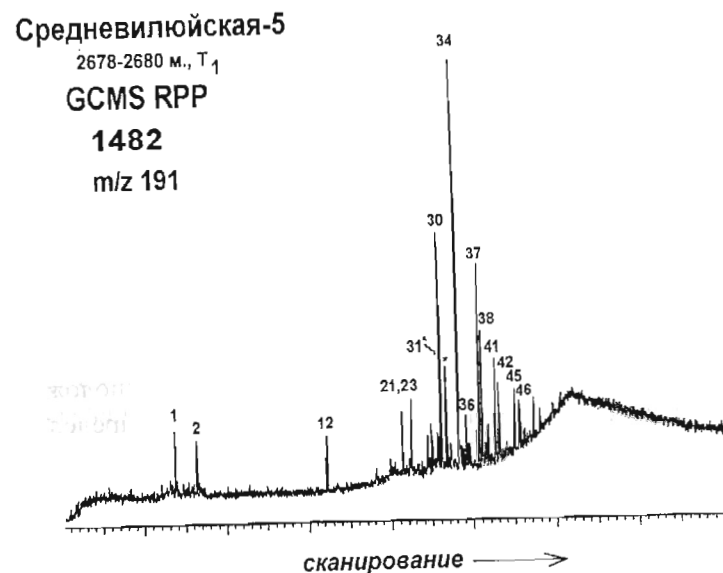
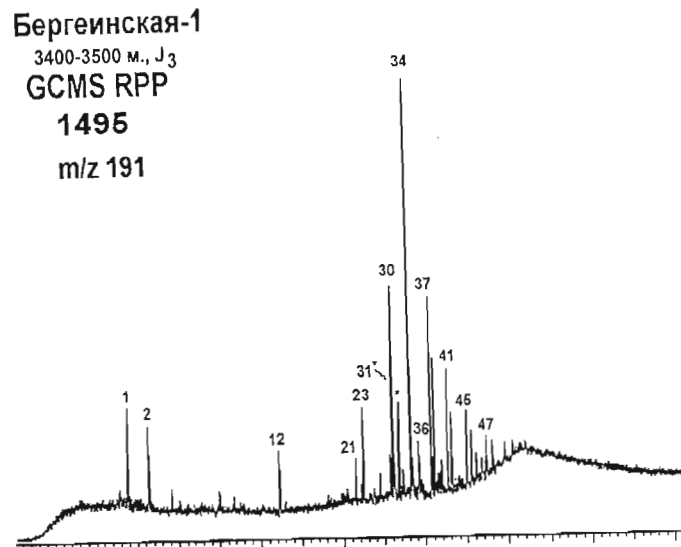


Рис. 3-8. Масс-фрагментогаммы терпановых углеводородов нефтей Вилюйской НГО. Идентификация пиков в табл. 3-2

Во всех нефтях Вилюйской синеклизы идентифицирован 17 α (H) диагопан (рис. 3-8, на масс-фрагментограммах помечен звездочкой), который можно считать типичным для рассматриваемого семейства. Мы уже отмечали, что этот биомаркер связан с исходным органическим веществом терригенных, часто угленосных отложений и отвечает окислительным условиям их преобразования в диагенезе (Peters and Moldowan, 1993).

Идентичность в составе и распределении углеводов-биомаркеров в пермских и мезозойских нефтях Вилюйской синеклизы и центральной части Лунхинской впадины Предверхоанского прогиба подтверждает ранее высказанное предположение об их едином источнике и генетической связи с органическим веществом высшей наземной растительности. Главной нефтегазопроизводящей толщей в мезозое Вилюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба были угленосные отложения перми.

В составе некоторых нефтей Вилюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба и, особенно в распределении нормальных алканов и изопреноидов, наблюдаются значительные отличия от описанных выше общих закономерностей, вызванные действием факторов катагенеза (созревания) и гипергенеза (биodeградации). Так, в результате воздействия факторов катагенеза в глубокозалегающих верхнеюрских нефтях максимум концентраций в гомологическом ряду н-алканов сдвинут в область относительно низкомолекулярных углеводов. Пермские нефти Западно-Тюнгской площади и юрские Маастахского месторождения затронуты процессами биodeградации. В них концентрации изопреноидных углеводов нередко преобладают над концентрациями элюирующихся рядом нормальных алканов.

Особое положение среди верхнепалеозойских-мезозойских нефтей занимают нефти Южно-Тигянского месторождения, расположенного в северной части Анабаро-Хатангского междуречья, в пределах одноименной брахиатиклиальной структуры.

В нефти Южно-Тигянской площади (скважина 102-Р) в максимальных концентрациях присутствуют нормальные алканы C₂₃-C₂₅, содержатся значительные количества изопреноидных алканов, в том числе достаточно много сквалана (C₃₀), а также моно- и бициклических сесквитерпанов состава C₁₅-C₁₆. Соотношение пристан/фитан – 0,68 (рис. 3-9).

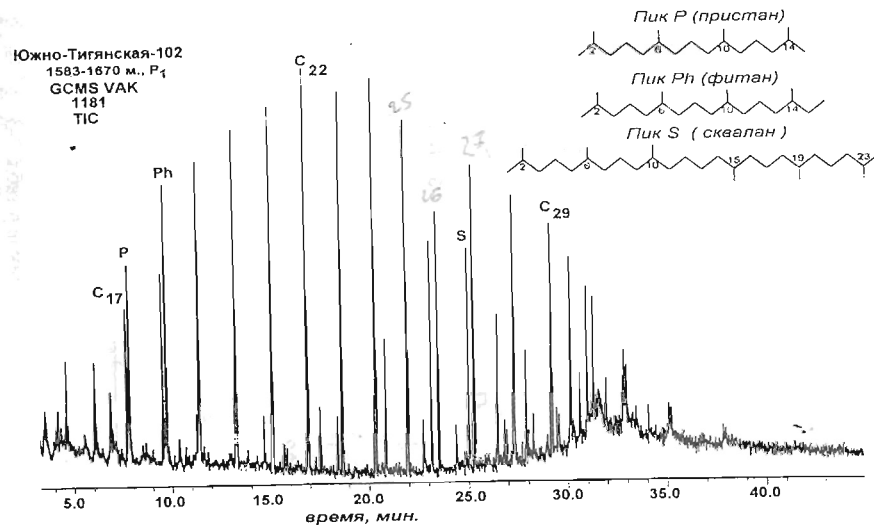


Рис. 3-9. Хроматограмма по общему ионному току (TIC) насыщенных УВ C₁₂₊ южно-тигянской нефти. C₁₇, C₂₉ – н-алканы. Капиллярная колонка 25м с DB-5, 100–300°C, 3°C/мин

В составе стеранов диастераны играют несколько меньшую роль, нежели в одновозрастных нефтях Вилюйской синеклизы, но более существенную, чем в древних нефтях, т.е. подчеркивают определенную «терригенность» материнских отложений (рис. 3-10).

Помимо стеранов тетрациклические УВ представлены прегнаном (C₂₁), гомопреганом (C₂₂), а также тетрациклическим углеводородом C₂₄.

Отличительной особенностью распределения пентациклических УВ является относительно высокая концентрация адиянтана, превышающая концентрацию регулярного гопана. Но самым существенным отличием южно-тигянской нефти является весьма высокая концентрация гаммацераана (рис. 3-11, табл. 3-5). Отношение концентрации гаммацераана к регулярному гопану C₃₀ в южно-тигянской нефти равно 0,29 против значений 0,08–0,16 этого показателя в докембрийских нефтях Непско-Ботубинской антеклизы.

Большинство имеющихся геохимических признаков (низкие значения отношения R_г/Ph, высокие концентрации сквалана и гаммацераана, преобладание адиянтана над гопаном, тетрациклический углеводород C₂₄) свидетельствуют о формировании материнских пород в условиях резко засоленного лагунного бассейна. В то же время соотношение диастеранов и регулярных стеранов несколько противоречит этому заключению, указывая на преимущественно терригенный состав осадков.

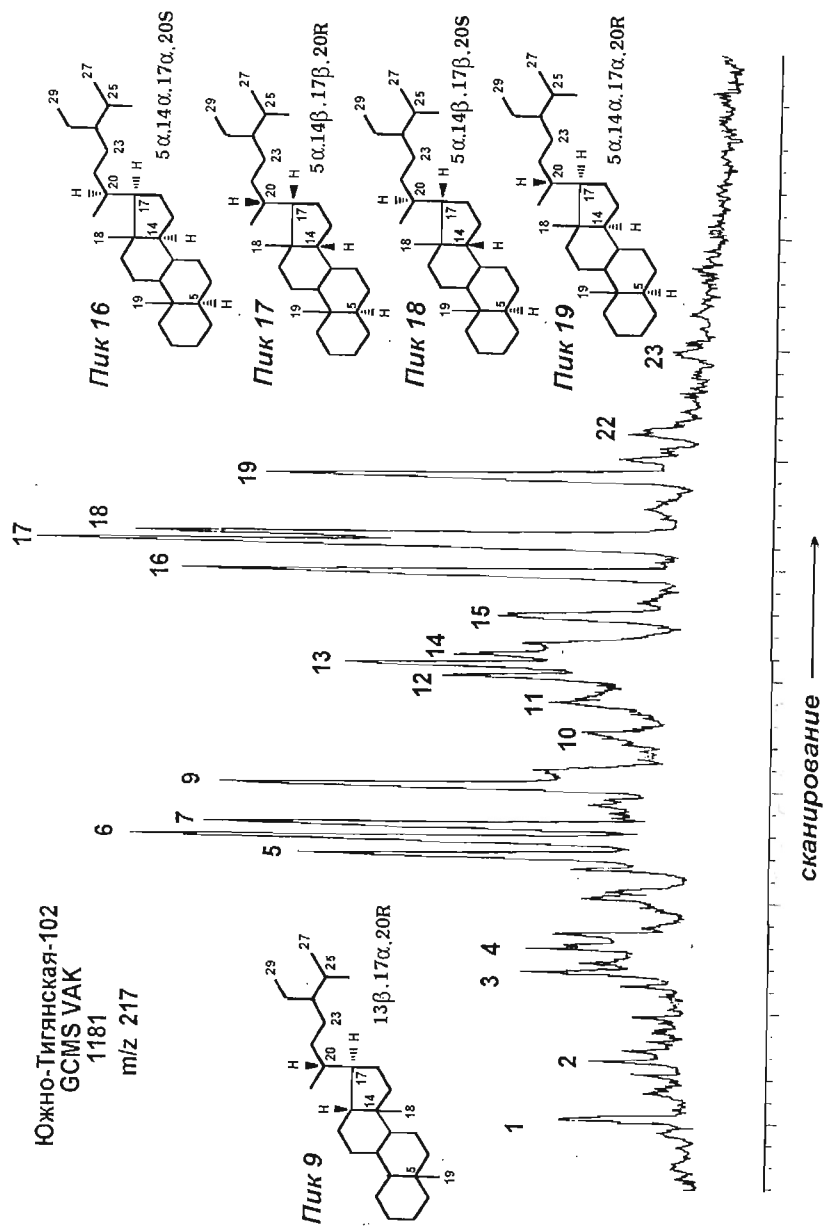


Рис. 3-10. Масс-фрагментограмма стерановых углеводородов южно-тигянской нефти. Идентификация пиков в табл. 3-3

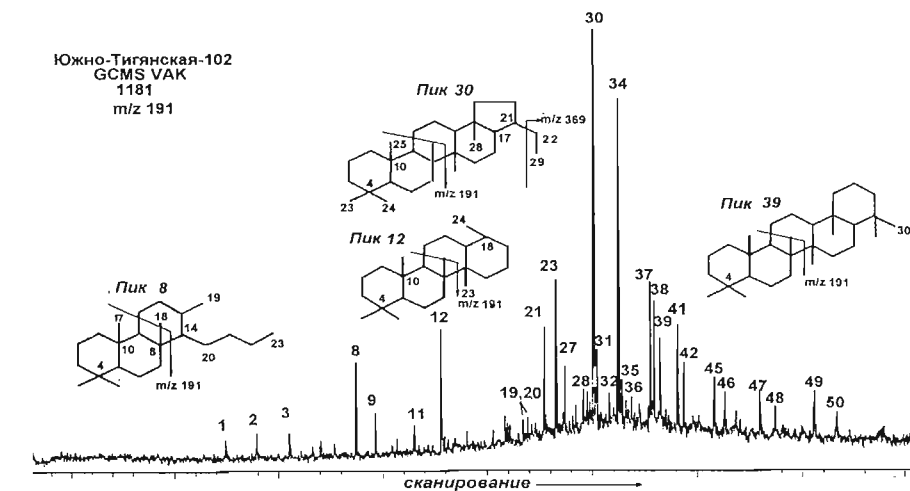


Рис. 3-11. Масс-фрагментограмма терпановых углеводородов южно-тигянской нефти. Идентификация пиков в табл. 3-2

В рассматриваемом регионе соленосные толщи связаны с девонскими отложениями (Калинко, 1959). К северу и северо-западу от Тигяно-Анабарского вала они формируют целый ряд диапировых структур, в некоторых из них известны нефтепроявления и небольшие залежи нефти (Нордвик и др.). По всей видимости, пермские нефтяные залежи Тигяно-Анабарского вала обязаны своим происхождением смешанному девонско-пермскому очагу нефтегазообразования.

Открытые к настоящему времени промышленные скопления нефти на юго-востоке Сибирской платформы связаны, вероятнее всего, с единым докембрийским источником. Вместе с тем в регионе известны крупные скопления нафтидов и отдельные нефтепроявления с комплексами углеводородов-биомаркеров, характеризующими другие, различные по возрасту и условиям образования материнские отложения. Это подтверждают геологические соображения о формировании в течение верхнего протерозоя и фанерозоя нескольких источников нефти с различным по нефтегенерационному потенциалу и составу исходным органическим веществом и нескольких очагов нефтегазообразования по северо-восточным, восточным и юго-восточным окраинам Сибирского кратона. Дальнейшее изучение биометок в нефтях, природных битумах и в рассеянном органическом веществе осадочных бассейнов Сибирской платформы позволит решить многие, пока еще неясные вопросы нафтидогенеза в этом гигантском регионе.

3-3. ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Газовые конденсаты и легкие дистиллятные фракции нефтей для каждой из рассмотренных НГО имеют достаточно близкий состав, связанный общностью источников углеводородов, за исключением некоторых деталей, обычно характеризующих различия в условиях последующей эволюции нефтяных и газоконденсатных залежей. Химический состав и физико-химические свойства легких углеводородов достаточно подробно изложены в литературе (Нефти и конденсаты..., 1981; Геология нефти и газа..., 1981; Непско-Ботуобинская..., 1986; Изосимова и др., 1989 и др.). Вместе с тем к настоящему времени накопился первый опыт переработки конденсатов и нефтей месторождений Западной Якутии, появились первые товарные продукты и определенный опыт использования их в народном хозяйстве. Последнее обстоятельство позволяет рассмотреть газовые конденсаты и дистиллятные фракции нефтей не только с геохимических позиций, но и с точки зрения химмотологии, т.е. химии моторных топлив.

На востоке Сибирской платформы в пределах Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции (НГП) большая часть газоконденсатных (как и нефтяных) месторождений локализована в венд-кембрийских отложениях Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области (НГО). Конденсаты здесь характеризуются невысокой плотностью ($0,67-0,70 \text{ г/см}^3$), почти полностью выкипают до 200°C , содержание парафинов колеблется от следовых количеств до $0,08\%$. По углеводородному составу конденсаты весьма близки к бензиновым фракциям одновозрастных нефтей. В конденсатах, так же как и в бензиновых фракциях нефтей, основную долю (до 85%) составляют метановые углеводороды. Содержание ароматических структур незначительно ($2-11\%$). На долю нафтенов приходится от 7 до 21% . Особенностью легких углеводородов (н.к. – 125°C) конденсатов является также высокое содержание алканов ($72-84\%$), а в их составе – гомологов нормального строения ($24-44\%$) и пониженная доля цикланов ($11-24\%$), среди которых преобладают циклопентановые структуры. Арены составляют от $1,6$ до 5% (Изосимова и др., 1989).

Конденсаты пермских и триасовых отложений Лено-Вилуйской НГО характеризуются несколько более высокой плотностью ($0,74-0,79 \text{ г/см}^3$), почти полностью выкипают до 300°C . На долю парафинов приходится $0,01-0,33\%$. Бензиновые фракции составляют $56-90\%$.

По групповому углеводородному и индивидуальному углеводородному составу конденсаты однотипны между собой и сходны с дистиллятными фракциями одновозрастных нефтей. Для них характерно высокое содержание ароматических (до 22%) и нафтеновых (до 52%) углеводородов. Метановые структуры составляют $33-50\%$. Как и в нефтях, в составе легких углеводородов (фракция н.к. – 125°C) конденсатов высоко содержание цикланов ($39-59\%$), в составе которых преобладают циклогексановые структуры, доля алканов колеблется от 32 до 52% , а в них $16-17\%$ приходится на н-алканы. Арены составляют $8,5-11\%$ при преобладающей роли толуола над бензолом (Нефти и конденсаты..., 1981; Изосимова и др., 1989).

Конденсаты нижнеюрских отложений Лено-Вилуйской НГО тяжелее пермских и триасовых ($0,799-0,849 \text{ г/см}^3$) и содержат незначительное количество – $0,01\%$ парафинов. По углеводородному составу нижнеюрские конденсаты сходны с нефтями одновозрастных отложений. Во фракции н.к. – 125°C низко содержание н-алканов ($6,6\%$), характерно преобладание изоалканов над н-алканами (н-алканы/изоалканы = $0,27$) и циклогексана над циклопентаном (ЦГ/ЦП = $56,3$). Ароматические углеводороды составляют $1,93\%$, толуол преобладает над бензолом.

Таким образом, конденсаты Непско-Ботуобинской НГО, как и дистиллятные фракции нефтей, имеют главным образом алкановое основание, тогда как подобные конденсаты и нефтяные фракции Вилуйской НГО – ароматико-циклановое. Не вызывает сомнения, что эти особенности обусловлены в основном генетическими причинами.

В настоящее время на малотоннажных НПУ в пос. Витим перерабатывается нефть Талаканского месторождения с получением прямогонного бензина (нафты), дизельного дистиллята и в остатке – мазута.

Конденсаты Вилуйской НГО после сепарации и стабилизации используются главным образом в качестве котельного топлива. В районе Средневилуйского месторождения имеется малотоннажная установка, позволяющая получать дистиллятные бензиновую и дизельную фракции. На Якутском газоперерабатывающем заводе (газопровод Средневилуйское месторождение – Якутск) после отбора пропан-бутановой фракции получают широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ). Полученные из конденсатов жидкие продукты прямогонных фракций напрямую не удовлетворяют тем качествам, которые необходимы для моторных топлив, главным образом, по детонационной стойкости (ДС) – для бензинов и по периоду задержки самовоспламенения (ПЗС) – для дизельных топлив.

Здесь уместно напомнить, что эти параметры в моторных топливах во многом зависят от их индивидуального углеводородного состава (Попов, 1960; Мановян, 1999). Так, наибольшей ДС, определяемой октановым числом по моторному (ОЧМ) или исследовательскому методу (ОЧИ), обладают ароматические углеводороды (УВ), октановые числа которых, как правило, превышают 100 пунктов. Алканы нормального строения с числом углеродных атомов до 4 имеют также высокие ОЧМ – от 80 до 100 пунктов. С повышением молекулярной массы н-алканы быстро теряют ДС и у нормального гептана ОЧМ уже равна 0. Разветвленные алканы, в особенности имеющие парные метильные заместители у одного углеродного атома, обладают более высокой ДС, нежели аналогичные н-алканы. В частности, за эталон (100 пунктов ОЧМ) принят изооктан (2,2,4-триметилпентан). Циклановые УВ имеют «средние» значения ДС (циклопентан – 87, циклогексан – 77 пунктов ОЧМ).

Иначе обстоит дело с дизельными фракциями. Здесь присутствие н-алканов – весьма положительное явление, поскольку их цетановые числа (ЦЧ), в которых оценивается ПЗС, наиболее высоки, а за эталон (100 пунктов) принят гексадекан. Ароматические УВ – нежелательный компонент в дизельном топливе. Цетановое число эталонного ароматического углеводорода α -метилнафталина принято за ноль.

В этой связи исследование индивидуального состава УВ конденсатов, нефтей и их дистиллятных продуктов является достаточно эффективным методом определения их качества и возможных направлений переработки.

Некоторые результаты хроматографических исследований перечисленных выше продуктов переработки отражены на **рис. 3-12, 3-13, в табл. 3-6, 3-7.**

Опираясь на полученные результаты, можно заключить, что алкановые бензины талаканской нефти с ОЧМ 44 пункта и низким содержанием цикланов являются весьма сложным сырьем для дальнейшей переработки методом классического риформинга. Дизельная фракция, состоящая главным образом из н-алканов и изопреноидов, обладает высоким цетановым числом (около 58 пунктов по расчетному методу), но без депарафинизации и использования депрессаторов она пригодна лишь для производства летнего вида топлива. Прямогонные бензины из вилюйских газовых конденсатов представляют собой достаточно хорошее сырье для получения товарных бензинов, в том числе методом риформинга (высокие содержания цикланов). Полученный риформат из вилюйских конденсатов может служить основой для компаундирования

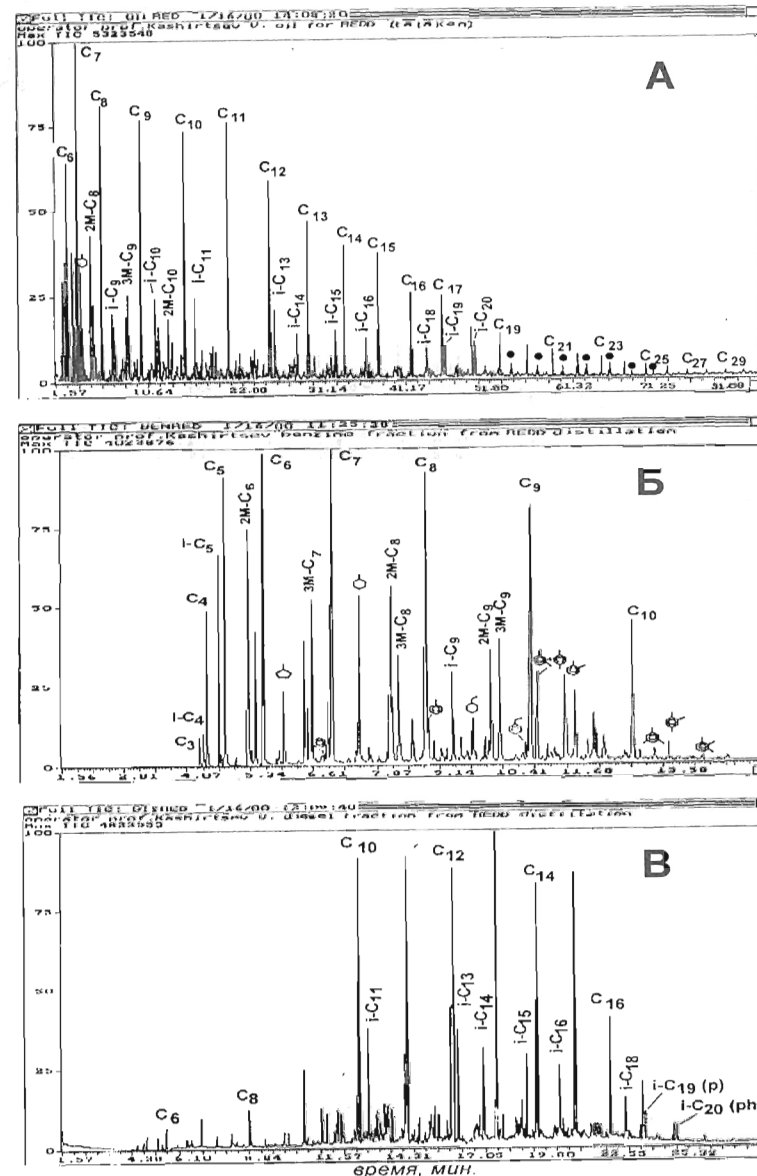


Рис. 3-12. Хроматограммы по общему ионному току (ТИС) нефракционированной талаканской нефти (А), бензиновой (Б) и дизельной (В) фракций с Витимской НПУ. $C_3... C_{29}$ – н-алканы, 2М и 3М – 2- и 3-метилалканы, i-C9... i-C20 – изопреноиды. Циклоалканы и ароматические УВ показаны структурами. Капиллярная колонка 90 м с РЕ-5, 40 – 280°C, 4°C/мин

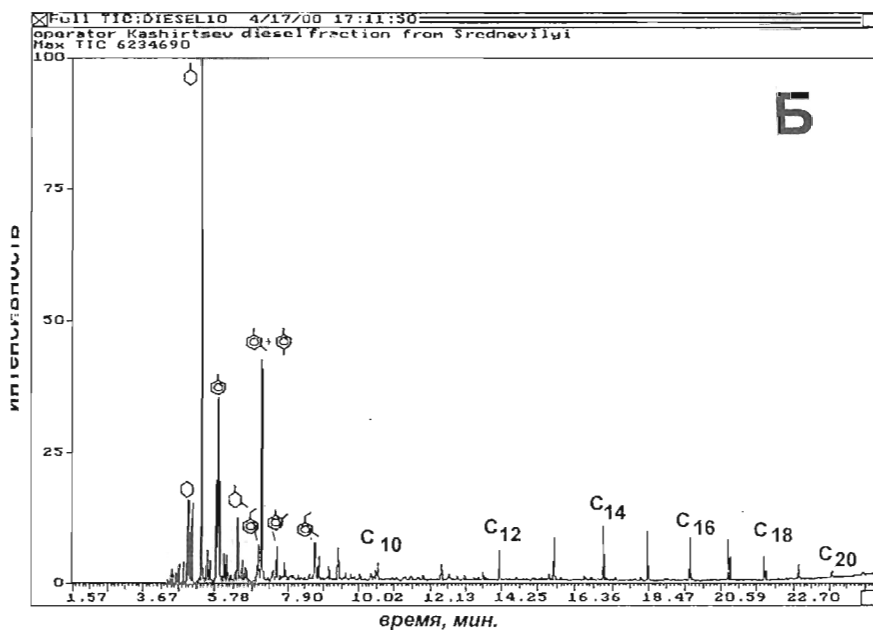
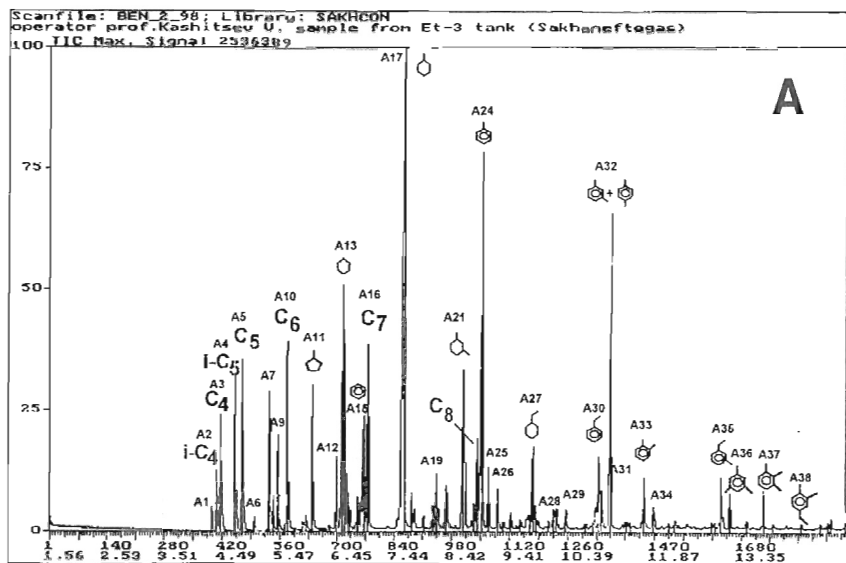


Рис. 3-13. Хроматограммы по общему ионному току (ТIC) бензиновой (А) и дизельной (Б) фракций средневилуйского конденсата. C₄... C₂₀ – n-алканы, i-C₄... i-C₅ – изоалканы. Циклоалканы и ароматические УВ показаны структурами. Капиллярная, колонка 90 м с РЕ-5, 40–280°C, 4°C/мин

с низкооктановыми бензинами, а также сырьем для извлечения ароматических углеводородов (толуола и ксилолов). Фракция, кипящая выше 180°C, по-видимому, малопривлекательное сырье для производства дизельного топлива. Во всяком случае, существующая в настоящее время ректификационная колонна «сбрасывает» низкокипящие фракции, включая все ксилолы, в дизельную фракцию, что отрицательно сказывается на цетановом числе и смазывающих свойствах топлива.

Таблица 3-6

Индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций Талаканской нефти (ТБ), ШФЛУ Якутского ГПЗ (ШБ) и Средневилуйского конденсата (СБ)

Название углеводорода	Концентрация, %		
	ТБ	ШБ	СБ
1	2	3	4
Пропан	0,74	0,15	0,37
Изобутан	0,86	0,87	0,98
n-бутан	4,29	9,35	2,24
Изопентан	5,52	16,82	2,95
n-пентан	7,36	15,09	3,79
2,2-диметилбутан	0,37	0,63	0,24
2-метилпентан	6,13	8,99	2,74
Циклопентан	0,61	1,07	0,42
3-метилпентан	3,31	3,14	1,41
n-гексан	7,98	9,65	3,65
Метилциклопентан	1,84	5,27	2,57
2-метилгексан	3,68	1,70	1,39
Циклогексан	1,35	8,30	6,06
2,3,4-триметилпентан	0,25	1,43	1,38
Бензол	0,37	2,07	2,34
n-гептан	8,34	1,35	2,91
Метилциклогексан	4,29	8,51	21,24
Этилциклопентан	0,49	0,20	0,68
2-метилгептан	4,42	0,15	0,96
3-метилгептан	2,70	0,11	0,98
1,3-диметилциклогексан	0,98	1,21	5,39
1,1-диметилциклогексан	0,25	0,20	0,46
n-октан	7,61	0,02	1,75
1-метилбензол (толуол)	1,23	3,03	9,72
1,2-диметилциклогексан	0,49	0,05	1,16
1,4-диметилциклогексан	0,25	0,02	0,93
1-этилциклогексан	0,37	0,01	1,67

1	2	3	4
1,2,4-триметилциклогексан	0,25	0,01	0,42
2-метилоктан	2,94	0,01	0,56
3-метилоктан	3,07	0,05	0,59
Этилбензол	0,37	0,05	2,68
н-нонан	6,79	0,01	0,36
1,3+1,4-диметилбензол (м- и п-ксилол)	2,21	0,48	9,96
1,2-диметилбензол(о-ксилол)	1,72		1,68
2-метилнонан	1,10		0,02
3-метилнонан	0,61		0,01
н-декан	3,57		0,04
1-этил, 3-метилбензол	0,25		1,11
1,3,5-триметилбензол	0,37		0,99
1,2,4-триметилбензол	0,42		0,05
1,2,3-триметилбензол	0,25		1,05
Октановое число (расчетный метод ОЧМ)	44	70	68

Таблица 3-7

**Групповой углеводородный состав дизельных фракций
Талаканской нефти (ТД) и Средневилюйского конденсата (СД)**

Групповой УВ состав	Концентрация, %	
	ТД	СД
Сумма насыщенных УВ	94,21	66,30
н-алканов	67,36	16,20
изоалканов (2 и 3-метил)	8,54	5,20
изопреноидов	16,48	0,60
циклоалканов	1,83	44,30
сумма ароматических УВ	5,79	33,70
алкилбензолов	1,60	30,50
алкилнафталинов	2,86	3,20
Цетановое число (расч. м-д)	58	37

И, конечно, газы и газовые конденсаты являются хорошим сырьем для производства высокооктановых кислородсодержащих добавок – метанола (МС), метил-третбутилового эфира (МТБЭ) и др., которые в настоящее время в большинстве стран, следящих за своей экологией, широко используются для производства неэтилированных «регулярных» и «премиальных» бензинов.

3-4. ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Состав свободных и растворенных в воде газов месторождений и проявлений на востоке Сибирской платформы изучен во многих лабораториях страны (ВНИИГаз, МИНХиГП, ВНИГРИ, ЯФ СО АН СССР, ЯТГУ и др.). Результаты, полученные в различных лабораториях для одних и тех же интервалов разреза, практически идентичны. Большая часть их опубликована (Бодунов и др., 1981; Шабалин и др., 1969 и др.). Изотопный состав метана был исследован главным образом во ВНИИ-ЯГГе (Лебедев и др., 1979 и др.).

Непско-Ботуобинская НГО

Состав газов большинства промышленных залежей углеводородный, содержание гомологов метана может достигать 98%. Сероводород отсутствует. Основной особенностью свободных газов венд-кембрийских отложений НГО являются относительно высокие концентрации азота и гелия, причем концентрация последнего на ряде месторождений растет с глубиной залегания газовых и газоконденсатных залежей (Бодунов и др., 1981).

Наблюдается и определенная площадная дифференциация месторождений по изотопному составу углерода метана. По значениям $\delta^{13}\text{C}$ (относительно стандарта PDB) выделяется северо-восточная группа площадей (Мирнинская, Иктехская, Верхневилючанская, Вилюйско-Джербинская), где величины $\delta^{13}\text{C}$ лежат в пределах $-3,01 - -3,11\%$, и юго-западная (Тас-Юряхская, Среднеботуобинская, Хотого-Мурбайская и др.), где $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-3,58 - -3,84\%$ (табл. 3-8). Далее на юго-запад, на месторождениях Непского свода (Ярактинское, Аянское и др.) изотопный состав метана «облегчается» до значений $-4,00 - -4,30\%$ (Лебедев и др., 1979). В этом же западном и юго-западном направлениях в составе газов возрастает содержание «тяжелых углеводородов» (ТУ) и газовые и газоконденсатные залежи сменяются преимущественно нефтегазовыми и газонефтяными.

Подобная зональность может свидетельствовать о латеральной миграции углеводородов в северо-восточном направлении и заполнении ловушек по принципу дифференциального улавливания. При этом ловушки северо-восточного окончания НГО заполнялись последними, когда органическое вещество материнских пород уже находилось на высоких стадиях катагенеза и генерировало «изотопно тяжелый» метан.

Состав природных газов Непско-Ботуобинской НГО

№ сква- жины	Интервал испытания, м		Горизонт	Состав газа, об.%									$\delta^{13}\text{C}$ метана ‰
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_5H_{12+}	He	CO_2	N_2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Вилуйско-Джербинская площадь													
640	1930	-2037	Иктехс.	77,60	1,50	0,22	0,00	0,03	0,00	0,090	0,50	20,06	-3,01
Среднеботуобинская площадь													
4	1434	-1454	Осинск.	84,20	5,13	1,97	0,40	0,22	0,31	0,463	0,28	6,90	-3,80
17	1204	-1204	Толбач.	93,00	3,02	1,32	0,31	0,16	0,17	0,295	0,05	1,50	-3,84
25	1425	-1452	Осинск.	83,50	6,66	1,96	0,37	0,17	0,38	0,340	0,00	6,60	-3,66
37	1464	-1612	Осинск.	86,70	3,61	0,51	0,26	0,18	0,71	0,180	0,00	7,80	-3,50
10	1469	-1473	Осинск.	92,70	3,04	0,79	0,20	0,18	0,65	0,100	0,00	2,30	-3,40
37	1467	-1539	Осинск.	81,30	7,84	4,22	0,57	0,34	0,92	0,110	0,00	4,40	-3,60
25	1870	-1957	Ботуоб.	85,60	4,34	1,22	0,32	0,13	0,43	0,460	0,00	7,50	-3,64
13	1928	-1957	Ботуоб.	87,00	1,34	0,34	0,06	0,03	1,02	0,090	0,12	10,00	-3,65
9	1911	-1949	Ботуоб.	84,60	6,29	1,81	0,43	0,17	0,44	0,460	0,00	5,80	-3,76
39	1901	-1905	Ботуоб.	57,10	1,62	0,30	0,00	0,06	0,71	0,216	0,00	40,00	-3,58
Тас-Юряхская площадь													
575	2008	-2008	Ботуоб.	83,20	4,20	3,07	0,59	0,31	0,20	0,000	0,11	8,35	-3,66

Окончание табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Верхневилуочанская площадь													
613	671	-720	Олекм.	80,40	3,14	0,66	0,20	0,09	0,15	0,089	0,57	14,50	-3,11
614	1500	-1579	Осинск.	87,10	4,56	1,00	0,47	0,11	0,22	н.о.	0,40	5,80	-3,13
611	1600	-1631	Юряхс.	68,30	1,77	0,37	0,01	0,01	0,62	0,100	0,31	28,50	-3,08
604	1694	-1707	Юряхс.	79,40	1,80	0,34	0,03	0,04	0,86	0,096	0,40	17,00	-3,10
615	2482	-2504	Вилуоч.	67,10	2,69	0,76	0,12	0,08	0,58	0,130	0,41	28,00	-3,13
614	2456	-2467	Вилуоч.	86,50	3,40	1,18	0,33	0,10	0,23	0,158	0,00	7,10	-3,08
Хотого-Мурбайская площадь													
730	2008	-2015	Ботуоб.	82,60	5,38	1,89	0,61	0,24	0,55	0,510	0,40	7,80	-3,73
Мирнинская площадь													
I-II	1607	-1630	Осинск.	64,90	1,70	0,16	0,00	0,02	0,01	0,110	1,37	31,60	-3,10
Иктехская площадь													
651	2223	-2231	Ботуоб.	87,40	2,13	1,14	0,36	0,10	0,00	0,350	1,36	6,95	-3,10
Чаяндинская площадь													
321-3	1773	-1785	Ботуоб.	84,60	4,85	1,67	0,49	0,21	0,46	0,490	0,10	7,08	н.о.
321-5	1841	-1859	Ботуоб.	85,55	4,57	1,43	0,38	0,16	0,42	0,440	0,11	6,88	н.о.
321-08	1888	-1899	Ботуоб.	84,51	4,49	1,49	0,54	0,19	0,34	0,440	0,00	7,65	н.о.
321-15	1796	-1808	Ботуоб.	87,39	3,58	1,46	0,44	0,21	0,52	0,510	0,29	5,52	н.о.
321-09	1845	-1847	Ботуоб.	83,39	4,49	2,37	0,92	1,27	0,42	0,530	0,00	6,61	н.о.

Виллойская НГО

Для всего разреза верхнепермского и мезозойских отложений Хапчагайского поднятия состав природных газов характеризуется высоким содержанием (до 96—99%) углеводородов метанового ряда. В них отсутствует сероводород, эпизодически встречается водород. Содержание углекислоты колеблется в пределах 0,10–0,75%, редко превышая 1%. Содержание азота 0,5–3%, в очень редких случаях превышает 5%.

Содержание «тяжелых углеводородов» (ТУ) C₃-C₅ для всех месторождений, как Хапчагайского вала, так и Логлорской зоны складок (Среднетюнгское месторождение), хорошо отражает так называемое «хроматографическое» распределение. Сравнительно высокие их концентрации и, соответственно, относительно пониженные содержания метана характерны для самых глубоководных залежей. Наиболее «жирные» газы характерны для пермской залежи Р2-Д Среднетюнгского месторождения, наиболее «сухие» – для нижнеюрских залежей Средневиллойского, Матахского и др. месторождений (табл. 3-9).

Изотопный состав метана достаточно однообразен по всему разрезу Виллойской НГО. Пределы изменения значений δ¹³C колеблются от -2,92 до -3,12‰.

В подземных водах Хапчагайского поднятия содержится значительное количество растворенных газов, которые, как и свободные газы, представлены главным образом углеводородами метанового ряда. Наибольшее количество тяжелых углеводородов (5–6%) характерно для растворенных газов верхнепермского и нижнетриасового водоносных комплексов. Вверх по разрезу содержание ТУ в растворенных газах постепенно снижается и в нижнеюрских водоносных комплексах на участках наиболее приподнятых структур (Соболох-Неджилинской, Средневиллойской и др.) растворенные газы представлены почти нацело метаном. Упругость растворенных газов растет по направлению к сводовым частям структур. Подошвенные и краевые воды газовых залежей триасовых и нижнеюрских отложений насыщены почти до предела (Шабалин и др., 1969).

Геохимические особенности природных газов Виллойской НГО (однотипный изотопный состав метана, «хроматографическое» изменение состава газов по разрезу и т.п.) сформировались скорее всего в результате вертикальной миграции углеводородов из пермских материнских отложений.

Таблица 3-9

Состав природных газов Виллойской НГО

№ скважины	Интервал испытания, м	Горизонт	Состав газа, об. %										δ ¹³ C метана, ‰	
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	C ₃ H ₁₂ +	CO ₂	N ₂	He	13		14
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
	Соболоховская площадь													
6	2106	-2115	J1-1	95,61	1,80	0,16	0,16	0,12	0,21	0,18	1,75	0,006	-3,01	
27	3150	-3168	T1-IV	91,27	3,99	1,70	0,59	0,32	0,95	0,36	0,80	0,007	н.о.	
20	3272	-3283	T1-IV	91,22	4,19	1,95	0,76	0,31	0,90	0,36	0,28	0,009	н.о.	
5	3418	-3433	P2-1	91,05	3,71	1,81	0,66	0,38	1,16	0,44	0,86	0,012	-3,10	
	Матахская площадь													
26	1744	-1766	J1-1	96,69	2,01	0,27	0,14	0,00	0,05	0,20	0,64	0,000	-3,12	
76	1772	-1782	J1-1	96,39	2,29	0,34	0,15	0,15	0,16	0,35	0,14	0,000	-2,98	
71	2872	-2886	T1-X	92,54	4,60	1,61	0,44	0,27	0,25	0,14	0,15	0,000	н.о.	
30	2893	-2911	T1-X	94,53	3,79	0,93	0,20	0,15	0,11	0,09	0,20	0,000	н.о.	
105	3216	-3225	P2-1	92,15	4,94	1,56	0,41	0,27	0,29	0,27	0,11	0,000	-2,95	
11	3220	-3228	P2-1	90,89	4,67	1,47	0,54	0,48	1,00	0,29	0,66	0,000	-3,04	
	Средневиллойская площадь													
3-Ю	1405	-1411	J1-1	97,50	0,60	0,10	0,07	0,00	0,00	0,28	1,40	0,013	-3,06	
51	2455	-2463	T1-II	91,63	5,65	1,68	0,32	0,27	0,14	0,11	0,20	0,000	-3,02	
1	2460	-2465	T1-II	87,30	5,17	1,74	0,49	0,12	0,14	0,75	5,30	0,000	-3,07	
51	2455	-2463	T1-II	91,06	5,86	1,92	0,37	0,32	0,15	0,11	0,20	0,000	-2,94	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	2465	-2500	T1-III	90,13	5,00	1,86	0,43	0,33	0,21	0,74	1,29	0,000	-3,10
55	2472	-2499	T1-III	91,18	5,50	1,99	0,36	0,30	0,15	0,10	0,38	0,010	-2,99
39	2475	-2507	T1-III	91,43	5,29	1,84	0,39	0,28	0,17	0,26	0,31	0,010	н.о.
41	2497	-2511	T1-III	91,19	5,54	1,94	0,43	0,30	0,20	0,22	0,16	0,010	-3,03
90	2539	-2543	T1-III	89,08	7,06	2,56	0,47	0,38	0,24	0,08	0,13	0,000	-2,92
Среднетонгская площадь													
222	2690	-2718	T1-A	91,12	4,42	1,47	0,32	0,28	1,08	0,30	1,00	0,010	-2,98
222	2744	-2755	T1-B	90,99	4,43	1,67	0,26	0,25	1,10	0,30	1,03	0,010	-3,06
226	2720	-2745	T1-B	90,71	4,94	1,25	0,23	0,19	1,04	0,30	1,34	0,010	-3,02
222	2872	-2880	P2-A1	91,70	4,87	1,84	0,36	0,22	0,19	0,18	0,63	0,009	н.о.
238	2743	-2757	P2-A2	91,71	4,85	1,93	0,43	0,38	0,36	0,14	0,19	0,012	н.о.
238	2795	-2820	P2-A3	91,29	4,97	1,95	0,49	0,32	0,56	0,09	0,29	0,009	н.о.
232	3019	-3061	P2-B	87,30	5,52	3,09	0,92	0,61	0,41	0,22	1,92	0,009	н.о.
243	3175	-3190	P2-B	85,43	7,24	3,50	0,73	0,43	0,42	0,35	1,88	0,009	-3,00
238	3188	-3218	P2-Г	87,26	7,48	3,20	0,65	0,41	0,23	0,22	0,54	0,010	н.о.
238	3342	-3368	P2-Д	85,25	7,93	2,65	0,53	0,34	0,13	0,44	2,71	0,013	н.о.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Большой вклад в познание геологии и геохимии природных битумов Сибири внесли исследования Т.К.Баженовой, Е.И.Бодунова, А.Г.Войцеховской, И.С.Гольдберга, А.И.Гусева, В.Л.Иванова, И.С.Грамбага, А.И.Данюшевой, К.К.Демокидова, Т.М.Емельянцева, И.Н.Зуевой, В.Я.Кабанькова, Б.А.Клубова, Т.Н.Копыловой, В.А.Первунинского, И.Д.Поляковой, Д.С.Сорокова, Б.А.Соколова, Л.М.Израилева, О.А.Радченко, В.А.Успенского, Д.С.Яшина и др.

В настоящей работе рассматриваются вопросы органической геохимии природных битумов лишь на двух краевых поднятиях Сибирской платформы: Оленекском и Мунском, поскольку решение проблемы их генезиса имеет принципиальное значение для оценки нефтегазности сопредельных регионов.

4-1. БИТУМЫ ОЛЕНЕКСКОГО ПОДНЯТИЯ

Природные битумы на Оленекском поднятии и смежном платформенном крыле Лено-Анабарского прогиба представляют собой наиболее интересный объект на северо-востоке Сибирской платформы, как по стратиграфическому диапазону распространения (от венда до юры), так и масштабы явления. При этом существуют самые разнообразные представления о взаимоотношениях разновозрастных нефтидов и, соответственно, их генезисе. Один из первых исследователей геологии природных битумов Оленекского поднятия А.И.Гусев высказал предположение, что все поверхностные битумы, независимо от возраста вмещающих их отложений, имеют единый генетический источник. Эта точка зрения нашла достаточно большое количество приверженцев (Демокидов, Первунинский, 1952; Полякова, Стасова, 1983). Другая наиболее распространенная точка зрения была сформулирована геологами и геохимиками Научно-исследовательского института геологии

Арктики (НИИГА), которые считали, что все вендские и кембрийские битумы, включая предпермскую эрозионную зону, развитую на верхнекембрийских доломитах лапарской свиты, несут следы большей окисленности, чем вышележащие пермские залежи битумов, и выделяли поэтому два цикла нефтенакопления: допермский и послепермский. Соответственно для первого цикла нефтепроизводящими отложениями являются толщи докембрия, а для второго – собственно пермские отложения приосевой части Лено-Анабарского прогиба (Копылова, 1962; Данюшевская и др., 1969; Иванов, 1979). Оригинальное предположение высказал в своей кандидатской диссертации Д.С.Сороков (НИИГА), который, опираясь лишь на групповой состав и степень окисленности битумов, выделил также две генетические группы битумов, но в первую он объединил лишь вендско-нижнекембрийские битумы, залегающие в туркутской и кесюсинской свитах. Во вторую – жильные битумы теюссалинской (Юкээбилское проявление), кавернозные битумы лапарской (верхний кембрий) и массивные залежи битумов в песчаниках пермской системы, считая что все они обязаны своим происхождением пермским материнским отложениям. Остается только удивляться интуиции этого исследователя, поскольку, как это будет показано ниже, современные геохимические критерии (изотопный состав углерода, распределение биометок и т.п.) подтвердили правомерность подобного разделения.

Химический (элементный и групповой углеводородный) состав битумов оленекской коллекции битумов приведен в предыдущей работе (Каширцев, 1988). Здесь мы остановимся лишь на результатах исследований индивидуального состава насыщенных углеводородов двух различных генетических групп (семейств) разновозрастных нафтидов.

Венд-нижнекембрийские битумы

Современный состав всех битумов Оленекского поднятия сформировался в результате окислительных процессов различной степени интенсивности вследствие подъема нефтесодержащих горизонтов в зону гипергенеза или раскрытия залежей дизъюнктивными. Наряду с простым испарением легких фракций углеводородов и остаточным накоплением асфальтово-смолистых компонентов, существенную роль играло биохимическое и неорганическое окисление углеводородов. Изменение нефтей в зоне гипергенеза приводит к образованию ряда асфальтовых

битумов в последовательности: нефть – мальта – асфальт – асфальтит – окискерит – гуминокерит. Неорганическое окисление углеводородов ведет главным образом к появлению значительного количества карбокислот, кетонов, эфиров, и т.п., которые в основном концентрируются во фракции смол. Биогенное окисление с участием микроорганизмов (биodeградация) оказывает существенное воздействие уже на перераспределение индивидуальных углеводородных компонентов.

Этот процесс хорошо заметен на исследованных образцах битумов Центральнооленекского месторождения, отобранных как из слабопроницаемых (массивные доломиты), так и высокопроницаемых (кавернозные доломиты, гравелиты и песчаники) пород туркутской и кесюсинской свит. Схема отбора образцов показана на **рис. 4-1**, а распределение насыщенных УВ отображено на хроматограммах (**рис. 4-2**). Для ряда проб определен изотопный состав углерода (см. главу 6). Ванадильные и никелевые порфирины не обнаружены или отмечаются в виде ничтожных (следы) концентраций (**табл. 4-1**).

Как это следует из табл. 4-1 и хроматограмм насыщенных УВ, битумы из массивных доломитов с относительно невысокими концентрациями нафтидов не несут следов существенной биodeградации. В них сохранились *n*-алканы и изопреноиды, но отсутствуют типичные для большинства древних нефтей 12- и 13-монометилалканы. Гопаны (**рис. 4-3**, **табл. 4-2**) представлены их нормальным гомологическим рядом от C₂₇ до C₃₅ (масс-фрагментограммы *m/z* 191). В битумах из кавернозных доломитов и вышележащих гравелитов и песчаников, где содержания битумов превышают 1%, наблюдается последовательное исчезновение *n*-алканов и изопреноидов. При исчезновении *n*-алканов остается весьма незначительное количество регулярных гопанов и отмечается появление во все больших количествах их деметилированных аналогов (масс-фрагментограммы *m/z* 177). При этом следует заметить, что интенсивная биodeградация особенно не сказывается на элементном составе битумов. Содержания гетероатомов в интенсивно биodeградированных битумах в большинстве случаев даже ниже, нежели в битумах, слабо затронутых бактериальным окислением, т.е. процесс биodeградации не ведет к определенному осмолению битумов, а только к остаточному накоплению нафтеновых (и, вероятно, ароматических) углеводородов.

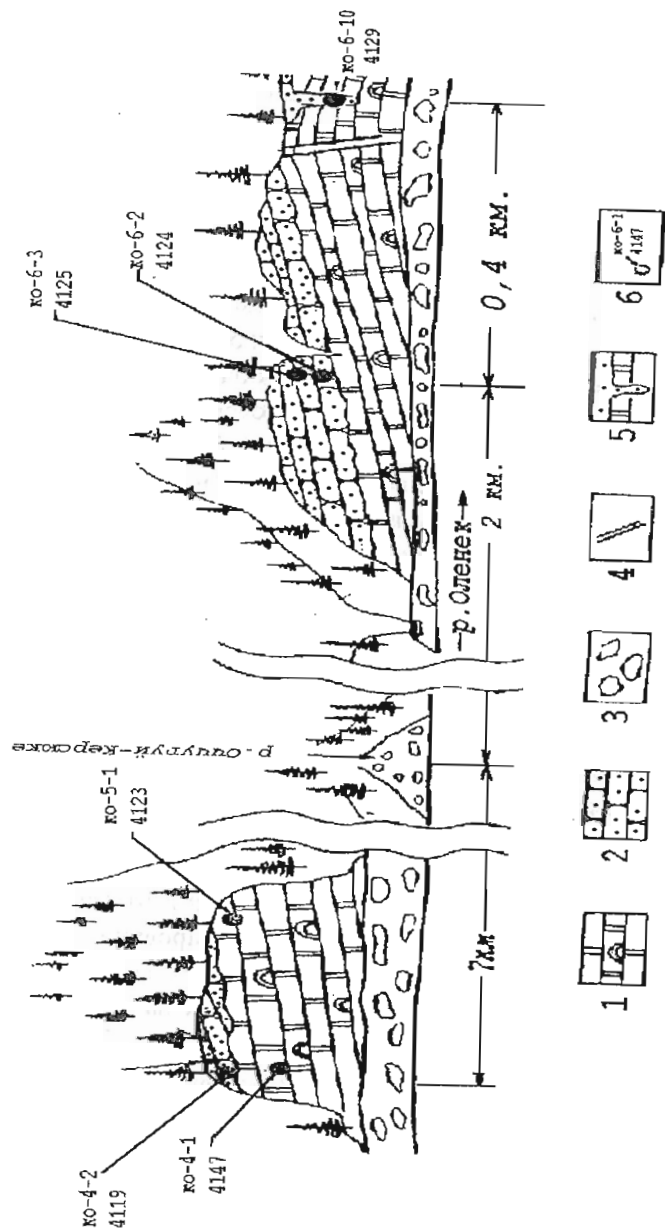


Рис. 4-1. Зарисовка обнажений Центральнооленекского месторождения битумов со схемой отбора проб. Условные обозначения: 1 – водорослевые доломиты; 2 – гравелиты и песчаники; 3 – современный аллювий; 4 – разрывные нарушения; 5 – неупунеческие дайки; 6 – номера проб; сверху – полевые, снизу – лабораторные

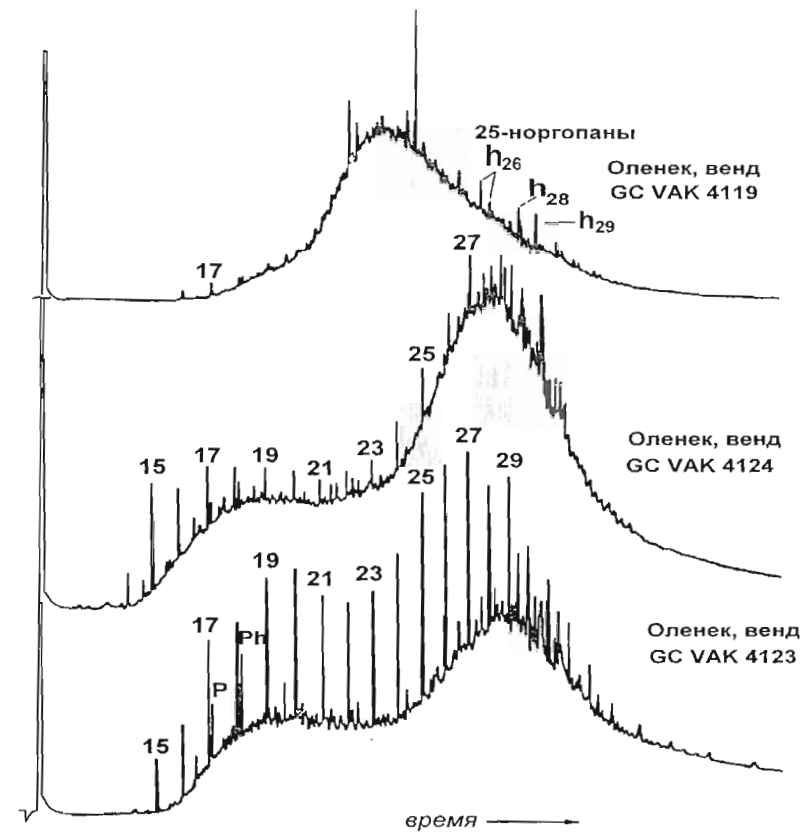


Рис. 4-2. Хроматограммы насыщенных UV природных битумов Центральнооленекского месторождения. Цифрами обозначены номера атомов углерода n-алканов. h_{26} - h_{29} – пики 25-норгопанов. Капиллярная колонка 25 м с OV-101, 100–300°C. 3°C/мин

Отметим основные геохимические особенности вендских битумов Оленекского поднятия, которые в дальнейшем нам будут необходимы для сопоставления с уже известными нефтями и другими проявлениями и скоплениями нафтидов:

- типичный для древних нефтей легкий изотопный состав углерода (от -32,5 до -34,6‰);
- близкое по характеру к этим нефтям распределение гопановых и стерановых углеводородов;
- существенное отличие от «древних» нефтей Непско-Ботубинской антеклизы, заключающееся в отсутствии 12- и 13-монометилалканов, а также порфириновых комплексов.

Элементный состав и результаты исследований на порфирины в битумах Центральнооленекского месторождения

№ обр.	Битум, %	Элементный состав, %			Порфирины, мг/100 г	
		С	Н	ONS	V	Ni
4045	0,33	83,34	9,62	7,04	н.об	н.об.
4047	0,28	82,64	9,50	7,86	н.об	н.об.
4049	1,75	87,61	10,02	2,37	н.об	н.об.
4119	1,50	86,36	9,84	3,80	следы	н.об.
4121	0,34	85,38	9,64	4,98	н.об	н.об.
4122	0,61	84,96	9,24	5,80	н.об	н.об.
4123	0,10	82,71	10,20	7,08	н.об	н.об.
4124	0,87	85,33	9,62	5,05	н.об	н.об.
4125	0,11	85,39	10,68	3,92	н.об	н.об.
4127	1,70	86,34	10,03	6,82	н.об	н.об.
4128	0,10	84,62	11,11	4,27	н.об	н.об
4131	0,18	86,46	10,63	2,91	н.об	н.об
4143	0,50	84,73	9,83	5,44	н.об	н.об

Таблица 4-2

Гопановые углеводороды на масс-фрагментограммах m/z 191 и m/z 177 природных битумов Оленекского поднятия

Пик, N	Эмпирическая формула	Молекул. вес	Название структуры
1	2	3	4
1	$C_{26}H_{44}$	356	18 α (H),21 β (H) -22,25,29,30-тетракисоргопан
2	$C_{26}H_{44}$	356	17 α (H),21 β (H) -22,25,29,30-тетракисоргопан
3	$C_{27}H_{46}$	370	неизвестный тритерпан
4	$C_{27}H_{46}$	370	18 α (H),21 β (H) -22,29,30-трисоргопан (Ts)
5	$C_{27}H_{46}$	370	17 α (H),21 β (H) -25,28,30-трисоргопан
6	$C_{27}H_{46}$	370	17 α (H),21 β (H) -22,29,30-трисоргопан (Tm)
7	$C_{28}H_{48}$	384	17 α (H),21 β (H) -25,30-бисоргопан
8	$C_{28}H_{48}$	384	17 β (H),21 α (H) -25,30-биснорморетан (?)
9	$C_{29}H_{50}$	398	17 α (H),21 β (H) -25,28-бинормогопан (?)
10	$C_{28}H_{48}$	384	неизвестный тритерпан
11	$C_{28}H_{48}$	384	неизвестный тритерпан
12	$C_{29}H_{50}$	398	17 α (H),21 β (H) -25-норгопан
13	$C_{29}H_{50}$	398	17 β (H),21 α (H) -25-норморетан (?)
14	$C_{30}H_{52}$	412	17 α (H),21 β (H) -25,28-биснорбисногопан

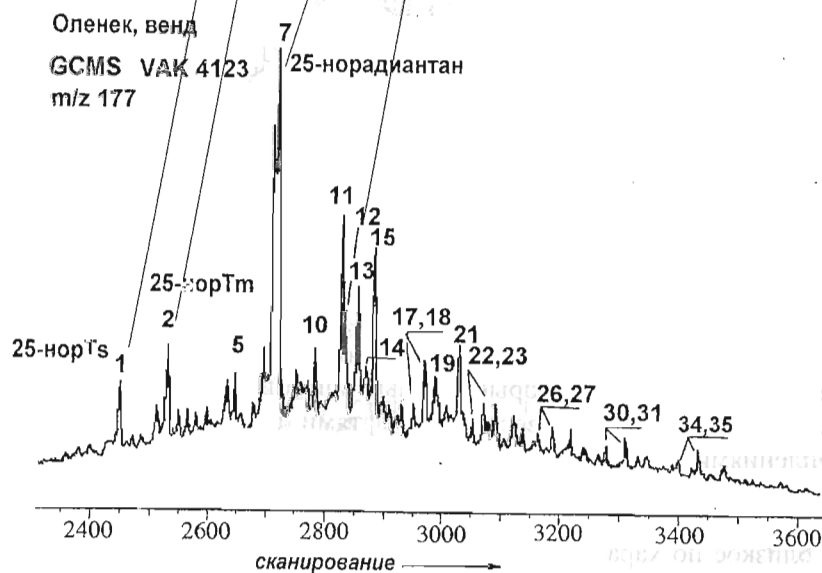
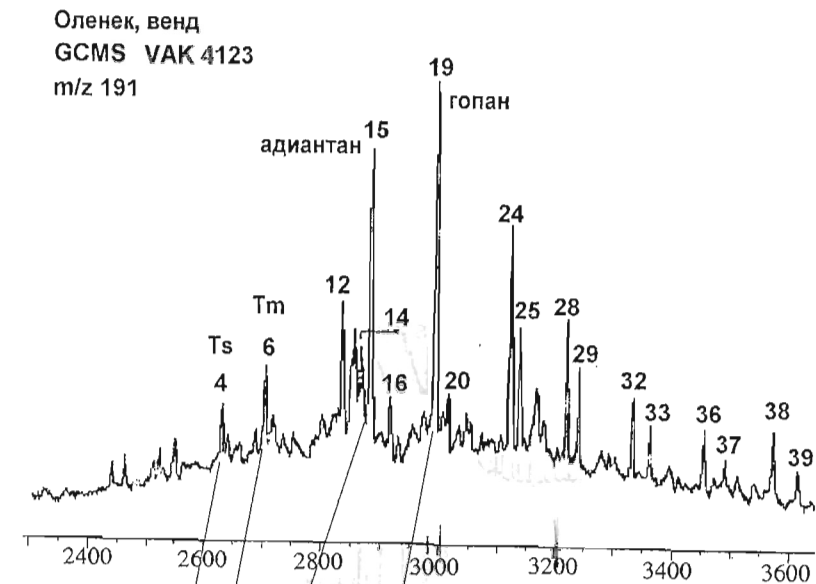


Рис. 4-3. Масс-фрагментограммы регулярных и деметилированных гопановых углеводородов природных битумов Центральнооленекского месторождения. Идентификация пиков в табл. 4-2

1	2	3	4
15	C ₂₉ H ₅₀	398	17 α (H),21 β (H) -30-норгопан ✓
16	C ₂₉ H ₅₀	398	17 β (H),21 α (H) -30-норморетан (?) ✓
17	C ₃₀ H ₅₂	412	17 α (H),21 β (H) -25-норгомогопан (22S)
18	C ₃₀ H ₅₂	412	17 α (H),21 β (H) -25-норгомогопан (22R)
19	C ₃₀ H ₅₂	412	17 α (H),21 β (H) -гопан
20	C ₃₀ H ₅₂	412	17 β (H),21 α (H) -моретан
21	C ₃₁ H ₅₄	426	неизвестный тритерпан
22	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α (H),21 β (H) -25-норбисгомогопан (22S)
23	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α (H),21 β (H) -25-норбисгомогопан (22R)
24	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α (H),21 β (H) -гомогопан (22S)
25	C ₃₁ H ₅₄	426	17 α (H),21 β (H) -гомогопан (22R)
26	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α (H),21 β (H) -25-нортрисгомогопан (22S)
27	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α (H),21 β (H) -25-нортрисгомогопан (22R)
28	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α (H),21 β (H) - бисгомогопан (22S)
29	C ₃₂ H ₅₆	440	17 α (H),21 β (H) - бисгомогопан (22R)
30	C ₃₃ H ₅₈	454	17 α (H),21 β (H) -25-нортетракисогомогопан (22S)
31	C ₃₃ H ₅₈	454	17 α (H),21 β (H) -25-нортетракисогомогопан (22R)
32	C ₃₃ H ₅₈	454	17 α (H),21 β (H) - трисогомогопан (22S)
33	C ₃₃ H ₅₈	454	17 α (H),21 β (H) - трисогомогопан (22R)
34	C ₃₄ H ₆₀	468	17 α (H),21 β (H) -25-норпентакисогомогопан (22S)
35	C ₃₄ H ₆₀	468	17 α (H),21 β (H) -25-норпентакисогомогопан (22R)
36	C ₃₄ H ₆₀	468	17 α (H),21 β (H) - тетракисогомогопан (22S)
37	C ₃₄ H ₆₀	468	17 α (H),21 β (H) - тетракисогомогопан (22R)
38	C ₃₅ H ₆₂	482	17 α (H),21 β (H) - пентакисогомогопан (22S)
39	C ₃₅ H ₆₂	482	17 α (H),21 β (H) - пентакисогомогопан (22R)

Верхнекембрийские и пермские битумы

В отличие от венд-нижнекембрийских битумов, жильные битумы Юкээбилского проявления, как и вышезалегающие битумы лапарской свиты (верхний кембрий), и битумы пермских песчаников содержат ванадиловые комплексы порфиринов в количествах от нескольких десятков мг/100 г экстракта до 100 мг/100 г и демонстрируют достаточно широкий диапазон колебаний значений изотопного состава углерода (Каширцев, 1988). Но самым характерным для всех этих разновозрастных битумов явилась почти полная идентичность хроматограмм распределения насыщенных углеводородов (рис. 4-4).

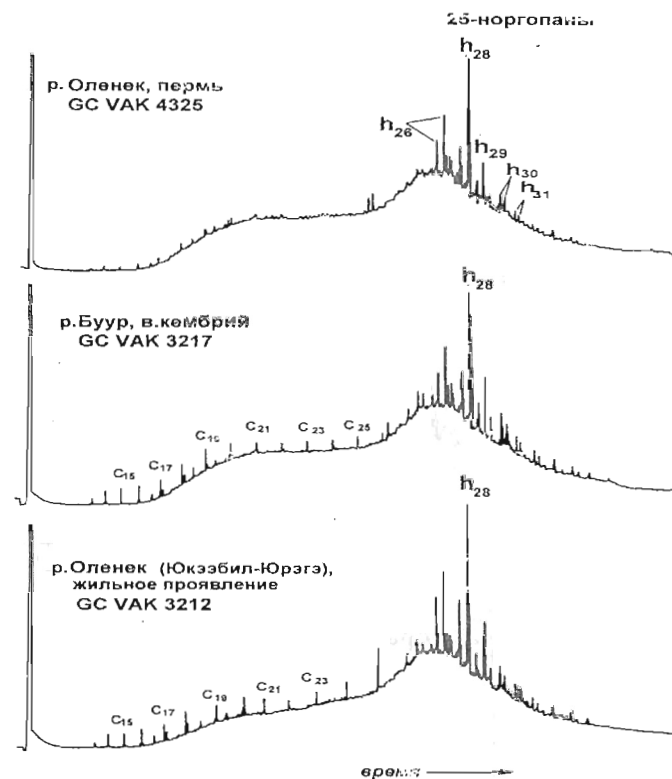


Рис. 4-4. Хроматограммы насыщенных УВ природных битумов Оленекского месторождения. Цифрами обозначены номера атомов углерода n-алканов. Интенсивные пики (h₂₆-h₃₁) на «хвостах» хроматограмм – 25-норгопаны. Капиллярная колонка 25 м с OV-101, 100–300°C, 3°C/мин

Во всех проанализированных пробах содержание нормальных алканов редуцировано на общем фоне преобладания тритерпановых углеводородов. Гопановые углеводороды представлены почти исключительно гомологическим рядом 25-норгопанов с существенным преобладанием 25-норрадиантана C₂₈ над другими гомологами (рис. 4-5, табл. 4-2). Если предположить, что распределение деметилированных гопанов унаследовано от первичного распределения регулярных гопанов, то в рассматриваемом регионе подобная картина характерна лишь для нефтей Тигяно-Анабарского поднятия. Однако есть все основания считать, что высокие концентрации 25-норрадиантана C₂₈ связаны с определенной селективностью процессов бактериальной деградации (см. раздел 4-3).

4-2. БИТУМЫ МУНСКОГО ПОДНЯТИЯ

По данным элементного состава, наибольшей «окисленностью» характеризуются высококонцентрированные битумы в юрских песчаниках верхнемунского поля (табл. 4-3). Количество гетероатомов в них превышает 15%, тогда как в битумах моторчунского поля при их концентрациях менее 1% содержание гетероатомов падает до 0,5–0,6%. По групповому компонентному составу первые относятся к классам асфальтов и асфальтитов, а вторые представляют собой мальты и, по существующим классификациям, даже «обычные» нефти (масла – 53,9–81,8%; асфальтены – 0,38–0,72%).

Таблица 4-3

Элементный состав и результаты исследований на порфирины в битумах Мунского поднятия

№ обр.	Битум, %	Элементный состав, %			V-порфирины	Ni-порфирины
		C	H	ONS		
1	2	3	4	5	6	7
Верхнемунское (Чимидикенское) битумное поле						
41/4	6,35	83,84	10,37	5,79	н.об.	н.об.
46/5	10,08	74,43	9,20	16,37	н.об.	н.об.
49/4	8,61	74,16	9,00	16,84	н.об.	н.об.
49/7	4,32	79,07	9,80	9,80	н.об.	н.об.
Моторчунское битумное поле						
4013	0,68	86,69	11,10	2,21	н.об.	н.об.
4014	0,54	86,69	11,23	2,08	н.об.	н.об.
4017	0,56	87,61	11,76	0,63	н.об.	н.об.
4027	0,55	86,07	11,57	2,39	н.об.	н.об.
4031	0,71	88,15	11,29	0,56	н.об.	н.об.

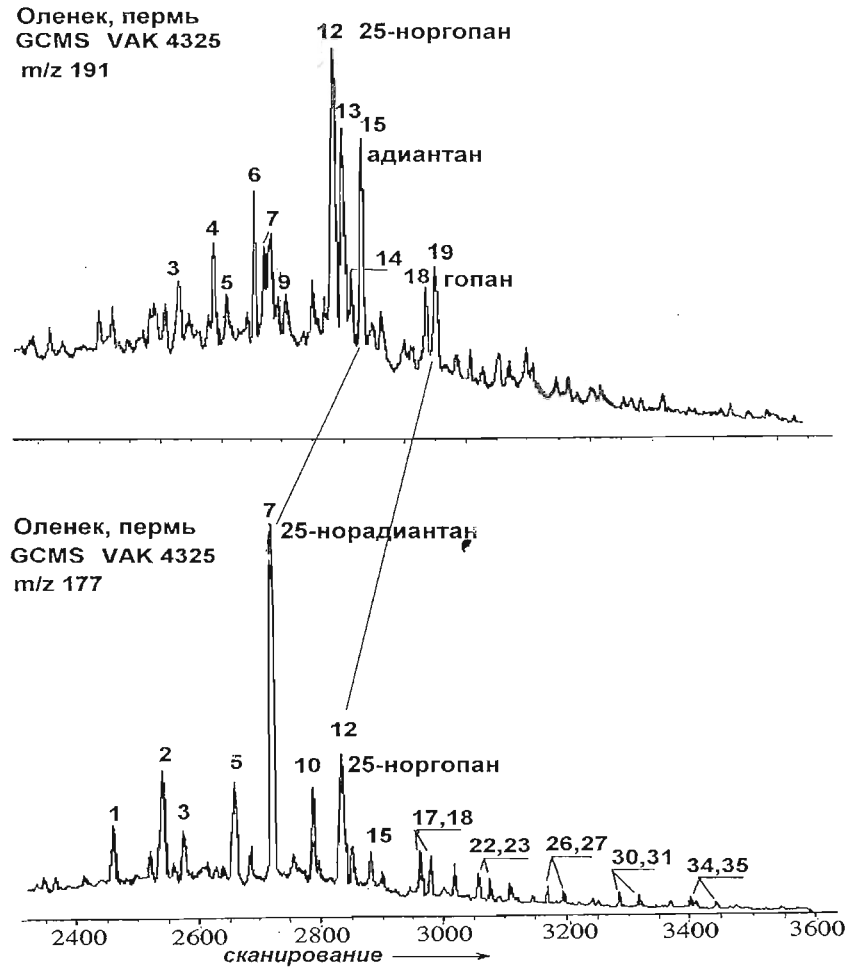


Рис. 4-5. Масс-фрагментограммы регулярных и деметилированных гопановых углеводородов природных битумов Оленекского месторождения. Идентификация пиков в табл. 4-2

Изотопный состав углерода один из самых «тяжелых» среди всех проанализированных нафтидов востока Сибирской платформы (см. главу 6). Судя по газовой-жидкостным хроматограммам, асфальты Верхнемунского месторождения полностью лишены нормальных алканов, тогда как в мальтах моторчунского поля в отдельных пробах на фоне высоких «нафтенных горбов» сохранились н-алканы состава C₁₉-C₃₁ с ясно выраженным преобладанием соединений с нечетным числом атомов углерода (рис. 4-6). Среди биометок как асфальтов, так и мальт обращают на себя внимание высокие концентрации трициклических хейлантанов, нередко превышающие содержания регулярных гопанов

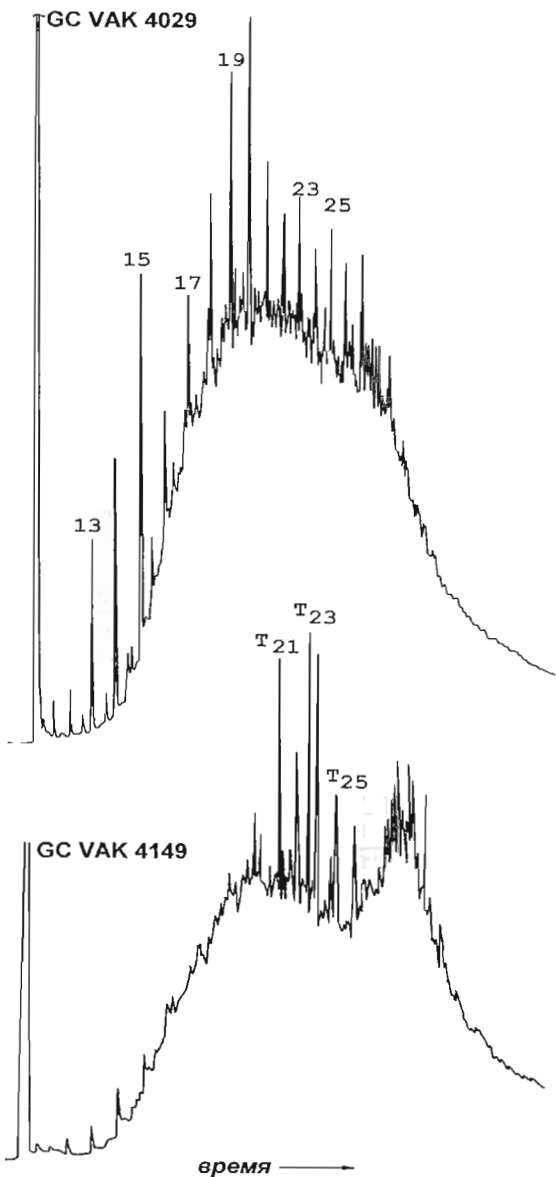
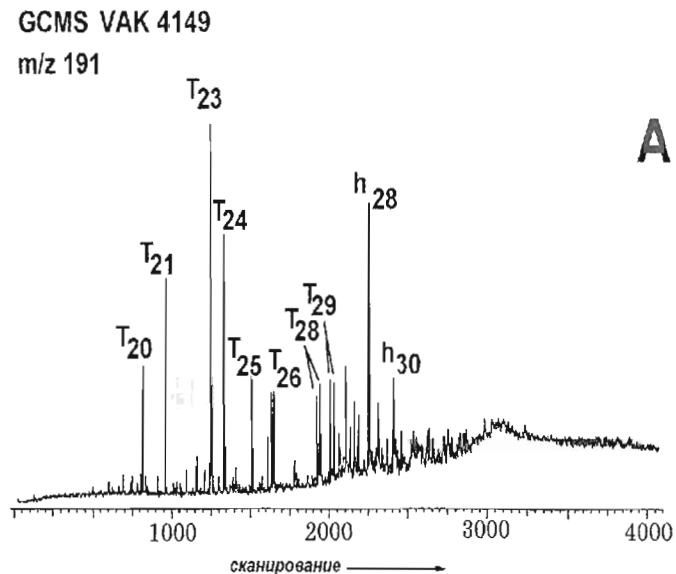


Рис. 4-6. Хроматограммы насыщенных УВ $C_{12}+$ природных битумов Мунского поднятия. Цифрами обозначены номера атомов углерода н-алканов, T_{21} – T_{25} – трициклоалканы. Капиллярная колонка 25м с OV-101, 100–300 $^{\circ}$ С, 3 $^{\circ}$ С/мин



A

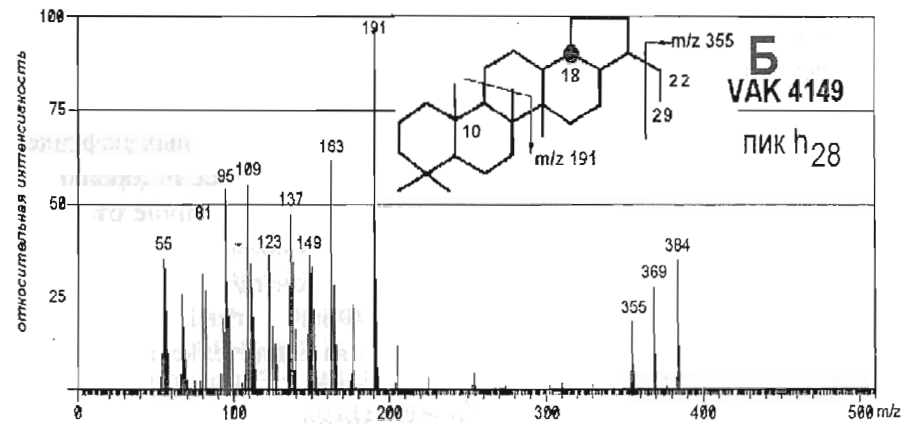


Рис. 4-7. Масс-фрагментограмма терпановых углеводородов природных битумов Мунского поднятия (А) и масс-спектр 28,30-бисноргопана (Б). T_{20} – T_{29} – трициклоалканы

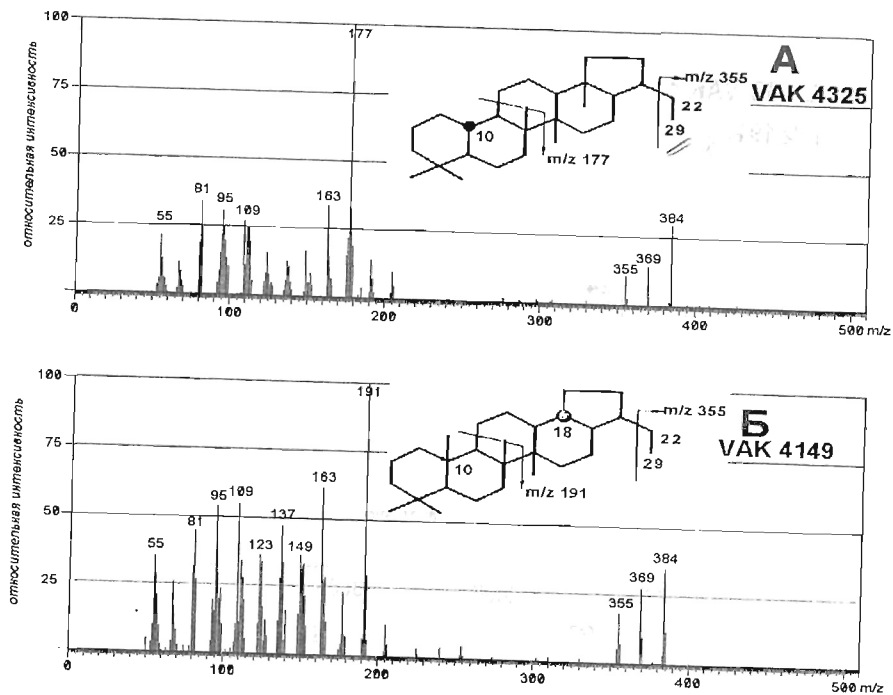


Рис. 4-8. Масс-спектры 25,30-бисноргопана C_{28} (А, Оленекское поднятие, пермь) и 28,30-бисноргопана C_{28} (Б, Мунское поднятие, юра)

(рис. 4-7). Как было отмечено ранее, эта группа биомаркеров практически отсутствует в «континентальных» верхнепалеозойских и мезозойских нефтях Вилульской синеклизы. Но самой характерной биометкой для юрских нефтей Мунского поднятия является 28,30-бисноргопан C_{28} . Среди всех проанализированных проб разновозрастных нефтей востока Сибирской платформы он встречен только здесь и хорошо диагностируется по индивидуальным масс-спектрам. В отличие от 25,30-бисноргопана C_{28} , типичного для пермских битумов Оленекского поднятия, 28,30-бисноргопан C_{28} имеет массовый ион m/z 384 и основной фрагментный ион m/z 191 (а не m/z 177). Фрагментный ион m/z 355 (вместо иона m/z 369 у регулярных гопанов) свидетельствует об утрате метильного заместителя в правой части молекулы (рис. 4-8). Относительные концентрации 28,30-бисноргопана C_{28} во всех пробах юрских нефтей превышают содержания остальных регулярных гопанов.

Нерегулярные гопаны создают определенные трудности для корреляции битумов с неизменными нефтями, поскольку происхождение деметилированных структур до последнего времени трактуется неоднозначно и в большинстве своем объясняется высокой степенью биодеградации.

4-3. БИОДЕГРАДАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ БИОМАРКЕРОВ В НЕФТЯХ И ПРИРОДНЫХ БИТУМАХ

Еще в 1913 г. Сенген обнаружил, что некоторые микробы могут ассимилировать бензин, парафин, керосин, а также отдельные смазочные масла. Он нашел, что выделенные им культуры, не располагающие никакими источниками энергии, кроме нефти, в течение 24 часов при $38^{\circ}C$ окисляют от 60 до 180 мг сырой нефти (Добрянский, 1948).

Бактериальное окисление углеводородов – процесс, весьма широко распространенный в природе. К настоящему времени известно более 100 видов бактерий и грибов, которые энергично расщепляют углеводороды. В почвах вблизи нефтяных скважин или около нефтехранилищ формируются целые сообщества микроорганизмов, использующих в своем жизненном цикле углерод из углеводородных молекул. Хорошо известно окисление метана почвенными бактериями *Metanomonas* или *Pseudomonas methanica*. Высшие гомологи метана окисляются *Desulfovibrio*, а также некоторыми видами *Pseudomonas* и микобактерий. Практически все существующие типы нефтепродуктов могут быть испорчены микроорганизмами (Frobisher, 1962). К этим микроорганизмам относятся различные виды *Pseudomonas* и *Achromobacter*, а также *Alcaligenes*, *Aspergillus*, *Mycobacterium*, *Monilia*, *Sarcina* и др. *Desulfovibrio desulfuricans* способен в анаэробных условиях окислять углеводороды, входящие в состав нефтей, используя сульфаты в качестве донора кислорода и акцептора водорода. Сульфаты восстанавливаются до H_2S , а углеводороды расщепляются. Большинство же углеводородорасщепляющих микроорганизмов – аэробы, и поэтому процессы бактериальной деградации нефтяных залежей протекают наиболее интенсивно в близповерхностных условиях, в зоне проникновения инфильтрационных вод.

Согласно Демейсону (Demaison, 1977) бактериями были переработаны и уничтожены огромнейшие количества нефти в залежах битуминозных песчаников Западной Канады и Восточной Венесуэлы, сопоставляемые по величине с запасами нефтяных месторождений Ближнего Востока.

Битуминовые песчаники Альберты являют собой пример биологической деградации гигантских нефтяных залежей (Деру и др., 1980; Тиссо, Вельте, 1981). Здесь можно наблюдать классический пример постепенного изменения нормальных непревращенных нефтей, находящихся на большой глубине, через более тяжелые, неглубоко залегающие, до сильно превращенных тяжелых нефтей и битумов, расположенных очень близко к поверхности. Выходящие на поверхность в районе р. Атабаски меловые песчаники, насыщенные этими битумами, называют смоляными песками (tar sands). В работе Дж.Деру и др. (1980) показано, что нефти Восточной Альберты и битумы Атабаски имеют общее происхождение. Они хорошо коррелируются по составу циклоалканов, ароматических и тиофеновых соединений. В подземных водах, ассоциирующих с этой серией нефтей, постепенно уменьшается минерализация (по мере воздымания слоев), что указывает на увеличивающуюся долю в них метеорных вод. Здесь, на примере нефтей месторождений Эджертон, Флэт-Лейк и Пеликэн, описаны три различные стадии деградации нефтей в сопоставлении с непревращенными нефтями Беллшил-Лейк. В нефтях последнего месторождения *n*-алканы явно превалируют над другими типами насыщенных УВ. Тяжелая нефть месторождения Эджертон из формации Меинвилл характеризуется частичной потерей *n*-алканов, которые однако все еще преобладают над изопреноидами. В нефти месторождения Флэт-Лейк из формации Колони *n*-алканы не сохранились, а среди изопреноидных алканов резко доминируют пристан и фитан. Наконец, в интенсивно деградированной нефти месторождения Пеликэн (формация Уабиску) все изопреноиды, включая пристан и фитан, полностью утилизированы микроорганизмами. Во всей этой серии нефтей, характеризующей последовательные стадии деградации, неизменным остается распределение циклоалканов с 1-5 кольцами. В провинции Альберта вместе с увеличением степени деградации нефтей отмечается повышение содержания в них серы. Пока не ясно, привносится ли сера в нефть в результате деятельности бактерий, или соединения серы в нефтях селективно сохраняются и таким образом происходит относительное обогащение ими после того, как бактерии уничтожат определенные части углеводородной фракции (Тиссо, Вельте, 1981).

Принципиальная возможность биологического окисления углеводородов нефтей в анаэробных и аэробных условиях подтвердилась лабораторными экспериментами. Был проведен целый цикл экспериментальных работ как в нашей стране (Норенкова и др., 1979; Петров, 1984), так и за рубежом (Bailey et al., 1973; Jobson et al., 1979 и др.). Во

всех последних исследованиях для диагностики изменений, происходящих в углеводородном составе нефтей, использовались методы газовой-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

В лабораторных условиях Джобсон с коллегами (Jobson et al., 1979) подвергали нефти воздействию чистых и смешанных культур и наблюдали весьма существенные изменения в составе нефти уже в течение 21-дневного периода. За первые 4 дня нефть потеряла значительную часть *n*-алканов с длиной цепи до C_{25} , а за 14 дней практически все *n*-алканы исчезли. К концу 21-дневного периода были разрушены и изопреноиды. Причем, если в начале эксперимента исходная нефть месторождения Норт-Каптал (Саскачеван) имела плотность $0,827 \text{ г/см}^3$, к концу эксперимента достигла $1,046 \text{ г/см}^3$.

Работы, выполненные в лабораториях ИГИРГИ (г. Москва) и ВНИГРИ (г. Санкт-Петербург), были поставлены на нефтях месторождений Дунга, Кенкияк, Кара-Тюбе и Старогрозненское. Продолжительность опытов достигала 39 месяцев. В результате проведенных исследований было показано, что влияние микробиологического окисления нефти носит вполне закономерный и направленный характер. В начальный этап (2 месяца) затрагиваются нормальные алканы $C_{12}-C_{18}$. По мере углубления бактериального процесса их содержание непрерывно убывает, при этом окислению подвергается все более широкий спектр этих углеводородов вплоть до C_{34} . К концу 5-го месяца окисляется до 90% *n*-алканов. На этой стадии в процесс окисления вовлекаются и монометилзамещенные алканы. Относительное же количество изопреноидов возрастает за счет остаточного накопления. К концу 9-го месяца *n*-алканы полностью окисляются, уже используются бактериями и изопреноиды, хотя соотношение пристан/фитан остается таким же. Через 18 месяцев после начала эксперимента изопреноиды также полностью разрушаются, т.е. из нефти типа А1 последовательно образуются нефти типов А2, Б1, Б2 (Петров, 1984).

Таким образом, если биodeградация ациклических алканов изучена достаточно хорошо, то воздействие бактерий на состав терпанов и стерпанов до сих пор оценивается неоднозначно. В этом плане примечательны несколько работ, посвященных как лабораторным, так и «натурным» исследованиям биodeградации биомаркеров нефтей и природных битумов (Connan et al., 1979; Goodwin et al., 1983; Bost et al., 2001).

В работе с нижемеловыми нефтями Аквитании Ж.Коннаном использовались как чистые культуры *Pseudomonas oleovorans*, так и смесь нефтеокисляющих бактерий, выделенных из вод. Кроме этого, исследовались образцы разлитой на поверхности земли нефти по про-

шествию двух лет после этого. Результаты работ сравнивались с составом асфальтов, широко развитых на поверхности (Аквитанский битумный пояс). Было установлено, что после утилизации бактериями н-алканов и изопреноидов стераны и гопаны в нижнемеловых нефтях практически не подвергаются воздействию бактерий и их молекулярно-массовое распределение не отличается от такового в поверхностных асфальтах, что является хорошим дополнительным подтверждением выводов о генетическом единстве этих нафтидов. Образование деметилированных структур не обнаружено (Connan et al., 1979).

Исследования окисления нефтей бактериями в лаборатории «Бритиш Петролеум», продолжавшиеся одиннадцать с половиной месяцев, были направлены именно на изучение изменения терпанов и стеранов. В результате был установлен определенный ряд углеводородов, различающихся «скоростью» биodeградации. Регулярные стераны разрушались быстрее, нежели диастераны, причем, в первых скорость окисления убывала с ростом молекулярной массы стеранов $C_{27} > C_{28} > C_{29}$. К.Петерс и Ю.Молдован (Peters, Moldowan, 1993) определяют следующую последовательность бактериального окисления у стеранов: $\alpha\alpha\alpha 20R(C_{27-29}) > \alpha\alpha\alpha 20S(C_{27}) > \alpha\alpha\alpha 20S(C_{28}) > \alpha\alpha\alpha 20S(C_{29}) \gg \alpha\beta\beta 20R+20S(C_{27-29})$.

В пентациклических терпанах, наоборот, с ростом молекулярной массы гопанов скорость деградации возрастала: $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29}$, причем 22R эпимеры деградировали быстрее 22S эпимеров. Сколько-нибудь заметной деградации трициклянов не отмечалось (Goodwin et al., 1983).

С бактериальным воздействием на состав тритерпанов многие исследователи связывают появление в составе нефтей и природных битумов так называемых нерегулярных или деметилированных структур. Среди деметилированных тритерпанов одним из первых был описан 28,30-бисноргопан C_{28} в австралийских лигнитах (Van Drosselaer et al., 1975) и протерозойской нефти месторождения Сива (Петров и др., 1976, 1981). Позднее аналогичный тритерпан был обнаружен в ряде нефтей штата Калифорния (США), а также был выделен из сланцев формации Монтерей (Seifert et al., 1978). Тогда же методами масс-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии были окончательно определены структурные особенности трех полученных эпимеров.

В битумах и близповерхностных нефтях формации Грин-Ривер штата Юинта В.Рид (Reed, 1977) определил деметилированные гопаны, лишенные одного метильного заместителя у колец А и Б (по

интенсивному пику m/z 177 в масс-спектрах). Он предположил, что метильная группа здесь отсутствует у С-4, назвав эти соединения 4-норметилгопанами. Вслед за Ридом аналогичные тритерпаны были установлены в западносибирских (Русское) и сахалинских (Катангли) нефтях (Каюкова и др., 1981), природных битумах Мадагаскара (Rullkotter and Wendish, 1982), Оленекского поднятия на Сибирской платформе (Каширцев, 1983, 1984). Рулкоттер и Вендиш, используя метод ядерного магнитного резонанса, определили положение отсутствующей метильной группы у С-10, после чего идентифицированные соединения получили название 25-норгопанов (по номеру отсутствующего метильного заместителя). К настоящему времени деметилированные гопаны (28-нор и 25-нор) обнаружены в достаточно широком спектре нефтей, природных битумов и сланцев (табл. 4-4).

Самым распространенным среди деметилированных углеводородов оказался тритерпан с 28 атомами углерода в молекуле, тогда как в «традиционном» гомологическом ряду регулярных гопанов (и моретанов) C_{28} обычно отсутствует, поскольку образование его путем разрыва алифатической цепи высших гомологов просто «энергетически невыгодно» (как и у регулярных изопреноидов с C_{17}, C_{22}, C_{27} и т.п.). Для этого был бы необходим разрыв сразу двух межуглеродных связей.

Таблица 4-4
Деметилированные гопаны в нефтях, природных битумах, лигнитах и сланцах

Название месторождений	25-нор	28-нор	Литературный источник
1	2	3	4
Нефти			
Русское (Зап. Сибирь)	25		Каюкова и др., 1981
Катангли (Сахалин)	25		Каюкова и др., 1981
Сан-Хоакин (Калифорния, США)	25		Seifert et al., 1978
Сан-Джордж (Аргентина)	25		Philp, 1983
Марди (Карнарвон, Австралия)	25		Volkman et al., 1983
Рэнкин (Дампнер, Австралия)	25		Volkman et al., 1983
Кьюрекьюре (Венесуэлла)	25		Peters, 2000
Сива (Верхнекамская впадина)		28	Петров и др., 1976
Викинг (Сев. Море)		28	Grantham et al., 1980
Викинг (блок 14, Сев.Море)		28	Goodwin et al., 1983
Эквалулик (Зап. Гренландия)		28	Nytoft et al., 2000
Осеберг (норвежский сектор Сев.Моря)		28	Nytoft et al., 2000

1	2	3	4
Природные битумы			
Спринг (Юинта, США)	25		Reed, 1977
Морондова (Мадагаскар)	25		Rullkotter et al., 1982
Пойнт-Арена (Калифорния)	25		Requejo Halpern, 1989
Лемок 1 (восток Западной Сибири)	25		Конторович и др., 2000
Оленекское (Сибирская платформа)	25		Каширцев, 1984
Центральнооленекское (там же)	25		Каширцев и др., 1993
Мунское (Сибирская платформа)		28	Каширцев, 1988
Лигниты и сланцы			
Лигниты Марвелл (Австралия)		28	Van Drosselaer et al., 1975
Сланцы Монтерей (Калифорния)		28	Seifert et al., 1978
Сланцы норвежского сектора Сев. Моря		28	Bjoroy et al., 1980
Сланцы п-ова Нучссуоач (Гренландия)		28	Rullkotter Wendish, 1982
Сланцы дельты р.Нигер		28	Ekweozor et al., 1979

Распространение 25-норгопанов преимущественно в интe сивно биодegradированных нафтидах склонило большинство исследователей к мысли о микробиальном окислении регулярных гопанов непосредственно в залежи. В пользу такого объяснения свидетельствует идентичность распределения основных гомологов деметилированных гопанов в асфальтах Мадагаскара и регулярных гопанов в неизмененных глубоководных нефтях на этих же площадях (Rullkotter and Wendish, 1982). Отсутствие деметилированных гопанов в продуктах пиролиза асфальтенов нафтидов, содержащих относительно повышенные концентрации 25-норметилгопанов, также свидетельствует в пользу вторичного происхождения этих биомаркеров. При прослеживании их состава в битумах единой залежи наблюдается определенный баланс соотношений деметилированных и регулярных гопанов, разных по степени интенсивности бактериальной окисленности. С ростом интенсивности бактериальной деградации, хорошо фиксируемой по исчезновению n-алканов, количество регулярных гопанов сокращается, а 25-норметилгопанов растет. Мало того, отмечается определенная стереоселективность в бактериальной деградации. Микроорганизмы предпочитают первоначально «объедать» длинную алифатическую цепь у C-21, причем, сперва предпочитая расщеплять у гомогопанов стереоизомеры 22R, близкие по структуре биологическим предшественникам

(Каширцев и др., 1993). Можно, конечно, предположить, что 25-норметилгопаны были образованы из близких биологических терпанов, однако до сих пор не обнаружено гопаноидов с функциональной группой в положении C-10, декарбокислирование которой могло бы объяснить отсутствие этого углеродного атома у геогопанов.

Иначе обстоит дело с 28,30-бисноргопанами. Как отмечают американские исследователи, первое успешное разделение этих эписмеров было осуществлено Ал.А.Петровым (ИГИРГИ) на 100-метровой медной капиллярной колонке, импрегнированной апиезоном L. При этом были разделены $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ (основной пик), $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ и $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ эписмеры гопана C₂₈. Использование В.Зейфертом и Ю.Молдованом различных комбинаций кварцевых и стальных капиллярных колонок с различными метилсиликоновыми фазами, включая Dexil 400, не позволило добиться четкого разделения, и им пришлось вернуться к старой испытанной фазе – апиезон L (Moldowan et al., 1984).

На основании стереохимических особенностей Ю.Молдован и В.Зейферт рассчитали уровни свободной энергии для трех основных эписмеров 28,30-бисноргопанов. Картина получилась достаточно любопытная. В отличие от регулярных гопанов, где наивысшей термодинамической стабильностью обладают «нефтяные» гопаны с конфигурацией $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$, у деметилированных гопанов наименьший уровень свободной энергии имеют $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -28,30-биснорморетаны (Moldowan et al., 1984).

В интенсивно биодegradированных нефтях Калифорнии вместе с 28,30-бисноргопанами был обнаружен 25,28,30-трисноргопан C₂₇, происхождение которого, как и 25-норгопанов, связывается с бактериальной деградацией в нефтях «первично деметилированных» 28-норгопанов.

Гопан C₂₈ без метильной группы у C-18 характерен для многих нефтей, а также юрских отложений норвежского сектора континентального шельфа Северного моря. К тому же в незрелых позднеплейстоценовых североморских осадках обнаружен тритерпен C₂₈ со структурой 28,30-бисноргопан- $17\beta(18)$ -ена, который мог служить предшественником вышеописанных структур (Volkman et al., 1983; Rullkotter et al., 1982).

На северо-востоке Сибирской платформы сравнительно высокие концентрации деметилированных 25-норгопанов, как уже отмечалось выше, установлены в природных битумах венда и перми Оленекского поднятия, а 28-норгопаны – в юрских битумах Верхнемунского месторождения. В первом случае они хорошо идентифицируются по интен-

сивному фрагментному иону m/z 177 и дополнительному m/z 355, во втором – m/z 191 и m/z 355 (рис.4-8). В юрских битумах Верхнемунского месторождения среди всех других тритерпанов преобладает 28,30-бисноргопан с конфигурацией $17\alpha(H),21\beta(H)$, но вместе с ним присутствуют и другие более высокомолекулярные углеводороды, лишенные метильного заместителя в положении С-18. Они также достаточно надежно диагностируются в масс-спектрах по интенсивным фрагментным ионам m/z 191 и 355.

В последних публикациях сообщается, что в нефтях Западной Гренландии и Северного моря идентифицирован весь гомологический ряд 28-норгопанов от C_{26} и C_{28} до C_{34} (Nytoft et al., 2000). Аналогичный ряд деметилированных гопанов был получен из экстрактов «малозрелых» юрских материнских пород.

Анализируя имеющуюся информацию по деметилированным пентацикланам, можно прийти к выводу, что 28-норгопаны, имеющие своих биологических предшественников, являются скорее всего «первичными» биометками и возникают на ранних стадиях преобразования органического вещества за счет специфических бактериальных культур. В свою очередь 25-норгопаны являются «вторичными» биометками и возникают уже в нефтяной залежи при ее заметной бактериальной переработке. По всей вероятности, состав бактериальной флоры был также специфичен, поскольку в современных условиях воспроизвести этот процесс не удастся. В экспериментах по бактериальному окислению регулярных и деметилированных гопанов деградация идет по одинаковой схеме (Bost et al., 2001). Тем не менее есть все основания считать, что деметилирование гопанов у С-10 (25-нор) происходит с участием бактерий.

Проиллюстрировать процесс «замены» регулярных гопанов гомологическим рядом 25-норгопанов с ростом интенсивности бактериального окисления природных битумов можно на коллекции образцов из залежи Центральнооленекского месторождения. Строение залежи и схема отбора проб показаны на рис. 4-1. На рис. 4-9 показаны особенности распределения алканов, стеранов и гопанов, позволяющие проследить динамику изменения биомаркеров. С возрастанием степени интенсивности бактериальной деградации вендских битумов количество в них н-алканов и регулярных гопанов сокращается почти до полного исчезновения. Одновременно в них возрастают концентрации деметилированных гопанов различной конфигурации. Как правило, среди них преобладают структуры гомологического ряда, лишенные одного метильного заместителя в положении С-10 (25-норметилгопаны). Они идентифицируются на масс-хроматограммах m/z 177, свидетельствующих о

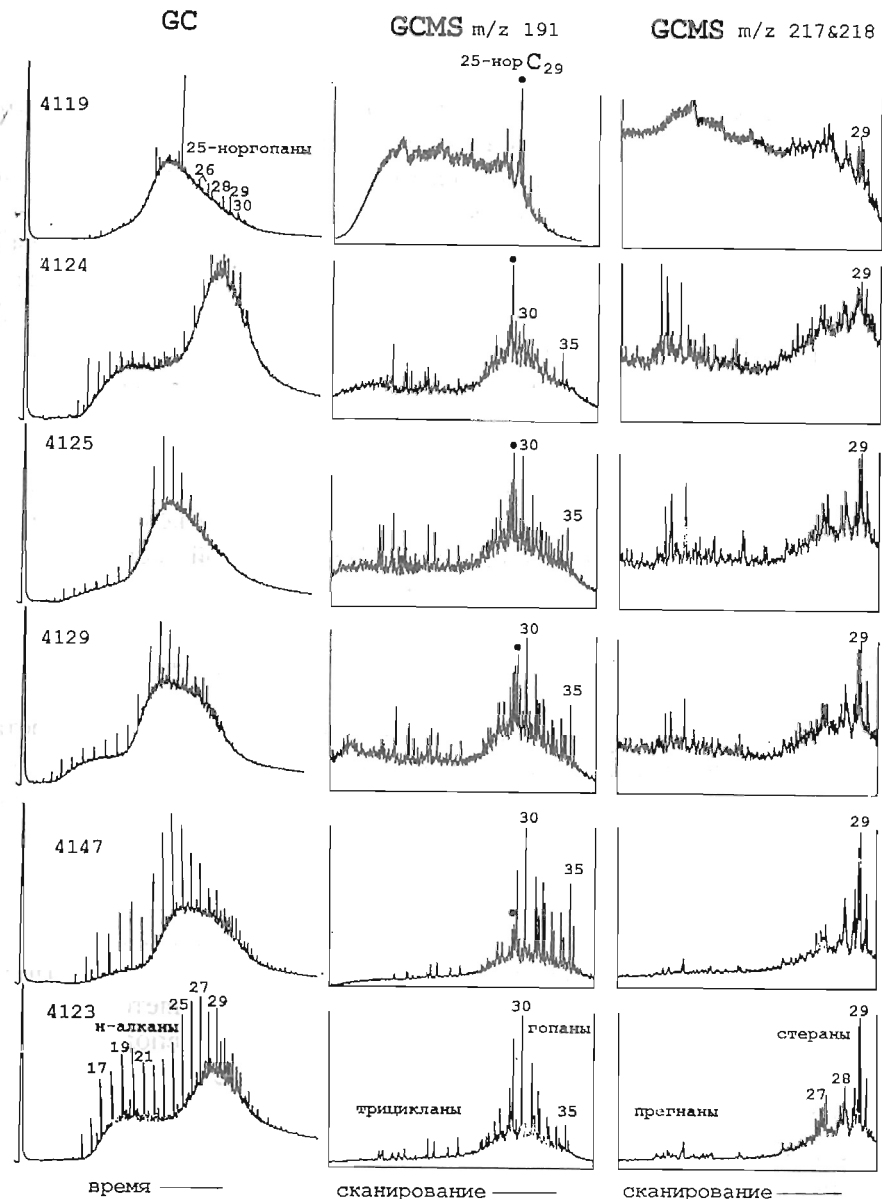


Рис. 4-9. Хроматограммы насыщенных УВ C_{12+} и масс-фрагментогаммы терпановых и стерановых углеводородов природных битумов различной степени биодеградации. (Центральнооленекское месторождение, венд-нижний кембрий)

потере метильной группы у сочленения колец А и В (см. рис. 4-3, табл. 4-3). Наряду с 25-норметилгопанами присутствуют углеводороды гопановой структуры, строение которых еще не расшифровано. Среди уже известных можно отметить достаточно высокие концентрации 25,28,30-трисноргопана C₂₇, а судя по интенсивным ионам m/z 341 (вместо m/z 355 и 369) в вендских битумах может существовать гомологический ряд и деметилированных гопанов состава C₂₅-C₃₁.

Обычно считается, что гопановые углеводороды более устойчивы к бактериальному окислению, чем стераны и тем более изопреноиды и нормальные алканы. Однако, как это видно на примере образцов 4123, 4124 и 4119, деметилированные 25-норгопаны в них появляются раньше полного уничтожения нормальных алканов и изопреноидов. Поскольку на масс-фрагментограммах m/z 177 распределение 25-норгомогопанов S и R представляет собой обратную картину по отношению к их регулярным предшественникам (m/z 191), то можно полагать, что бактерии предпочитают в первую очередь «объедать» метильные группы у гомогопанов, близких к «биологической» конфигурации эпимеров – 22 R. И только уже на высоких стадиях деградации, когда вступает в силу фактор общего количественного содержания гопанов, картина распределения деметилированных и регулярных гопанов становится идентичной.

В пермских и верхнекембрийских нефтидах практически не осталось регулярных гопанов (рис.4-5), а концентрации 25-норгопанов, как это следует из хроматограмм (рис.4-4), во много раз превышают таковые в вендских битумах.

С позиций селективности направлений бактериальной атаки становится понятной и различная скорость окисления гомологического ряда гопанов C₃₅ > C₃₄ > C₃₃ > C₃₁ > C₃₀, отмечающаяся здесь, а также описанная при искусственном окислении нефтей (Goodwin et al., 1983). Вполне естественно, что длинная алкильная цепь у С-21 является наиболее благоприятным объектом для бактериальной атаки. Ее вполне уместно сравнить с обычными цепочками n-алканов, которые при любом бактериальном окислении углеводородов уничтожаются в первую очередь. Вместе с тем на рис. 4-9 можно увидеть, что в отличие от схемы Гудвина гомогопан C₃₅ более устойчив к деградации, нежели другие гомогопаны. Это обстоятельство было замечено и американскими геохимиками, объясняющими неблагоприятное стереохимическое положение 35-го атома углерода для бактериальной атаки «эффектом скорпиона», т.е. закручиванием длинной алкильной цепи к основному «телу» гомогопа-

на (Peters, 2000). После утилизации бактериями алкильной цепи наступает черед ангулярных метилов у С-10 (рис. 4-10). Не исключено, что этот процесс продолжается и дальше с образованием три- и более деметилированных структур. Ряд пиков на масс-хроматограммах еще не определен однозначно, и требуются дополнительные исследования для расшифровки полидеметилированных структур.

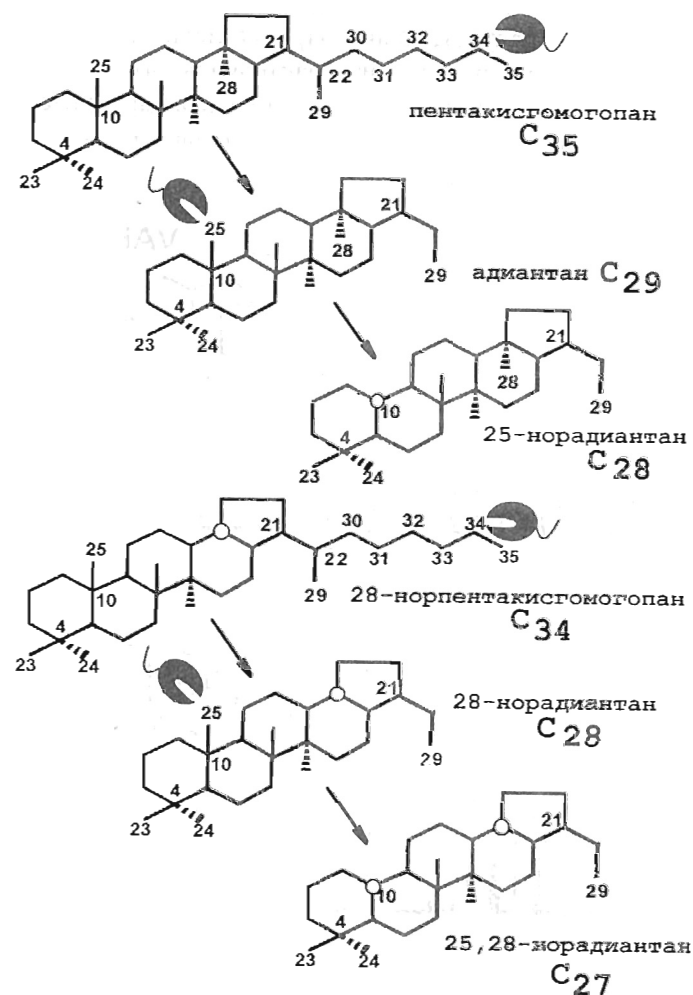


Рис. 4-10. Возможная схема последовательности биодеградации регулярных и 28-норгопанов

Интересно отметить, что в обр. 4119, лишенном нацело n-алканов и изопреноидов, диагностируются три- и тетрациклические углеводороды также без метильной группы у C-10, хотя обычно считается, что трициклические углеводороды вообще не подвержены бактериальному воздействию и имеются лишь единичные работы, фиксирующие деметилирование трицикланов (Peters, 2000). Масс-спектры трициклана C₂₂ и тетрациклана C₂₃ в обр. 4119 характеризуются интенсивным фрагментным ионом m/z 177 (рис. 4-11). Последнее вполне однозначно определяет отсутствие ангулярного метильного заместителя у колец А и В. По-видимому, механизм бактериального деметилирования трицикланов (хейлантанов) и тетрацикланов (пергидрохризенов) аналогичен деметилированию гопанов и происходит на завершающей стадии биодеградации цикланов.

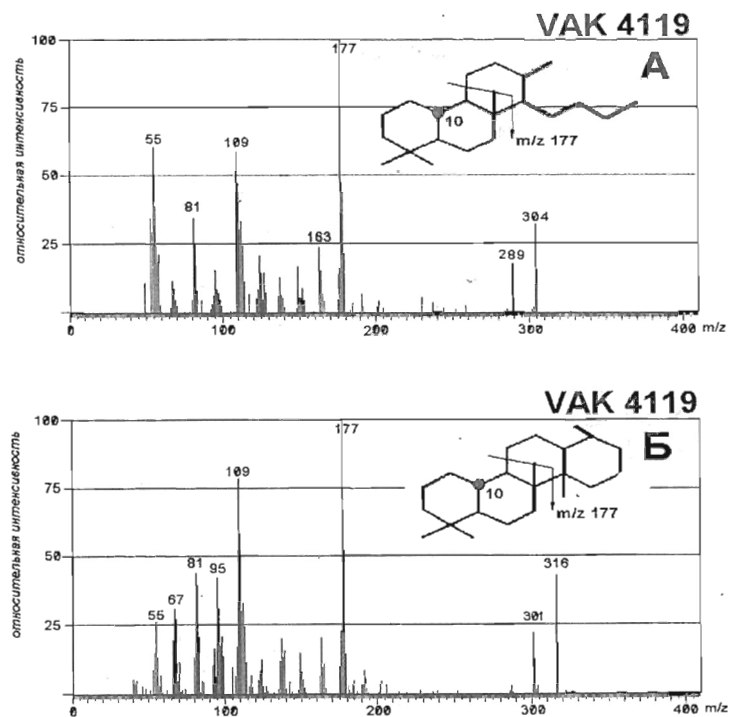


Рис. 4-11. Масс-спектры деметилированных трициклического (А) и тетрациклического (Б) углеводородов наиболее интенсивно биодеградированного битума Центральнооленекского месторождения

Все вышеизложенное позволяет наметить стадиальную шкалу биодеградации нафтидов на востоке Сибирской платформы:

- слабая биодеградация (уничтожение части n-алканов);
- умеренная (полное уничтожение n-алканов, частичное – изопреноидов);
- сильная (уничтожение алканов и изопреноидов, частичное – стеранов и деметилирование гопанов, главным образом молекул, близких по строению к «биологической» конфигурации);
- интенсивная (полное бактериальное деметилирование гопанов и трициклоалканов).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ СИНГЕНЕТИЧНО-БИТУМИНОЗНЫХ ФОРМАЦИЙ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

В первой главе уже отмечалось, что на северо-востоке и востоке Сибирской платформы среди осадочных образований докембрия и нижнего палеозоя развито несколько осадочных формаций, для которых характерны повышенные концентрации органического вещества и значительная степень его битуминизации.

Хатысытская формация (венд) в ранге свиты на Оленекском поднятии представлена главным образом темными битуминозными тонкослоистыми и массивными известняками, содержащими отпечатки бесскелетной фауны эдиакарского типа (Metazoa).

Концентрации органического (некарбонатного) углерода в тонкослоистых, черных известняках достигают 0,6%, в массивных – 0,4% при степени битуминизации до 30%. Битумоиды содержат повышенные концентрации смол (до 35%) и не содержат порфириновых комплексов.

Детальным масс-спектрометрическим исследованиям были подвергнуты лишь два образца битуминозных известняков (5799 и 5802). Первый экстракт получен из темных, почти черных, тонкослоистых (листоватых) известняков, второй – из темных массивных скрытокристаллических известняков. На газовой-жидкостных хроматограммах (рис. 5-1) распределение насыщенных углеводородов для этих двух образцов существенно различается. В первом (обр. 5799) случае оно бимодально с отчетливо выраженным преобладанием алканов с нечетным количеством атомов углерода в высокомолекулярной области. Во втором (обр. 5802) – распределение алканов одномодально с максимумом на C₁₆. В этом экстракте обращает на себя внимание необычно высокая концентрация терпановых углеводородов, сопоставимая в количественном отношении с n-алканами. Последнее обстоятельство указывает на значительную роль бактериальной переработки исходного органического вещества массивных известняков. Соотношение пристана и фитана в обоих случаях близко к единице. На масс-фрагментограмме m/z 191 обр. 5799 среди гопановых углеводородов установлены относи-

тельно высокие содержания «биогопанов» со стереохимической конфигурацией 17β(H),21β(H), в том числе самым интенсивным пиком обладает 31-й гомоган 17β(H),21β(H)R. Он отчетливо выражен даже на «хвосте» газовой-жидкостной хроматограммы (рис. 5-2). В обр. 5802 распределение гопанов ближе к типичному «нефтяному», хотя и здесь «биогопаны» составляют примерно одну треть от общего количества гопановидных структур. Здесь обращает на себя внимание интенсивный пик гаммацерана, происхождение которого обычно связано с синтезом подобной структуры одноклеточными водорослями и бактериями в условиях бассейна с повышенной соленостью вод.

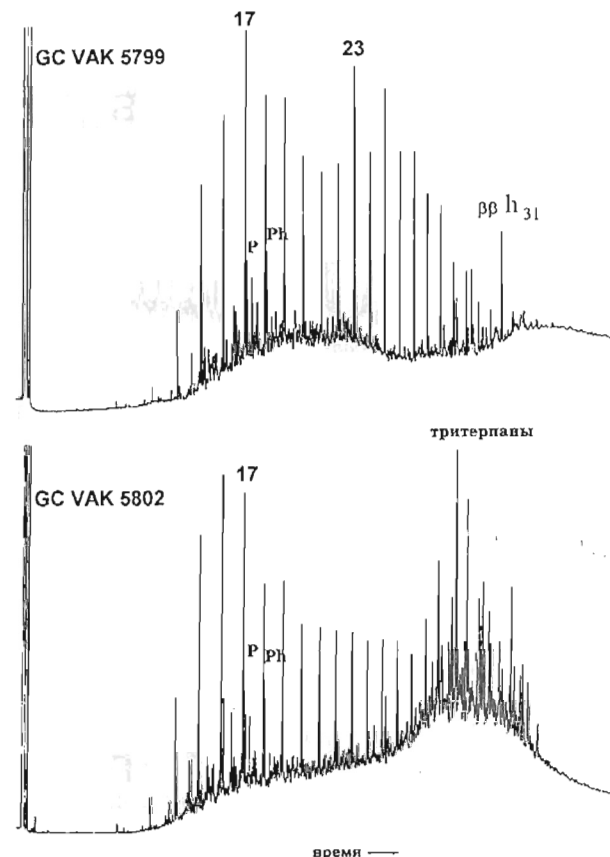


Рис. 5-1. Хроматограммы насыщенных УВ C₁₂₊ битумоидов известняков хатысытской свиты. Цифрами обозначены номера атомов углерода n-алканов, P – пристан, Ph – фитан, ββ h₃₁ – «биогопан» C₃₁. Капиллярная колонка 25 м с OV-101, 100–300°C, 3°C/мин

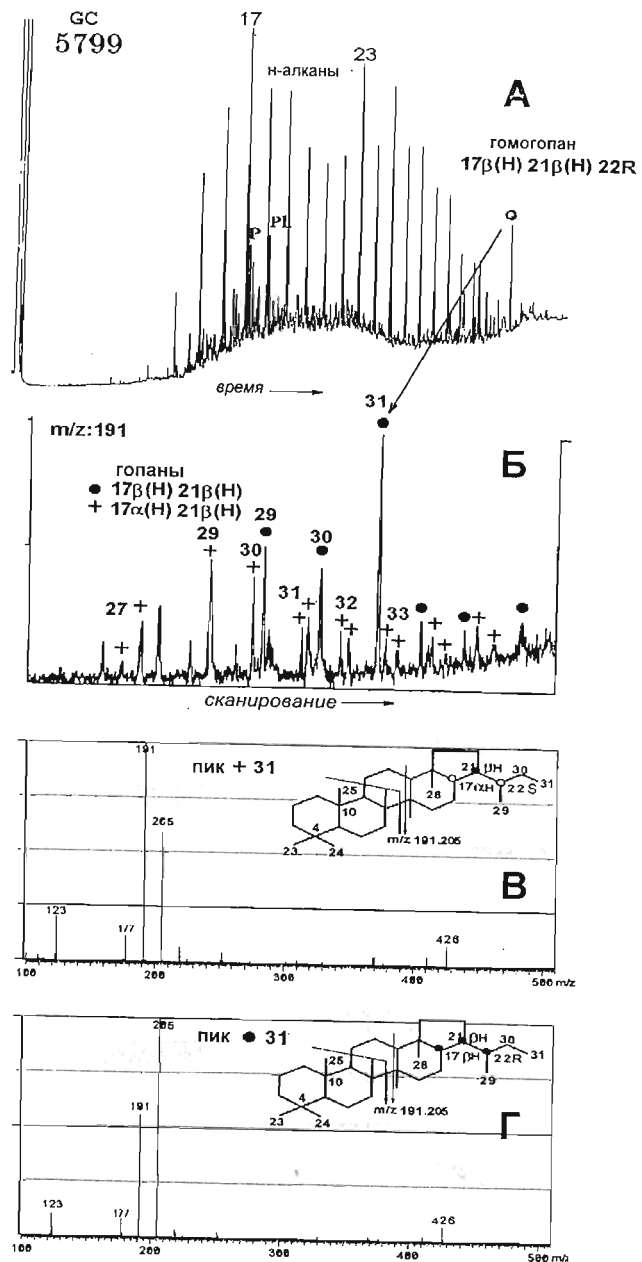


Рис. 5-2. Хроматограмма, масс-фрагментограмма m/z 191 и масс-спектры «био- и геогопанов» C_{31}

Идентификация био- и геогопанов проведена по индивидуальным масс-спектрам (рис.5-2, В, Г), где основным характерным признаком для них является интенсивный (100%) фрагментарный ион правой части молекулы с величиной, зависящей от длины алкильного заместителя у C-21, т.е. m/z 177 для C_{29} , m/z 191 для C_{30} , m/z 205 для C_{31} и т.д. Другим характерным признаком «биогопанов» являются их времена удерживания, существенно превышающие таковые у «геогопанов» с одинаковым количеством атомов углерода. В этом они существенно отличаются и от 25-норгопанов, также формирующих при электронном ударе интенсивный фрагментный ион правой части молекулы. Сравнение полученных масс-спектров с таковыми для биогопанов из незрелых меловых лигнитов подтверждает правомочность идентификации.

Присутствие гопанов с биологической стереохимической конфигурацией является важным свидетельством того, что вендские отложения на северо-западном склоне Оленекского поднятия по степени катагенетического преобразования, по всей вероятности, не выходили из зоны протокатагенеза. В тоарских сланцах Парижского бассейна 17β(H), 21β(H)-гопаны практически исчезают на глубинах 1200 м, хотя на глубине 700 м их концентрация достигает 50% от суммы всех гопанов (Mackenzie et al., 1979, 1980).

Пермские отложения, залегающие на восточном склоне Оленекского поднятия на различных горизонтах докембрия, судя по отражательной способности витринита углей, за всю историю не выходили из стадии ПК₃ и не погружались более чем на 1 км (Каширцев, 1988). По-видимому, вендские отложения, занимающие близкую структурную позицию, также не вышли из зоны протокатагенеза, что подтверждает хорошая сохранность в них гопанов с биологической структурой. Последнее одновременно показывает, что в сравнительно мягких термобарических условиях термодинамически неустойчивые биомаркеры могут сохранять свою первичную биологическую структуру в течение очень длительного времени – более 500 млн. лет. Решающим оказывается не фактор времени, а максимальные термобарические условия, которые когда-либо достигались осадочными породами и содержащимся в них органическим веществом. Подобные термобарические условия благоприятны и для сохранения скоплений углеводородов (Конторович и др., 1995).

Куонамская формация битуминозных отложений глинисто-карбонатного и кремнисто-карбонатно-глинистого состава распростра-

нена в пределах так называемой Юдомо-Оленекской фациальной области, которая простирается от бассейнов рек Оленька и Анабара в юго-восточном направлении до бассейнов рек Май и Юдомы. В составе fossilized органического вещества куонамской горючсланцевой формации существенно преобладают коллоальгинит с незначительной примесью талломоальгинита (сине-зеленые водоросли рода *Gloeosporomorpha*, зеленые водоросли типа *Tasmanites*, акритархи). Содержание псевдовитринита, обусловленное присутствием донных бурых водорослей, в ряде случаев достигает 9%. Судя по показателю преломления коллоальгинита, а также химическим данным, отложения куонамского горизонта, обнажающиеся по периферии Анабарского массива и в области современного Оленекского и Мунского сводового поднятий, испытали катагенетические преобразования, соответствующие начальному мезокатагенезу ($МК_1$) или длиннопламенной стадии (Д) метаморфизма по углемарочной шкале. Более высокие градации катагенеза предполагаются в погруженных областях Вилуйской синеклизы и на Сетте-Дабане. В битумоидах из горючих сланцев, сапропелитовых аргиллитов, и особенно, в битумоидах из карбонатных пород куонамской формации установлены значительные концентрации ванадилловых (несколько сотен миллиграммов на 100 г экстракта) и никелевых (несколько десятков миллиграммов на 100 г экстракта) порфиринов (Зуева и др., 1992). Общие геохимические особенности пород формации неплохо изучены и опубликованы, в том числе и в выше отмеченной монографии. Далее хочется остановиться на возможном природном пиролизе органического вещества куонамитов и его влиянии на распределение биомаркеров. С этой целью автором на Мунском поднятии (р. Кюленке, левый приток р. Лены) была отобрана коллекция образцов сапропелитовых аргиллитов по мере их удаления от вертикальной интрузии триасовых долеритов. Мощность (толщина) интрузивного тела 1,7 м. Пробы отобраны непосредственно от экзоконтакта интрузии через 25 см по простиранию (рис. 5-3). Всего отобрано семь образцов. Результаты химико-битуминологических и хромато-масс-спектральных исследований отражены на рис. 5-4, 5-6, 5-7.

В образцах, отобранных по простиранию единого слоя, различия в содержаниях общего органического углерода $C_{орг}$ сравнительно невелики (2,88–3,72%). Количество же экстрагируемого хлороформом битумоида ($\alpha\chiб$) максимально в четвертой пробе (0,30%) и резко падает по направлению к интрузии во второй и первой пробе (0,11 и 0,09%

соответственно). В «удаленных» от контакта 5-й, 6-й и 7-й пробах количество хлороформенного экстракта относительно постоянно (0,23–0,25%). Известный коэффициент «степени битуминозности» $\beta\chiб$ ($\alpha\chiб/Сорг \cdot 100$) еще более контрастно отражает эту тенденцию. В настоящем случае имеет смысл называть его коэффициентом «экстрагируемости» – $K_{экстр.}$, поскольку первое название не отражает сущности процесса пиролитического воздействия. Количество смол в битумоидах последовательно нарастает по мере приближения к интрузии (от 34,97 до 58,74%), тогда как асфальтенов – падает (от 11,49 до 2,01%). Вместе с тем количество «кислых» компонентов (сумма смол и асфальтенов) для «удаленных» проб остается относительно постоянным.

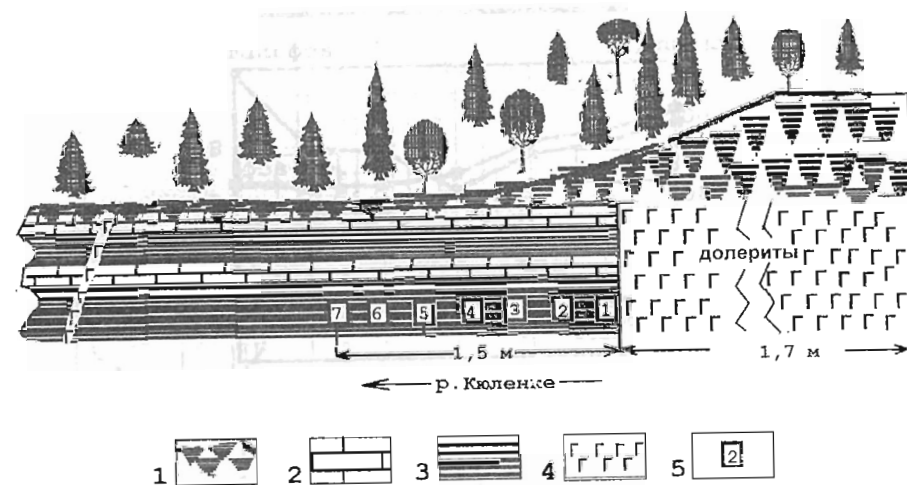


Рис. 5-3. Схематическая зарисовка обнажения куонамской свиты в зоне контакта с дайкой триасовых долеритов на р. Кюленке (левый приток р. Лены). 1 – почвенный слой; 2 – известняки; 3 – аргиллиты; 4 – долериты; 5 – схема отбора проб

Исследование воздействия вулканической интрузии на состав органического вещества пород в отложениях Dun Caan Shall Member (Isle of Sky, Scotland), показало, что 0,9-метровая долеритовая дайка воздействует на органическое вещество таким образом, что максимум экстракции органического вещества приходится на расстоянии 0,3 м от дайки (Farrimond et al., 1999). В нашем случае максимум экстракции, как и содержания порфиринов, приходится на 0,75 м. Ванадил- и никель-порфирины, по существу, отсутствуют в первой, второй и третьей про-

бах. Следовые их количества, обнаруженные в зоне непосредственного экзоконтакта с интрузией (проба 1), скорее всего связаны с постинтрузивным «заражением» микроколичествами аллохтонного битумоида.

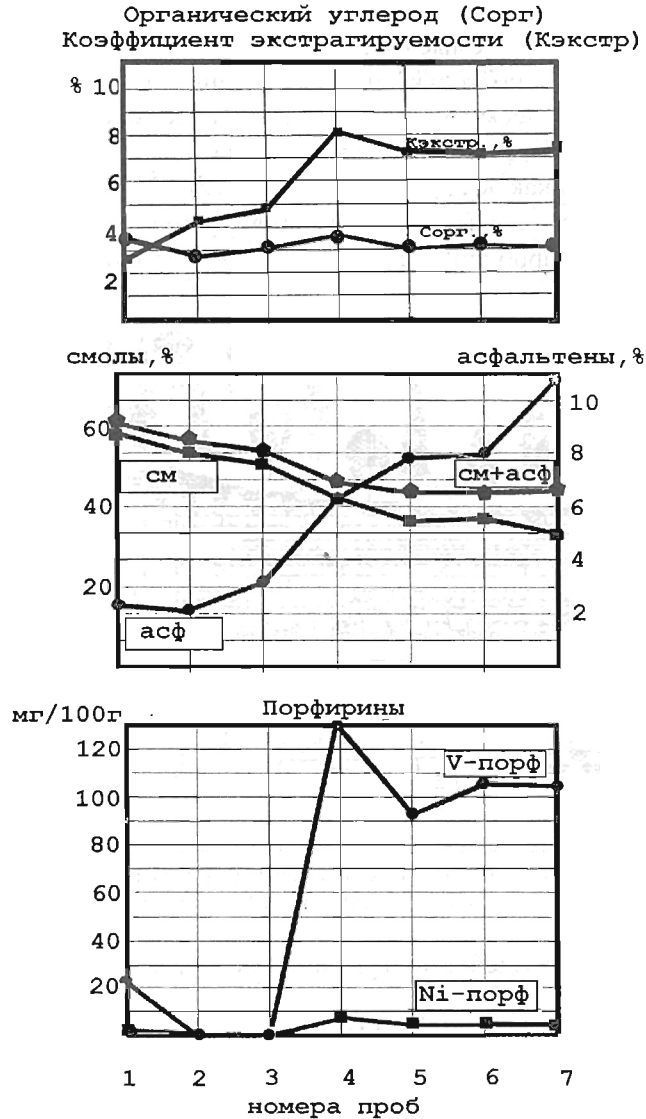


Рис. 5-4. Геохимическая характеристика органического вещества и хлороформных экстрактов (битумоидов) сапропелитовых аргиллитов куонамской свиты по мере удаления от интрузии долеритов. Схема отбора проб – на рис. 5-3

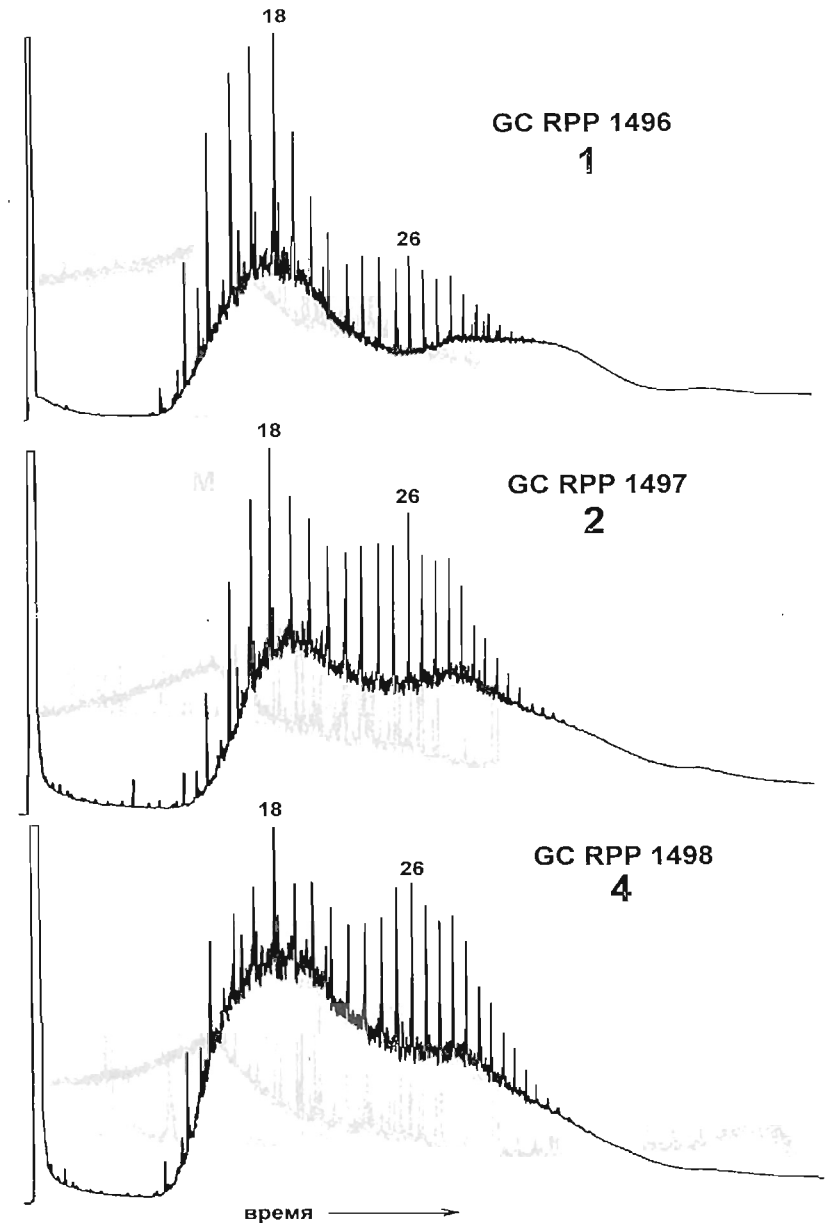


Рис. 5-5. Хроматограммы насыщенных УВ C_{12+} битумоидов куонамской свиты по мере удаления от дайки долеритов. Схема отбора проб – на рис. 5-3. Капиллярная колонка 25 м с DB-5, 100–300°C, 2°C/мин

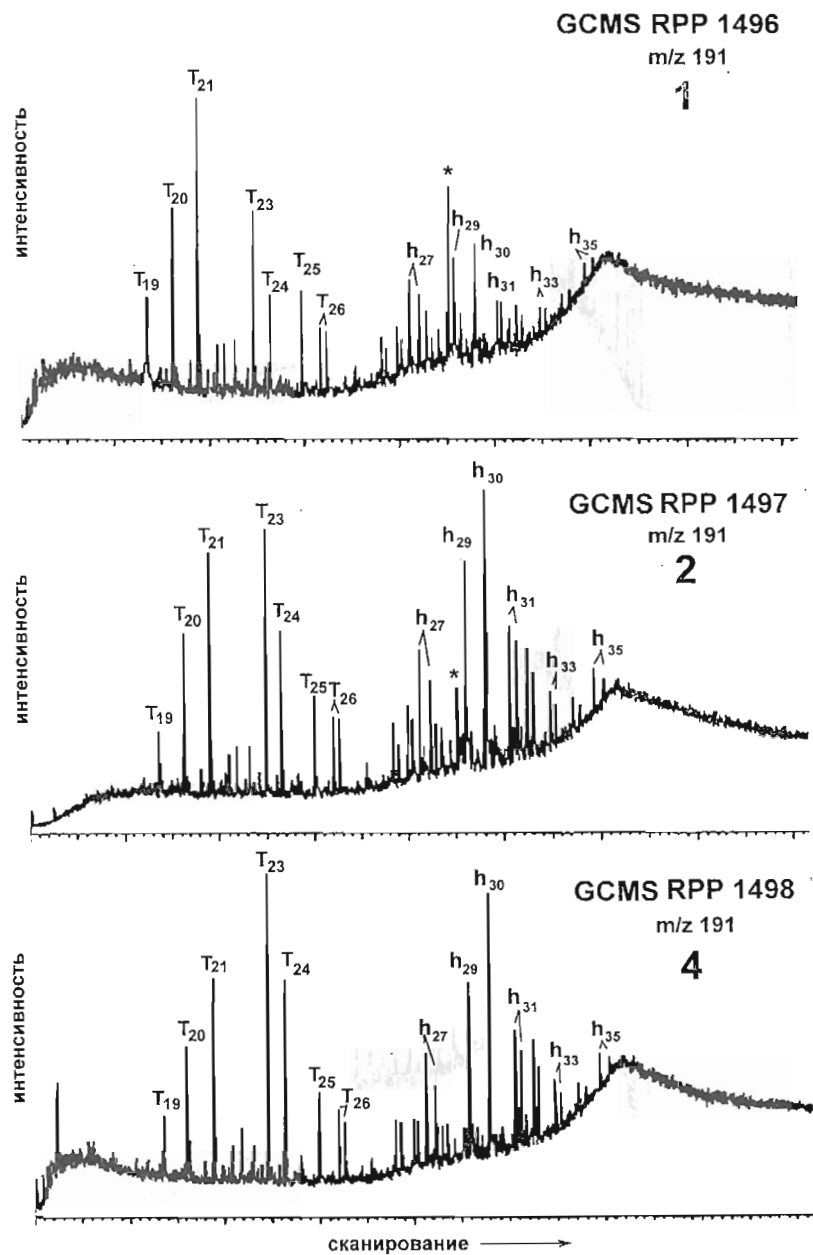


Рис. 5-6. Масс-фрагментогаммы терпановых углеводородов битумоидов куонамской свиты по мере удаления от дайки долеритов. Схема отбора проб – на рис. 5-3. Идентификация пиков – в табл. 3-2

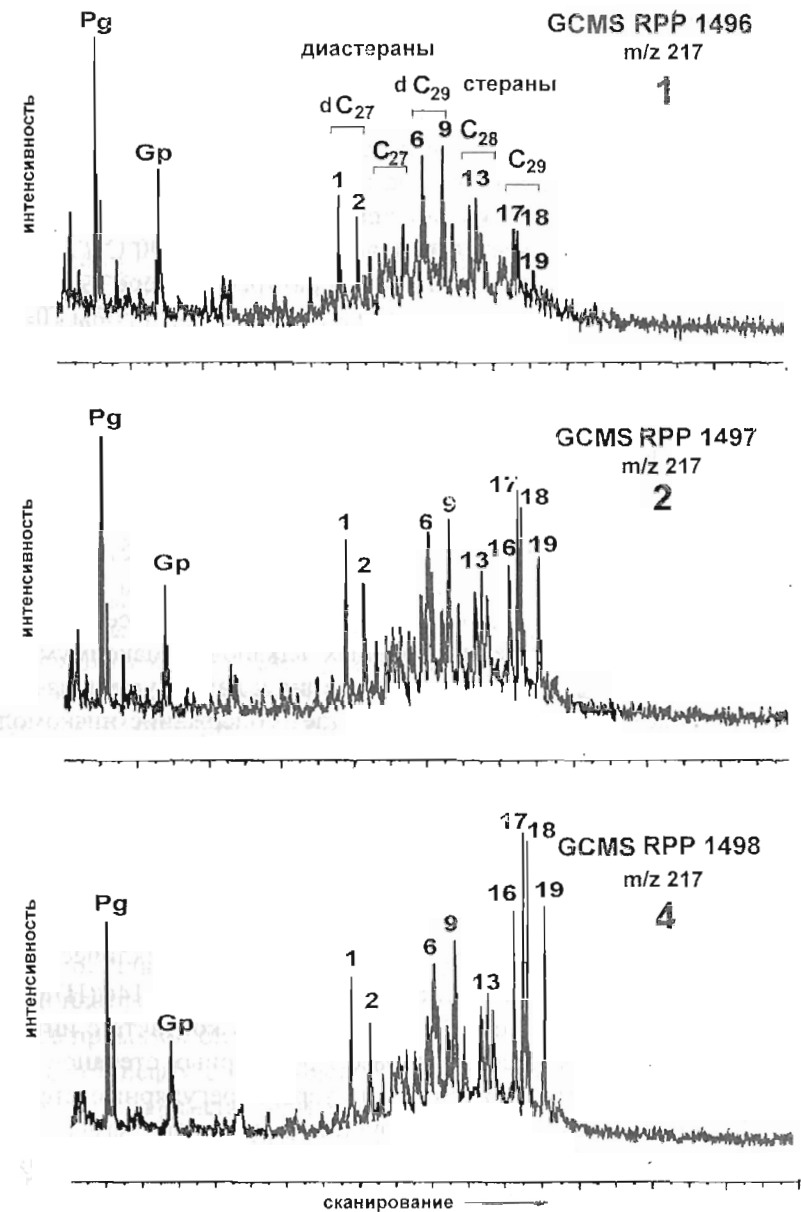


Рис. 5-7. Масс-фрагментогаммы стерановых углеводородов битумоидов куонамской свиты по мере удаления от дайки долеритов. Pg, Gp – прегнан и гомопрегнан. Схема отбора проб – на рис. 5-3. Идентификация пиков – в табл. 3-3

Параметры биомаркеров битумоидов куонамской свиты по мере удаления от дайки долеритов

№№ проб	Гопаны, моретаны хейлантаны (m/z 191)							Стераны (m/z 217)		
	Ts/Tm	Мор/Гоп	ГомГ индек	Г ₃₅ /Г ₃₄	Г ₃₀ /Г ₂₉	T ₂₃ /T ₂₁	Триц./Гоп	C ₂₈ /C ₂₉	ДС/РС	Ксозр
1496/1	0.78	0.26	0.11	0.98	1.16	0.62	1.78	1.27	1.34	0.53
1497/2	0.68	0.17	0.10	1.06	1.30	1.12	1.12	0.68	0.93	0.48
1498/4	0.55	0.09	0.08	1.16	1.36	1.38	1.15	0.47	0.62	0.46
1499/5	0.62	0.05	0.13	1.23	1.37	1.40	0.81	0.34	0.57	0.46
1500/6	0.63	0.04	0.09	1.05	1.37	1.39	0.78	0.36	0.52	0.48
1501/7	0.65	0.06	0.07	1.01	1.41	1.38	0.71	0.33	0.57	0.45

Примечание:

Ts/Tm – отношение неогопана C₂₇ к регулярному гопану C₂₇,

Мор/Гоп – отношение суммы моретанов к сумме гопанов,

ГомГ индек – гомогопановый индекс, т.е. отношение гомогопана C₃₅ к сумме гомогопанов,

Г₃₅/Г₃₄ – отношение гомогопанов,

Г₃₀/Г₂₉ – отношение регулярного гопана Г₃₀ к адиянтану C₂₉,

T₂₃/T₂₁ – отношение хейланта C₂₃ к хейлантану C₂₁,

Триц./Гоп – отношение суммы трициклических хейлантанов к сумме гопанов,

C₂₈/C₂₉ – отношение суммы метилхолестанов C₂₈ к сумме этилхолестанов C₂₉,

ДС/РС – отношение суммы диастеранов к сумме регулярных стеранов,

Ксозр – коэффициент "созревания", т.е. отношение стеранов C₂₉ (14β, 17β, 20R + 20S / 5α, 20R),

Все исследователи кембрийской горючесланцевой формации отмечают ее высокий нефтематеринский потенциал, значительно превышающий остальные стратиграфические уровни палеозоя и мезозоя Сибирской платформы. Следы эмиграции углеводородов из пород формации в виде примазок битума по трещинам отмечались Б.А.Клубовым, а в виде жидкой нефти в септариевых конкрециях и автором. Вместе с тем до последнего времени не открыто ни одного нефтяного месторождения, которое могло бы быть напрямую генетически связано с куонамским комплексом отложений. Исключением, по всей вероятности, является описанная в первой главе нефтяная залежь в среднекембрийских известняках танхайской свиты. Сравнение распределения терпановых и стерановых биомаркеров битумоидов куонамской формации и бологурской нефти показывает весьма близкий, если не идентичный, их харак-

Начиная с работ Трейбса (Treibs, 1936) и последующих исследователей, считается, что температура в 360°C является критической для существования кислых порфиринов (Добрянский, 1948; Ходжсон и др., 1970; Серебренникова, Белоконь, 1984 и др.). Можно полагать, что этот температурный барьер существовал не менее чем в 0,5 м от дайки долеритов. Непосредственно же в зоне контакта температура могла достигать тысячи градусов, поскольку температура начала плавления подобных долеритов оценивается в диапазоне 1040–1190°C (Томшин и др., 1979). Экстраполируя падение температуры по мере удаления от дайки, можно предполагать, что в области четвертой пробы (0,75 м) прогрев пород мог достигать более 160°C, что существенно превышало общий региональный фон. По всей вероятности, положение четвертой пробы соответствует максимально благоприятным условиям генерации жидких углеводородов для сапропелевого органического вещества горючесланцевой формации (нефтяное окно). Распределение индивидуальных насыщенных углеводородов, в том числе и хемофоссилий, по мере приближения к интрузии также свидетельствует, что ее влияние существенно сказывается лишь до первого метра. На хроматограммах по общему ионному току (рис.5-5) обращает на себя внимание бимодальное распределение нормальных алканов с максимумами на соединениях C₁₈ и C₂₆. По мере приближения к дайке, уменьшается количество высокомолекулярных и возрастает содержание низкомолекулярных гомологов.

На масс-фрагментограммах прекрасно видно снижение роли гопанов в общем распределении терпанов в зоне контакта с интрузией. При этом особенно заметно уменьшение содержания собственно гопана C₃₀, адиянтана C₂₉ и гомогопанов C₃₁-C₃₅ (рис. 5-6). Уменьшение содержания гопанов сопровождается увеличением содержания трициклана C₂₁ (табл. 5-1). Обычно максимум распределения трициклических терпанов в геологических объектах приходится на 13β(H), 14α(H) C₂₃, что типично и для удаленных от дайки образцов. На контакте с интрузией происходит деструкция главным образом регулярных стеранов C₂₈-C₂₉, за счет чего возрастает отношение диастеранов/регулярные стераны и C₂₇/C₂₉. По всей вероятности, деструкция алкильного заместителя у стеранов ведет за собой увеличение относительного содержания прегнана и гомопрегнана в образцах, отображенных непосредственно у интрузии (рис. 5-7). Распределение стеранов и терпанов в пробах 5-7 остается практически неизменным и его, по-видимому, можно считать типичным для битумоидов куонамской формации начального мезокатагенеза.

тер (см. рис. 3-5). В то же время этот характер существенно отличает их от «древних» нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы.

Пример бологурской нефтяной залежи свидетельствует о вполне возможной реализации куонамской формацией своего материнского потенциала. При целенаправленных поисково-разведочных работах на северном и северо-восточных склонах Алданской антеклизы и на бортах Вилюйской синеклизы могут быть открыты новые нефтяные месторождения, генетически связанные с нижне-, среднекембрийской горючесланцевой формацией. Вообще черносланцевые осадочные комплексы, обогащенные органическим веществом, всегда привлекают внимание геологов своим специфическим обликом и характерным комплексом полезных ископаемых (Неручев, 1982; Неручев и др., 1986). На платформах и в пограничных со складчатыми областями структурах эти комплексы рассматриваются в качестве нефтематеринских отложений (формация Грин-Ривер в США, свита Ирати в Бразилии, доманик на Русской платформе, баженовская свита в Западной Сибири и т.п.). Весьма специфична и металлогения этих толщ. Как правило, с ними связаны повышенные концентрации фосфора, ванадия, молибдена, кобальта, урана, иногда золота, платины и платиноидов.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СЕМЕЙСТВА НАФТИДОВ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Проблема генетической типизации нафтидов, в том числе на востоке Сибирской платформы, уже неоднократно обсуждалась в литературе и в значительной мере всегда была связана с решением вопроса о их происхождении.

Успешное использование углеводородов-биомаркеров для корреляции и генетической типизации как неизменных нефтей, так и биодegradированных природных битумов, продемонстрированное рядом исследователей (Арефьев и др., 1980, 1993; Изосимова, Чалая, 1989; Конторович и др., 1991; Петров, 1984; Connan et al., 1979; Peters et al., 1993; Philp et al., 1983, 1988, 1989; Reed, 1977; Moldowan et al., 1985; Waseda, Nishita, 1998; Abrams et al., 1999 и др.), обусловило и наш выбор основных параметров для типизации нафтидов востока Сибирской платформы. Наряду с биомаркерами использованы сведения об изотопном составе углерода. Последние для нефтей, битумов и битумоидов РОВ получены, к сожалению, для относительно небольшого количества образцов и, главным образом, для нефракционированных нафтидов.

Обычно все значения соотношений стабильных изотопов углерода приводятся в соотношении к международному стандарту PDB-Чикаго и выражаются через $\delta^{13}\text{C}$ (в промилле).

$$\delta^{13}\text{C} = [(C^{13}/C^{12})_{\text{образца}} / (C^{13}/C^{12})_{\text{PDB}} - 1] \cdot 1000$$
, где $(C^{13}/C^{12})_{\text{PDB}} = 0,0112372$

Отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ указывают, что образец обеднен ^{13}C по сравнению со стандартом и, наоборот, положительные значения свидетельствуют об обогащенности «тяжелым» изотопом углерода C_{12} .

Имеющиеся данные по изотопии нефтей востока Сибирской платформы показали, что намечается по крайней мере два их надсемейства, резко различающихся по соотношению стабильных изотопов углерода. Диаметральные позиции занимают «древние» нефти Непско-Ботуобинской антеклизы с «легким» изотопным составом углерода и верхнепалеозойско-мезозойские нефти Вилюйской синеклизы, изотопный состав которых значительно тяжелее (табл. 6-1).

Таблица 6-1

**Физико-химическая характеристика и изотопный состав
углерода нефтей востока Сибирской платформы**

КОД площ.	№ скв.	Интервал глубин, м	Горизонт	Плотн., г/см ³	Параф., %	Сера, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ _в
Непско-Ботуобинская антеклиза							
31	15	1905.0-1912.0	Ботуобинский	0.870	1.69	0.87	-34.5
31	35	1944.0-1946.0	Ботуобинский	0.886	0.87	0.82	-35.0
31	15	1905.0-1912.0	Ботуобинский	0.890	1.05	1.02	-34.5
31	39	1901.0-1905.0	Ботуобинский	0.840	2.14	0.85	-34.5
31	27	1870.0-1873.0	Ботуобинский	0.800	0.36	0.31	-34.5
31	26	1400.0-1400.0	Осинский	0.900	0.66	0.87	-35.0
31	25	1425.0-1452.0	Осинский	0.890	0.44	0.87	-35.0
31	4	1434.0-1454.0	Осинский	0.880	0.68	0.83	-34.5
33	631	1711.0-1715.0	Юряхский	0.893	1.48	0.49	-34.5
33	609	1677.0-1690.0	Юряхский	0.880	0.67	0.90	-33.3
33	607	2040.0-2279.0	Харыстанский	0.890	2.02	0.73	-33.0
33	621	2165.0-2170.0	Харыстанский	0.880	-1.00	0.83	-34.5
Вилюйская синеклиза							
2	11	2764.0-2768.0	T ₁ -III	0.880	11.83	0.07	-25.0
2	2-1	1429.0-1442.5	J	0.930	0.11	-1.00	-25.1
2	7	3009.0-3016.0	P ₂	0.930	3.81	0.09	-25.0
3	7	2929.0-2937.0	T ₁ -X	0.870	18.30	0.06	-25.5
4	23	3768.0-3785.0	P ₂	0.890	18.10	0.08	-26.7
4	4	1613.0-1639.0	J ₁	0.928	0.90	0.13	-27.1
4	2	2629.0-2642.0	T ₁ -X	0.865	-1.00	15.99	-25.5
6	53	1782.0-1803.0	J ₁ -I	0.970	0.37	0.06	-25.1
6	52	1786.0-1802.0	J ₁ -I	0.910	-1.00	-1.00	-24.0

Примечание: Код площади (база данных ИГН СО РАН): 2 – Средневилюйская; 4 – Неджелинская; 6 – Матахская; 31 – Среднеботуобинская; 33 – Верхневилючанская. – 1 – отсутствие данных.

Позднее были выполнены определения изотопного состава углерода рассеянных битумоидов и природных битумов из разновозрастных пород этих же регионов. Результаты исследований показали, что сингенетические битумоиды рифейских, вендских и кембрийских отложений также имеют изотопно «легкий» углерод, а пермские, триасовые юрские и меловые – «тяжелый».

Мы уже отмечали (Каширцев, 1988) что вендские природные битумы северо-востока Сибирской платформы Центральнооленекского и

Восточно-Анабарского битумных полей обладают относительно «легким» изотопным составом углерода, а юрские битумы Мунского поднятия сравнительно обогащены изотопом ¹³C. Особое положение занимают битумы собственно Оленекского месторождения, где отмечается значительно больший разброс значений для $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 6-2).

Таблица 6-2

**Изотопный состав углерода природных битумов востока
Сибирской платформы**

№ про-бы	Место отбора	Возраст	Вмещающие породы	$\delta^{13}\text{C}$	Автор коллекции
1	2	3	4	5	6
Восточно-Анабарское битумное поле					
3848	р. Улахан-Тюлень (р. Б. Куонамка)	венд-н. кембрий	песчаник	-34,1	В. А. Каширцев
4052	р. Улахан-Тюлень (р. Б. Куонамка)	венд-н. кембрий	конгломерат	-34,4	В. А. Каширцев
Трубка «Удачная»					
3513	скв. №313, глубина 185м	верх. кембрий	доломит	-34,0	Е. И. Бодунов
3457	скв. №307, глубина 305м	верх. кембрий	известняк	-33,2	Е. И. Бодунов
3436	скв. №307, глубина 340м	верх. кембрий	доломит	-33,5	Е. И. Бодунов
3448	скв. №307, глубина 415м	верх. кембрий	известняк	-34,6	Е. И. Бодунов
3452	скв. №307, глубина 431м	верх. кембрий	известняк	-34,5	Е. И. Бодунов
3446	скв. №307, глубина 480м	верх. кембрий	доломит	-34,1	Е. И. Бодунов
3441	скв. №307, глубина 512м	верх. кембрий	доломит	-33,9	Е. И. Бодунов
Центральнооленекское битумное поле					
4045	р. Оленек (у устья р. Керсюке)	венд	доломит	-33,1	В. А. Каширцев
4047	р. Оленек (у устья р. Керсюке)	венд	доломит	-34,6	В. А. Каширцев
4049	р. Оленек (у устья р. Керсюке)	венд-н. кембрий	гравелит	-32,5	В. А. Каширцев

1	2	3	4	5	6
Оленекское битумное поле					
3213	р.Оленек (устье р.Юкээбил-юрях)	ср.кембрий	известняк	-31,7	В.А.Каширцев
3212	р.Оленек (устье р.Юкээбил-юрях)	ср.кембрий	кальцит	-28,5	В.А.Каширцев
227	р.Оленек (выше р.Хорбусуонки)	верх.кембрий	доломит	-26,2	В.А.Каширцев
3667	р.Оленек (у устья р.Буур)	ниж. пермь	песчаник	-30,1	В.А.Каширцев
3220	р.Оленек (у устья р.Буур)	ниж. пермь	песчаник	-31,3	В.А.Каширцев
225	р.Оленек (у устья р.Буур)	ниж. пермь	песчаник	-26,5	В.А.Каширцев
214	р.Буур	ниж. пермь	сидерит	-25,8	В.А.Каширцев
б/н	р.Оленек	ниж. пермь	песчаник	-28,4	И.Д.Полякова
б/н	р.Оленек	ниж. пермь	песчаник	-28,8	И.Д.Полякова
Нижнеленское битумное поле					
кб-2	р.Лена (у устья р.Булкур)	ниж. пермь	песчаник	-29,8	В.А.Каширцев
юч-5	р.Лена, мыс Чеку-ровский	ниж. пермь	кальцит	-28,0	В.А.Каширцев
Мунское битумное поле					
б/н	р.Чемидикен	ниж. юра	песчаник	-26,2	И.Д.Полякова
4013	р.Моторчуна	ниж. юра	песчаник	-25,2	В.А.Каширцев
4014	р.Моторчуна	ниж. юра	песчаник	-25,1	В.А.Каширцев
4017	р.Моторчуна	ниж. юра	песчаник	-25,7	В.А.Каширцев
4031	р.Моторчуна	ниж. юра	песчаник	-24,9	В.А.Каширцев

В свое время Э.Дегенс, суммировав результаты анализов изотопного состава углерода главным образом по североамериканским нефтям, отметил более или менее плавную тенденцию к их обогащению легким изотопом с увеличением геологического возраста вмещающих отложений. Аналогичную тенденцию отметили К.Квенволден и Р.Скваерс (Kvenvolden, Squires, 1967) для палеозойских нефтей пермского бассейна США (ордовик – -31.1‰ , силур – -30.3‰ , девон – -30.1‰ , нижний карбон – -29.9‰ , верхний карбон – -29.4‰ , пермь – -28.2‰).

Э.М.Галимов (1973) считает, что пока не видно причин, которые могли бы обусловить регулярное изменение изотопного состава нефтей по разрезу. По его мнению, чаще всего наблюдается некоторое единст-

во изотопного состава нефтей, принадлежащих к определенному нефтегазоносному бассейну. В пределах отдельных регионов зависимость изотопного состава от возраста носит гораздо более сложный характер. В частности, в нефтях Пермского Приуралья наиболее изотопно легкие нефти относятся к рифейским отложениям, девонские нефти – более тяжелые, а каменноугольные – вновь изотопно легкие.

Анализируя изменение изотопного состава углерода морских карбонатных пород и керогена всех ископаемых осадков, Э.Дегенс (1974) отмечает, что значения $\delta^{13}\text{C}$ для морских известняков не подверглись систематическому изменению за время всей истории Земли. Из более чем 4000 образцов известняка большинство имеет $\delta^{13}\text{C}$, близкое к нулю при односигмовом интервале от +2 до -1. Что касается ископаемого керогена, то здесь вариации $\delta^{13}\text{C}$ составляют от -25‰ в плейстоценовых осадках до -35‰ – в докембрийских неметаморфизованных сланцах. Особенно резкое облегчение изотопного состава углерода происходит в раннем палеозое – докембрии. По мнению Э.Дегенса, это связано с более высоким содержанием молекулярного CO_2 и меньшим, чем в нынешних условиях, значением рН в кембрийском и докембрийском морях.

Восточносибирские нефти, природные битумы и рассеянные битумоиды вполне укладываются в схему последовательного утяжеления изотопного состава углерода с «омоложением» возраста вмещающих их пород, хотя представительность результатов еще не настолько велика, чтобы было можно принять эту схему без каких-либо оговорок. Тем не менее, следует отметить большую значимость изотопного состава углерода для проведения различного рода корреляций (нефть–нефть, нефть–битум, битум–битум, рассеянное органическое вещество–битумоид–нефть–битум и т.п.). Используя изотопный состав углерода и некоторые геохимические показатели по биомаркерам, можно наметить вполне определенные генетические семейства нефтидов. В частности, весьма интересная картина получается при нанесении на одну из осей координат данных изотопного состава углерода, а на другую – отношения трициклоалканов (хейлантанов) к гопанам (рис. 6-1). Последний показатель позволяет достаточно надежно различать нефти «континентального» и «морского» происхождения.

На приведенном рисунке нефти и природные битумы различных месторождений достаточно четко разграничиваются по отдельным полям, что, наряду с другими геохимическими параметрами, позволяет выделять их в самостоятельные генетические семейства.

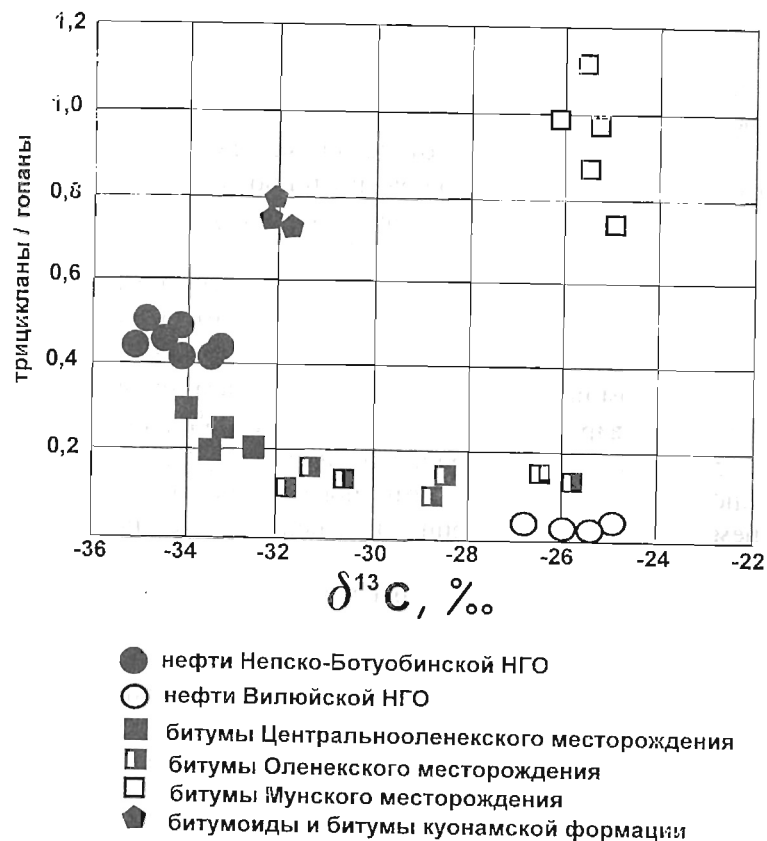


Рис. 6-1. Диаграмма в координатах: изотопный состав углерода – отношение трицикланов (хейлантанов) к гопанам

Первое генетическое семейство нефтидов имеет на Сибирской платформе широчайшее распространение. Это нефти основных продуктивных горизонтов в пределах «главного пояса нефтегазоносности» Лено-Тунгусской НГП и многочисленные нефте- и битумопроявления в осадочном чехле Сюгджерской седловины, в том числе природные битумы Силигир-Мархинского битумного поля, включая нефтидопроявления в кимберлитовых трубках южного склона Анабарской антеклизы. Характернейшими корреляционными признаками в них служат 12- и 13-монометилалканы, присутствие гаммацерана, высокий гомогопановый индекс, ванадилпорфирины, полный гомологический ряд хейлантанов и почти полное отсутствие диастеранов.

Второе генетическое семейство включает в себя венд-кембрийские битумы Восточно-Анабарского и Центральнооленекского полей (Каширцев, 1988). Они имеют много общих черт с нефтидами первого семейства и, в частности, в распределении стеранов и гопанов. Существенным же отличием от битумов первого семейства является отсутствие 12- и 13-метилалканов, порфиринов и редуцированный ряд трициклических алканов. Все эти признаки характерны и для битумоидов хатыпытской свиты венда, карбонатные породы которой, обогащенные органическим углеродом, по всей вероятности, и являлись «материнскими» для нефтидов выделяемого семейства. Малая степень «зрелости» этих материнских отложений на Оленекском поднятии, отмеченная выше, в пределах погруженной части Суханской впадины и Лено-Анабарского прогиба должна смениться на термобарические условия «нефтяного окна» или главной зоны нефтеобразования (по Н.Б.Вассоевичу, 1986).

Третье генетическое семейство нефтидов, обязанное, по всей вероятности, своим происхождением куонамскому горючесланцевому комплексу, выделяется несколько условно, поскольку на северо-востоке Сибирской платформы пока не встречено промышленных скоплений нефтей или природных битумов, отвечающих по своим геохимическим параметрам тем, что были установлены для битумоидов и небольших свободных битумопроявлений, обнаруженных в породах комплекса. В отличие от двух первых семейств, для рассеянных битумоидов и «свободных» битумов куонамского комплекса характерны относительно высокие концентрации диастеранов и ванадилпорфиринов.

По набору геохимических признаков к этому семейству можно отнести уже упоминавшуюся нефтяную залежь, вскрытую гидрогеологическими скважинами в среднекембрийских отложениях на северном склоне Алданской антеклизы в бассейне р. Амги (у пос. Бологур).

Четвертое генетическое семейство нефтидов выделяется нами среди тех непромышленных нефтяных оторочек, которые сопутствуют ряду газоконденсатных месторождений в пермских, триасовых и юрских отложениях Вилюйской синеклизы. По распределению биомаркеров (отсутствие высокомолекулярных хейлантанов, относительно высокие содержания диастеранов C_{29} , присутствие диагопана C_{30} , низкий гомогопановый индекс, преобладание никелевых порфиринов над ванадилпорфиринами при общих, весьма низких их концентрациях) все нефти относятся к единому семейству, обязанному своим происхождением пермским континентальным отложениям. Последний фактор не

позволяет высоко оценивать потенциальную нефтеносность этого семейства, но в то же время дает надежду на открытие новых газоконденсатных месторождений.

Пятое генетическое семейство включает в себя природные битумы Оленекского месторождения. Тритерпаны в них представлены главным образом 25-норметилгопанами, с весьма характерным преобладанием 25-нордиантана над 25-норгопаном (отношение их колеблется от 3 до 3,5), так же как и адиантана над гопаном (2,5–3,2). Из числа всех проанализированных нафтидов на северо-востоке Сибирской платформы высокие концентрации адиантанов, превышающие количество собственно гопанов, отмечаются лишь для нефтей Тигяно-Анабарского поднятия. Для нафтидов этого семейства характерны наличие диастеранов, ванадилпорфиринов и широкий диапазон вариаций изотопного состава углерода (рис. 6-1). Все перечисленные признаки свидетельствуют скорее всего о гетерогенности Оленекского месторождения. В качестве косвенных признаков, подтверждающих это предположение, можно упомянуть то обстоятельство, что в нефтенасыщенном керне пермских пород Чарчукской скважины (интервал 1498–1510 м) в небольших количествах были идентифицированы 12- и 13-метилалканы – биометки, типичные для древних нефтей Сибирской платформы, а в верхнедокембрийском и кембрийском разрезе Хастахской и Чарчукской скважин обнаружены трещины, заполненные кальцитом и вязким битумом. Гетерогенностью формирования, по-видимому, и объясняются уникальные масштабы Оленекского месторождения битумов.

В *шестое генетическое семейство* объединены природные битумы Мунского и Верхнемунского битумных полей, локализованные главным образом в базальных горизонтах нижней юры.

По количеству трицикланов (хейлантанов) и их отношению к гопанам верхнемунские битумы превосходят даже венд-нижнекембрийские нефти Сибирской платформы и существенно отличаются от верхнепалеозойских и мезозойских нефтей Вилюйской синеклизы. Вместе с тем идентификация в этих битумах высоких концентраций 28-норгопанов, диастеранов, отсутствие или низкие концентрации порфириновых комплексов и «тяжелый» изотопный состав углерода существенно отличают их от докембрийских нафтидов. Судя по набору и распределению биомаркеров, юрские битумы Мунского поднятия обязаны своим происхождением нефтям, образованным за счет преимущественно сапропелевого органического вещества собственно юрских морских материнских отложений. Плинсбахские и тоарские морские глинистые от-

ложения широко распространены к востоку от Мунского поднятия в пределах погруженной части Предверхооянского прогиба.

Седьмое генетическое семейство включает в себя пермские нефти Тигяно-Анабарской группы месторождений. Нефти несут в себе целый комплекс признаков того, что их материнское органическое вещество накапливалось в условиях сильно засоленного бассейна (относительно высокие концентрации сквалана, гаммацераана, преобладание адиантана над гопаном и т.п.). Солеродный бассейн здесь существовал в девоне, что в последующем отразилось и на тектоническом строении региона. В ряде диапировых структур нефтепроявления известны от девона до юры. Есть все основания считать, что девонские отложения, наряду с пермскими, внесли существенный вклад в нефтеносность Анабаро-Хатангской нефтегазоносной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные закономерности размещения основных месторождений нефти и газа на востоке Сибирской платформы определялись благоприятными историко-геологическими предпосылками возникновения очагов интенсивного нефтегазообразования в сочетании с формированием крупных зон нефтегазонакопления. При этом как те, так и другие сменялись во времени и пространстве, что в конечном итоге и определило многообразие скоплений нефтяных.

С учетом новейших геодинамических реконструкций, начиная с рифея, территория востока современной Сибирской платформы и Верхояно-Чукотского складчатого пояса составляла единую плиту с близким геодинамическим режимом, который характеризовался кратонизацией коры, обеспечивающей переход от рифтогенного к платформенному этапу развития (Структура и эволюция..., 1985). С раннего венда и в течение всего палеозоя, триасового и юрского периодов восточная часть кратона представляла собою пассивную континентальную окраину, существенно модифицированную девонским рифтогенезом (Сафронов, 1992; История..., 1986).

За это время на шельфе окраины неоднократно существовали благоприятные условия для накопления осадочных толщ, обогащенных органическим веществом и, соответственно, определявших формирование и размещение целого ряда месторождений каустобиолитов – горючих полезных ископаемых таких, как горючие (битуминозные) сланцы и угли. Как правило, углеродистые формации обладали и высоким нефте- и газогенерационным потенциалом, который реализовывался по мере развития осадочно-породных бассейнов.

Наиболее древние, богатые аквагенным (планктоно- и бактериогенным) органическим веществом, отложения формировались в зонах апвеллинга на континентальной окраине и, возможно, во внутриплатформенных рифейских рифтогенных впадинах. Одним из таких районов являлся Байкало-Патомский бассейн, в котором накопились углеродисто-кремнисто-глинистые и карбонатные формации, явившиеся впоследствии основой для развития крупнейшего очага нефтянообразования для всей юго-восточной окраины Сибирской платформы (рис. 7-1). Обширный солеродный бассейн, существовавший в венде – раннем

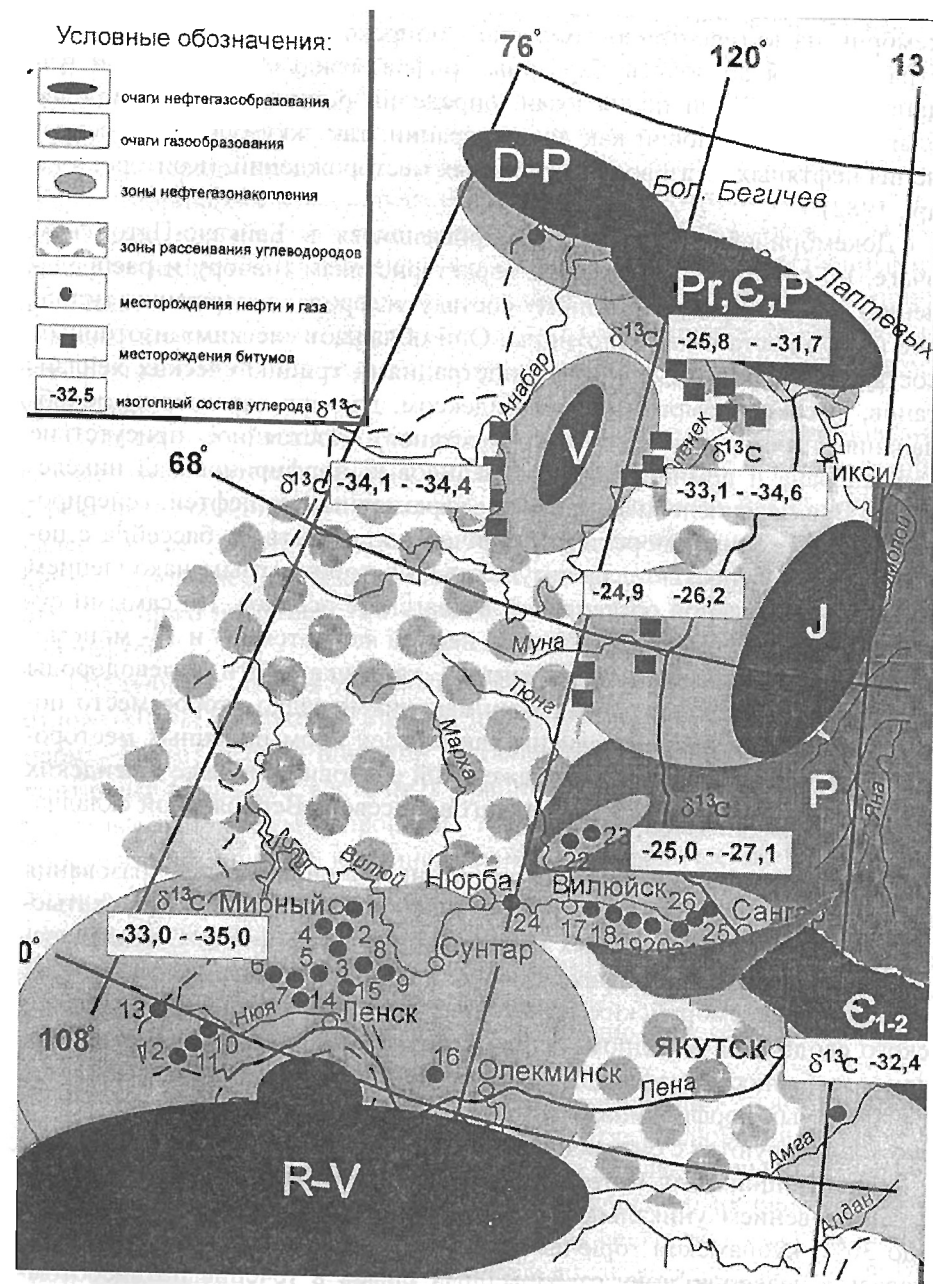


Рис. 7-1. Схема соотношения очагов нефтегазообразования с областями аккумуляции углеводородов на востоке Сибирской платформы

кембрии на юго-восточной окраине Сибирской платформы и распространявшийся до полосы барьерных рифов между Анабарским и Алданским сводовыми поднятиями, определил развитие здесь наиболее благоприятных условий как для генерации, так аккумуляции и сохранения нефтяных и газовой-конденсатных месторождений. (Конторович и др., 1982).

Докембрийские нефти, сформировавшиеся в Байкало-Патомском очаге, по своим геохимическим характеристикам (набору и распределению биомаркеров, изотопному составу углерода, содержанию металлов и др.) достаточно однотипны. Они обладают «легким» изотопным составом углерода, высокими концентрациями трициклических хейлантанов, высоким гомогановым индексом, для них характерны преобладание изостеранов C_{29} (этилхолестанов), постоянное присутствие гаммацера и доминирование ванадиловых порфиринов над никелевыми. Все перечисленные признаки характерны для нефтей, генерированных аквагенным морским органическим веществом, бассейна с повышенной соленостью с преимущественно карбонатным накоплением и восстановительной обстановкой в диагенезе осадков. Но самыми существенными биометками для этих нефтей являются 12- и 13- монометилалканы – своеобразная «визитная карточка». Эти углеводороды встречаются в концентрациях, занимающих нередко второе место после *n*-алканов, и распространены как во всех промышленных месторождениях, так и в нефтяках Сюнджерской седловины и даже в вендских и кембрийских битумах зоны надвигов на севере Верхоянской складчатой области.

Другой докембрийский «интракратонный» очаг нефтянообразования существовал в Суханском бассейне и был связан с вендскими (хатыпытская свита битуминозных известняков) отложениями. Следы существования этого очага зафиксированы в обширных битумопроявлениях в венд-нижнекембрийских отложениях восточной периферии Анабарского свода и на западном склоне Оленекского поднятия. Геохимические особенности нефтяков (отсутствие 12- и 13-монометилалканов, ванадиловых порфиринов, «легкий» изотопный состав углерода) хорошо коррелируются с битумоидами материнских отложений.

Следующий очаг интенсивного нефтянообразования обязан своим возникновением уникальной по содержанию сапропелевого вещества (до 30%) куонамской горючесланцевой формации, которая сформировалась к северо-востоку от барьерных рифов в течение позднеботомского, тойонского и амгинского веков кембрийского периода и сохранила свои литологические особенности на обширнейшей площади О-

некско-Юдомо-Майского бассейна. Одним из крупнейших очагов нефте- и газообразования, несомненно, был Вилюйский, где в настоящее время породы куонамской формации погружены на глубины до 7000 м. Вещественные следы существования этого очага пока зафиксированы лишь на северном склоне Алданской антеклизы (бассейн р. Амги), где в среднекембрийских известняках танхайской свиты установлена нефтяная залежь, по геохимическим параметрам отвечающая составу материнского вещества куонамской формации. Самыми существенными признаками являются высокое содержание ванадил-порфиринов, присутствие диастеранов и отсутствие 12- и 13-монометилалканов. Как и все древние нефти, она характеризуется «легким» изотопным составом углерода.

Судя по всему, в докембрии, как и в раннем палеозое, существовали разные экологические ниши с несколько различавшейся химической структурой липидных компонентов. В целом, докембрийские и раннепалеозойские нефти, отличающиеся по составу углеводородов-биомаркеров следует выделять в обособленные генетические семейства древнего надсемейства «морских, изотопно легких» (по углероду) нефтей.

Следующим этапом накопления богатых органическим веществом отложений на востоке Сибирской платформы были поздний карбон и пермь. В этот период широкой экспансии высшей растительности на континент вдоль его восточных границ широко развивались озерно-болотные ландшафты и процессы торфонакопления, сформировавшие впоследствии мощные континентальные и паралические угленосные толщи. Континентальный (террагенный) характер органического вещества предопределил высокий газогенерационный потенциал отложений, который реализовывался в течение всего мезозоя. Вместе с тем имеющиеся непромышленные нефтяные оторочки на большинстве месторождений имеют важное значение для генетических реконструкций.

Идентичность в составе и распределении углеводородов-биомаркеров в пермских и мезозойских нефтях Вилюйской синеклизы и центральной части Лунхинской впадины Предверхоанского прогиба подтверждает ранее высказанное предположение об их едином источнике и генетической связи с органическим веществом высшей наземной растительности. Главной нефтегазопроизводящей толщей в Вилюйской синеклизе и Предверхоанском прогибе были угленосные отложения перми.

Девонский очаг нефтидообразования сыграл значительную роль для северо-западной части Лено-Анабарского прогиба и Анабаро-Хатангской седловины.

О существовании других очагов нефтидообразования на восточной периферии Сибирского кратона можно судить по целому ряду месторождений и проявлений природных битумов, распространенных в разновозрастных отложениях на склонах Анабарского, Оленекского и Мунского поднятий. В частности, в составе биомаркеров нижнеюрских битумов Мунского поднятия установлены относительно высокие концентрации 28-норгопанов. Подобные биомаркеры типичны для нефтей и юрских материнских отложений норвежского сектора Северного моря. Высокие содержания хейлантанов в этих битумах свидетельствуют о явно «морском» происхождении материнских отложений, а «тяжелый» изотопный состав углерода – о их мезозойском возрасте.

Таким образом, на восточном обрамлении Сибирской платформы можно с уверенностью выделить юрский очаг нефтидообразования, который скорее всего реализовал свои генерационные возможности уже в меловое время.

Особый интерес представляет Оленекское месторождение природных битумов, локализованное в пермских отложениях на северном склоне одноименного поднятия с запасами более 2,5 млрд. т. По геохимическим критериям битумы этого месторождения весьма своеобразны и, судя по широкому разбросу значений изотопного состава углерода, могут иметь гетерогенный генезис.

Таким образом, открытые к настоящему времени промышленные скопления нефти на востоке Сибирской платформы (Непско-Ботуобинская антеклиз) связаны, вероятнее всего, с единым докембрийским источником. Вместе с тем в регионе известны крупные скопления нефтидов и отдельные нефтепроявления с комплексами углеводородов-биомаркеров, характеризующими другие, различные по возрасту и условиям образования, материнские отложения. Это подтверждает геологические соображения о формировании в течение верхнего протерозоя и фанерозоя нескольких источников и очагов образования нефти с различным по нефтегенерационному потенциалу и составу исходным органическим веществом на восточной окраине Сибирской платформы.

Не вызывает сомнения, что на уже достаточно хорошо изученных поисково-разведочными работами площадях Непско-Ботуобинской и Вилуёйской НГО будут еще открыты новые нефтяные и газоконденсатные месторождения. Вместе с тем все вышеизложенное в книге позво-

ляет надеяться на открытие месторождений и в других перспективных регионах востока Сибирской платформы. Остановлюсь лишь на трех из них.

С докембрийско-нижнепалеозойским комплексом отложений на севере платформы могут быть связаны месторождения в центральной части Суханской впадины и на платформенном крыле Лено-Анабарского прогиба. В качестве «материнских» отложений здесь выступают породы хатыспытской и, возможно, куонамской свит и их стратиграфические аналоги. В качестве коллекторских пород наиболее благоприятными представляются отложения зоны стратиграфического несогласия венда и кембрия (аналоги туркутской и базальных слоев кесюсинской свит). При испытаниях Хастанской и Чарчыкской скважин из разных горизонтов венда и кембрия были получены мощные притоки пластовых вод (до 659 м³/сут.) с растворенным газом. В благоприятных структурных условиях, в частности, на северо-восточном склоне Саппыйского выступа, в зоне регионального выклинивания разных горизонтов верхнедокембрийско-кембрийского разреза можно прогнозировать существование весьма крупной зоны нефтегазонакопления.

Другая зона нефтегазонакопления на северо-восточном склоне Алданской антеклизы может быть связана с карбонатными отложениями среднего кембрия (аналогами танхайской свиты бассейна р. Амги) и материнскими отложениями куонамской горючесланцевой формации.

Восточный склон Мунского поднятия и прилегающее платформенное крыло Предверхоанского прогиба являются зоной «транзита» углеводородных флюидов от юрского очага нефтегазообразования до скоплений природных битумов. Существование структурных и литологических ловушек на пути миграции углеводородов позволяет также считать эту зону благоприятной для нефтегазонакопления.

В завершение приведу лишь слова проф. Х.Д.Хедберга из «Предисловия» к монографии Дж.Ханта «Геохимия и геология нефти и газа» (М., 1982, с. 9): «Органическая геохимия довольно молода, чтобы ее методы могли широко применяться при разведке нефтяных залежей, тем не менее ее успехи уже феноменальны... Более того, геохимия должна быть надлежащим образом увязана с возможностями геологии, геофизики и других наук о Земле, каждая из которых играет значительную роль в разведке нефти».

ЛИТЕРАТУРА

Арефьев О.А., Забродина М.Н., Макушина В.М. и др. Реликтовые тетра- и пентациклические углеводороды в древних нефтях Сибирской платформы // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1980. – № 3. – С. 135–140.

Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Биометки нефтей Восточной Сибири // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33. – С. 488–504.

Баженова Т.К., Макаров К.К., Ипатов Ю.И. и др. Закономерности и распространения вязких и твердых битумов Сибирской платформы // Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов. – Л.: Недра, 1979. – С. 97–115.

Баженова Т.К. Биоценолитические аспекты нефтегазообразования в отложениях палеозоя и верхнего протерозоя (на примере Сибирской платформы) // Эволюция нефтегазообразования в истории Земли. – М.: Наука, 1986. – С. 32–37.

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хайн В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 384 с.

Бахтуров С.Ф., Евтушенко В.М., Переладов В.С. Куонамская битуминозная карбонатно-сланцевая формация. – Новосибирск: Наука, 1988. – 162 с.

Бодунов Е.И., Изосимова А.Н., Зуева И.А., Чалая О.Н., Уткина Н.А., Трущелева Г.С., Телье А.В., Лебедев В.С., Лебедев Вал.С., Бакин В.Е., Токин В.В., Томская Е.С. Геохимическая характеристика газов и нефтей Ботуобинского района Якутии // Геология нефти и газа. – 1981. – № 8. – С. 20–28.

Вассоевич Н.Б. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Полициклические нафтены состава C_{14} - C_{26} в нефти месторождения Сива // Нефтехимия. – 1978. – Т. XVIII, № 6. – С. 855–863.

Вышемирский В.С., Конторович А.Э., Трофимук А.А. Миграция рассеянных битумоидов. – Новосибирск: Наука, 1971. – 168 с.

Гавшин В.М., Гурари Ф.Г. и др. Металлоносность горючих сланцев Оленекского бассейна // Рудная специализация осадочных формаций Сибири. – Новосибирск, 1984. – С. 91–97.

Гавшин В.М., Гурари Ф.Г. Геохимия сланцевых формаций Сибири // Геология сланцевых формаций Сибири. – Новосибирск, 1987. – С. 50–56.

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973. – 384 с.

Геология нефти и газа Сибирской платформы / А.С.Анциферов, В.Е.Бакин, И.П.Варламов и др. – М.: Недра, 1981. – 552 с.

Геология, гидрогеология и геохимия нефти и газа южного склона Анабарской антеклизы / Е.И.Бодунов, В.Л.Белецкий, Г.С.Фрадкин и др. – Якутск: Изд. ЯФ СО АН СССР, 1986. – 176 с.

Геология и геохимия нефтей северо-восточной части Непско-Ботуобинской антеклизы / А.А.Ануприенко, В.Е.Бакин, В.В.Барсукова и др. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1989. – 168 с.

Гольдберг И.С. Природные битумы СССР (Закономерности формирования и размещения). – Л.: Недра, 1981. – 196 с.

Гольдберг И.С., Макаров К.К. Основные этапы и стадии миграции нефти в Тунгусской синеклизе и Анабарской антеклизе // Геология и геофизика. – 1965. – № 3.

Горючие сланцы / Под ред. Т.Иена, Дж.Чилингаряна. – Л.: Недра, 1980. – 262 с.

Гусева А.Н., Красильникова М.П., Тараненко Е.И. Твердые и вязкие нафтиды верхнепротерозойских и нижнепалеозойских пород Учуро-Майского района // Вестник МГУ. Геология. – Вып. 4. – 1971. – С. 112–117.

Данюшевская А.И., Войцеховская А.Г., Копылова Т.Н., Иванов В.Л. Геохимия органического вещества пермских отложений Оленекского поднятия // Сборник статей по геохимии осадочных пород. – Л.: Недра, 1969. – С. 157–182. (Тр. НИИГА. – Т. 161).

Данюшевская А.И., Копылова Т.Н., Яшин Д.С., Арсеньева Г.П. Геохимия органического вещества верхнепротерозойских и кембрийских отложений северо-востока Сибирской платформы // Там же. – С. 68–156.

Дегенс Э.Т. Биогеохимия устойчивых изотопов углерода. В кн.: «Органическая геохимия». Л.: Недра, 1974. – С. 207–228.

Демюкидов К.К., Первунинский В.А. Геологическое строение и перспективы нефтеносности Пур-Оленекского района. – Л.: Гостоптехиздат, 1952. – 59 с. (Тр. НИИГА – Т. 46).

Деру Дж., Пауэл Т.Дж., Тиссо Б., Мак-Кроссан Р. Дж. Генезис и миграция нефти в Западно-Канадском осадочном бассейне, провинция Альберта. – М.: Недра, 1980. – 164 с.

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

Емельянцева Т.М., Крайцова А.И., Пук П.С. Геология и перспективы нефтегазоносности низовьев р. Лены. – Л.: Гостоптехиздат, 1960. – 144 с. (Тр. НИИГА. – Т. 108).

Емельянцева Т.М., Люткевич Е.М. О нахождении битуминозных песчаников перми на Булкурской антиклинали в низовьях р. Лены и их значение. – Л.: Гостоптехиздат, 1959. – С. 24–27. (Тр. НИИГА. – Т. 102, вып. 10).

Зуева И.Н., Уткина Н.А., Каширцев В.А., Григорьева Т.А. Геохимия порфиринов и микроэлементов органического вещества и нафтидов Западной Якутии. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1992. – 100 с.

Иванов В.В., Клубов В.А. Нафтиды и наптоиды северо-востока СССР. – М.: Наука, 1979. – 146 с.

Иванов В.Л. Оленекское месторождение битумов. – Л.: Недра, 1979. – 104 с. (Тр. НИИГА. – Т.182).

Изосимова А.Н., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Уткина Н.А. Генетическая типизация нефтей Западной Якутии // Изв. АН СССР. Серия геол., 1981. – № 7. – С. 134–144.

Изосимова А.Н., Чалая О.Н., Андреев И.Н. Характер изменения индивидуального углеводородного состава бензиновых фракций нефтей и конденсатов под влиянием вторичных процессов. // Геология и геофизика. – 1989. – № 1. – С. 71–80.

Изосимова А.Н., Чалая О.Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. – Новосибирск: Наука, 1989. – 127 с.

История нефтегазообразования и нефтегазонакопления на востоке Сибирской платформы / Под ред. Н.В.Черского. – М.: Наука, 1986. – 166 с.

Кабаньков В.Я. О возрасте битумов Оленекского поднятия. – Л.: Гостоптехиздат, 1954. – С. 123–138. (Тр. НИИГА. – Т. 78).

Калинко М.К. История геологического развития и перспективы нефтегазоносности Хатангской впадины. – Л.: Гостоптехиздат, 1959. – 358 с. (Тр. НИИГА. – Т. 104).

Кальвин М. Химическая эволюция. – М.: Мир, 1971. – 238 с.

Каширцев В.А. Особенности молекулярного состава природных битумов Сибирской платформы // Геология и геофизика. – 1984. – № 9. – С. 78–87.

Каширцев В.А. Реликтовые углеводороды в природных битумах северо-востока Сибирской платформы // БНТИ. – февраль 1983. – С. 14–17. – Якутск: ЯФ СО АН СССР.

Каширцев В.А. Природные битумы северо-востока Сибирской платформы. – Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1988. – 126 с. 104 с.

Каширцев В.А., Филл Р. П., Аллен Дж., Гальвец-Синибальди А., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Андреев И.Н. Биодеградация биомаркеров в природных битумах Оленекского поднятия // Геология и геофизика. – 1993. – Т. 34, № 6. – С. 44–56.

Каширцев В.А., Филл Р. П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Трущелева Г.С. Генетические семейства нафтидов востока Сибирской платформы // Отечественная геология. – 1997. – № 8. – С. 28–30.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филл Р. П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Меметова Н.П. Биомаркеры в нефтях восточных районов Сибирской платформы как индикаторы условий формирования нефтепроизводивших отложений // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40, № 11. – С. 1700–1710.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филл Р. П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П. Биодеградация насыщенных циклических хемофосфилов // Там же. – 2001. – Т. 42, № 11–12. – С. 1792–1800.

Каюкова Г.П., Пустильникова С.Д., Абрютин Н.Н. и др. Структурноизмененные углеводороды типа гопана // Нефтехимия. – 1981. – Т. XX1, № 6. – С. 803–811.

Кембрий Сибирской платформы / В.Е.Савицкий, А.Е.Конторович, В.М.Евтушенко и др. – М.: Недра, 1972. – 198 с.

Клубов Б.А. Природные битумы Севера. – М.: Наука, 1983. – 208 с.

Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И. и др. История залежей нефти и газа в верхнекембрийских и нижне-среднепалеозойских отложениях Сибирской платформы // Геология и нефтегазоносность Восточной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1978. – С. 61–97.

Конторович А.Э., Мельников Н.В., Старосельцев В.С. Нефтегазоносные провинции и области Сибирской платформы // Геология и нефтегазоносность Сибирской платформы. – Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1975. – С. 4–21.

Конторович А.Э., Стасова О.Ф. О генезисе некоторых нефтей Сибирской платформы // Геология нефтегазоносных районов Сибири. – Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1964. – Т. 2. – С. 11–17.

Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А. Главные зоны нефтегазонакопления в Лено-Тунгусской провинции // Развитие учения академика И.М.Губкина в нефтяной геологии Сибири. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 22–42.

Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж. М. и др. Углеводороды – биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) // Геология и геофизика. – 1991. – № 10. – С. 3–33.

Конторович А.А., Каширцев В.А., Филл Р. П. Биогопаны в отложениях докембрия северо-востока Сибирской платформы // ДАН РАН. – 1995. – Т. 345, № 1. – С. 106–110

Конторович А.Э., Ларичев А.И., Таквелл К. и др. Древнейшая нефть Австралии // Геология и геофизика. – 1996. – Т. 37, № 8. – С. 100–115.

Копылова Т.Н. О химическом составе битумов пермских и кембрийских отложений Оленекского поднятия // Сборник статей по геологии и нефтегазоносности Арктики. – Л.: Гостоптехиздат, 1962. – С. 103–109.

Лебедев В.С., Крылова Т.А., Блохина Г.Г., Лебедев Вал.С. Изотопная характеристика нефтей и газов отложений венда и кембрия Сибирской платформы / VI Всесоюзный семинар «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках»: Тез. докл. – М.: МГУ, 1979. – С. 190–191.

Лено-Вилюйская нефтегазоносная провинция. – М.: Наука, 1969. – 278 с.

Макушина В.М., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Новые реликтовые алканы нефтей // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 6. – С. 847–854.

Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 1999. – 568 с.

Меметова Н.П., Каширцев В.А. Природный пиролиз органического вещества куонамской горючесланцевой формации. / Материалы 4-ой Международной конференции по химии нефти. Томск. ИХН СО РАН, 2000, С. 204–208.

Непско-Ботубинская антеклизы – новая перспективная область добычи нефти и газа на Востоке СССР / Под ред. А.Э.Конторовича, В.С.Суркова, А.А.Трофимука. – Новосибирск: Наука, 1986. – 245 с.

- Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парнарова Г.М. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. – М.: Наука, 1986. – 247 с.
- Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. – Л.: Недра, 1982. – 207 с.
- Нефти и конденсаты Западной Якутии (рекомендации) / Под ред. Е.И.Бодунова, В.А.Каширцева. – Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1981. – 88 с.
- Норенкова И.К., Архангельская Р. А., Гольдберг И.С. и др. Роль биогенного фактора в формировании пермских битумов Татарии // Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов. – Л.: Недра, 1979. – С. 116–134.
- Переладов В.С. Литология и условия накопления отложений куонамского комплекса (нижний-средний кембрий) востока Сибирской платформы: Автореф. дис... канд. геол. минер. наук. – Новосибирск, 1988. – 16 с.
- Перспективы нефтегазоносности Восточно-Сибирской платформы / Под ред. В.Г.Васильева. – М.: Недра, 1968. – 330 с.
- Петров Ал.А., Пустильникова С.Д., Абрютин Н.Н., Каргамонова Г.Р. Нефтяные стераны и тритерпаны // Нефтехимия. – 1976. – Т. 16. – С. 411–427.
- Петров Ал.А. Химия нафтенов. – М.: Наука, 1971. – 388 с.
- Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
- Петров Ал.А., Воробьева Н.С., Земскова З.К. Особенности состава и строения реликтовых углеводородов в нефтях протерозойского возраста Сивинского месторождения // Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия. – М.: Наука, 1981. – С. 227–244.
- Полякова И.Д., Стасова О.Ф. Геохимия нафтидов северо-востока Сибирской платформы в связи с условиями формирования и разрушения // Геохимические и гидрогеологические предпосылки поисков нефти и газа в Сибири. – Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1983. – С. 70–82.
- Попов С.Н. Химия нефти и газа. – Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1960. – 378 с.
- Сафронов А.Ф. Историко-генетический анализ процессов нефтегазообразования (на примере востока Сибирской платформы). – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1992. – 148 с.
- Сафронов А.Ф. Применение трехмерного подхода к изучению строения продуктивных горизонтов месторождений нефти и газа Якутии // Наука и образование. – 1998. – № 2. – С. 64–68.
- Серебренникова О.В., Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 88 с.
- Соколов Б.А., Израшев Л.М., Горбачев В.И. Нефтеносные песчаники севера Вилюйской синеклизы // Нефтегазовая геология и геофизика. – 1979. – № 5. – С. 6–8.
- Структура и эволюция земной коры Якутии. / Гусев Г.С., Петров А.Ф., Фрадкин Г.С. и др. М.: Наука, 1985. – 248 с.
- Томшин М.Д., Панков В.Ю. Расплавленные включения в протокристаллах плагиоклаза траппов Сибирской платформы и их петрогенетическое значе-

- ние // Минералогия и геохимия кимберлитовых и трапповых пород. – Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1979. – С. 100–106.
- Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия) / Отв. ред.: Л.М.Парфенов, М.И.Кузьмин. – М.: МАИК «Наука», 2001. – 571 с.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
- Уриссон Г., Альбрехт П., Ромер М. Микробное происхождение горючих ископаемых // В мире науки. – 1984. – № 10. – С. 18–26.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основы генетической классификации битумов. – Л.: Недра, 1964. – 266 с. (Тр. ВНИГРИ. – Вып. 230).
- Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 703 с.
- Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П.Каюкова, Г.В.Романов, Р. Х.Муслимов и др. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
- Ходжсон Г.В., Бейкер В.Л., Пик И. Геохимия порфиринов // Основные аспекты геохимии нефти. – М.: Наука, 1970. – С. 172–243.
- Шабалин В.П., Матвеев В.Д. Геохимическая характеристика природных газов продуктивных отложений Лено-Вилюйской провинции // Лено-Вилюйская нефтегазоносная провинция. – М.: Наука, 1969. – 278 с.
- Abrams M.A., Apanel A.M., Timoshenko O.M. and Kosenkova N.N. Oil families and their potential sources in the Northeastern Timan Pechora Basin, Russia // Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1999. Vol. 83. P. 553–577.
- Alberdi M., Moldowan J.M., Peters K.E., Dahl J.E. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela // Organic Geochemistry. 2001. Vol. 32. P.181–191.
- Anders D.E., Robinson W.E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1971. Vol. 35. P.661–678.
- Aquino Neto F.R., Trendel J.M., Restle A., Connan J., Albrecht P.A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: Advances in Organic Geochemistry (edit by Bjoroy): G.Willy and sons lim., 1983. P. 659–667.
- Bailey N.J.L., Krouse H.R. Evans C.R., and Rogers M.A. Alteration of crude oil by waters and bacteria—evidence from geochemical and isotopic studies // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1973. Vol. 57. P. 1276–1290.
- Bishop A.N., Abbott G.D. The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1993. Vol. 57. P. 3661–3668.
- Bjoroy M., Hall K., Virgan J.O. An organic geochemical study of Mesozoic shales from Andoya, North Norway. In: Duglas A.G., Maxwell J.R. (Eds.), Advances in organic geochemistry 1979, Pergamon Press, Oxford, 1980. P. 77–91.
- Bost F.D., Frontera-Suau R., McDonald T.J., Peters K.E., Morris P.J. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils // Organic Geochemistry. 2001. Vol. 32. P. 105–114.

Brassel S.C., Eglinton G. and Mo F.J. Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale // *Organic Geochemistry*. 1986. Vol. 10. P. 927–941.

Chicarelly M.I., Aquino Neto F.R., Albrecht P.A. Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane series in immature Brazilian shales // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1988. Vol. 52. P. 1955–1959.

Clark J.P. and Philp R.P. Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta // *Canadian Petroleum Geologist Bulletin*. 1989. Vol. 37. P. 401–416.

Connan J., Restle a., Albrecht P. Biodegradation of crude oil in Aquitaine basin. // *Phys. and Chem. Earth*, 1979, Num. 12, p.1–17.

Demaison G.T. Tar sands and supergiant oil fields // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1977. Vol. 61. P. 1950–1961.

Dzou L.I., Holba A.G., Ramon J.C., Moldowan J.M., Zinniker D. Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia // *Organic Geochemistry*. 1999. Vol. 30, P. 515–534.

Eglinton G., Scott P. M., Besky T., Burlingame A. L., and Calvin M. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment // *Science*. 1964. Vol. 145. P. 263–264.

Eglinton G., and Calvin M. Chemical fossils // *Scientific American*. 1967. Vol. 261. P. 32–43.

Ekweozor C.M., Okogun J.I., Ekong D.E.U. and Maxwell J.M. Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria) // *Chemical Geology*. 1979. Vol. 27. P. 29–37.

Ekweozor C.M. and Strausz O.P. Tricyclic terpanes in Athabasca oil sands: their geochemistry. in: *Advances in Organic Geochemistry* (edit by Bjoroy): J.Willy and sons lim., 1983. P. 746–766.

Farrimond P., Bevan J.C., Bishop A.N. Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion // *Organic Geochemistry*. 1999. Vol. 30. P. 1011–1019.

Frobisher M. *Fundamentals of Microbiology*. W.B.Saunders company. London, 1962. 678 p.

Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell, S. C., Eglinton, G. and Jigano J. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China // *Organic Geochemistry*. 1986. Vol. 10. P. 119–126.

Gallegos E.G. Identification of new steranes, terpanes and branched paraffines in Green River Shale by combined capillary gas chromatography and mass spectrometry // *Anal. Chem*. 1971. Vol. 43. P. 1151–1160.

Gelpi E., Schneider H., Mann J., and Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae // *Photochemistry*. 1970. Vol. 9. P. 603–612.

Goodwin N.S., Park P.J.D., and Rawlinnson T. Crude oil biodegradation . in: *Advances in Organic Geochemistry* (edit by Bjoroy): J.Willy and sons lim. 1983. P. 650–658.

Goodwin N.S., Mann A.L. and Patience R.L. Structure and significance of C₃₀ 4-methylsteranes in lacustrine shales and oils // *Organic Geochemistry* 1988. Vol. 12. P. 495–506.

de Grande S.M.B., Aquino Neto F.R., Mello M.R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum // *Organic Geochemistry*. 1993. Vol. 20. P. 1039–1047.

Grantham P. J., Posthuma J. and DeGroot K. Variation and significance of the C₂₇ and C₂₈ triterpane content of a North Sea core and various North Sea crude oils. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*. (A. G. Douglas and J. R. Maxwell, eds.), Pergamon Press. New York. 1980. P. 29–38.

Granwell P. Branched-chain and cyclopropanoid acids in recent sediments // *Chem. Geol*. 1973. Vol. 11. P. 307–313.

Grotzinger J.P., Bowring S.A., Saylor B.Z., Kaufman A.J. New biostratigraphic and geochronologic constraints on early animal evolution // *Science*. 1995. Vol. 270. P. 598–604.

Jobson A.M., Cook F.D. and Westlake D.W.S. Interaction of aerobic and anaerobic bacteria in petroleum biodegradation // *Chemical Geology*. 1979. Vol. 24. P. 355–365.

Kvenvolden K.A., Squires R.M. Carbon isotopic composition of crude oil Ellenburger Group (Lower Ordovician) Permian basin, West Texas and Eastern New Mexico // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull*. 1967. Vol. 5.

Mackenzie A.S., Quirke J.M.E. and Maxwell J.R. Molecular parameters of maturation in the Toarian shales, Paris Basin France II Evolution of meteloporphyryns, in: A.G. Gouglas and J.R.Maxwell (Editors), *Advances in Organic Geochemistry*: Pergamon, Oxford. 1979. P. 239–248.

Mackenzie A.S., Patience R., Maxwell J.R. Molecular parameters of maturation in the Toarian shales, Paris Basin France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and terpanes // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980. Vol. 44. P. 1709–1721.

Moldowan J. M., Seifert W. K., Arnold E., Clardy J. Structure proof and significance of stereoisomeric 28, 30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1984. Vol. 48. P. 1651–1661.

Moldowan J. M., Seifert W. K. and Gallegos E. J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull*. 1985. Vol. 69. P. 1255–1268.

Nytoft H.P., Bojesen-Koefoed J.A., Christiansen F.G. C₂₆ and C₂₈-C₃₄ 28-norhopanes in sediments and petroleum // *Organic Geochemistry*. 2000. Vol. 31. P. 25–39.

Pelechaty S.M., Grotzinger J.P., Kashirtsev V.A. and Zhernovsky V.P. Chemostratigraphic constraints on Vendian-Cambrian basin dynamics, Notheast Siberian Craton // *The Journal of Geology*. 1996. Vol. 104. P. 543–563.

Peters K.E., Kontorovich A.E., Moldovan J.M. et al. Geochemistry of selected oils and rocks from the Central Portion of the West Siberian Basin, Russia // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull*. 1993. Vol. 77. P. 863–887.

Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993. 363 p.

Peters K.E. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations // Organic Geochemistry. 2000. Vol. 31. P. 497–507.

Peters K.E. and Fowler M.G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management // Organic Geochemistry. 2002. Vol. 33. P. 5–36.

Philp R.P., Jones P.J., Lin L.H., Michael G.E., Lewis C.A. An organic geochemical study of oils, source rocks, and tar sands in the Ardmore and Anabarko basins // Circ., Okla. Geol. Surv. 1989. № 90. P. 65–76.

Philp R.P. Correlation of crude oils from the San Jorges Basin, Argentina // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1983. Vol. 47. P. 267–275.

Philp R.P. and Gilbert T.D. Biomarker distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material. In: Advances in Organic Geochemistry 1985. (edit. D. Leythaeuser and J. Rullkötter). Pergamon Press. 1986. P. 73–84.

Philp R.P. and Jung-Nan Oung. Biomarkers // Anal. Chem, 1988. Vol. 60. P. 887–896.

Reed W.E. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977. Vol. 41. P. 237–247.

Requejo A.G., Halpern H.I. An unusual hopane biodegradation sequence in tar sands from the Pt Arena (Monterey) Formation / Nature. 1989. 343, № 6258. P. 670–672.

Riva A., Salvatori T., Cavaliere R., Ricchiuto T., Novelli L. Origin of oils in Po Basin, Northern Italy // Organic Geochemistry. 1986. Vol. 10. P. 391–400.

Riva A., Caccialanza P.G. and Quagliarioli F. Recognition of 18 β (H)-oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter // Organic Geochemistry. 1988. Vol. 13. P. 671–675.

Rubinstein I., Sieskind O. and Albrecht P. Rearranged sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation // Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I, 1975. P. 1833–1836.

Rubinstein J., Strausz O.P., Spyckerelle C. et al. The origin of the oil sands and bitumens of Alberta: A chemical and a microbiological simulation study // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977. Vol. 41. P. 1341–1353.

Rullkötter J. and Wendish D. Microbial alteration of 17 α (H) hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. P. 1545–1554.

Ryback G. Chromatography of saturated steroid hydrocarbons (steranes) on alumina // J. Chromatography. 1976. Vol. 256. P. 207–210.

Seifert W.K., Moldowan J.M., Smith G.W., Whitehead E.V. First proof of structure of a C28-pentacyclic triterpane in petroleum // Nature. 1978. Vol. 271. P. 436–437.

Seifert W.K. and Moldowan J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1979. Vol. 43. P. 111–126.

Sinninghe Damste J. S., Rijksstra I. C., de Leeuw J. W., and Schenck P. A. Origin of organic sulfur compounds and sulfur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils // Organic Geochemistry. 1988. Vol. 13, P. 593–606.

Summons R.E. and Walter M.R. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments // American Journal of Science. 1990. Vol. 290-A. P. 212–244.

Ten Haven H.L., DeLeeuw J.W., Peakman T.M. and Maxwell J.R. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1986. Vol. 50. P. 853–855.

Volkman J.K., Alexander R., Kagi R.J., Woodhouse G.W. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1983. Vol. 47. P. 785–794.

Volkman J.K., Banks M.R., Denwer K. and Aquino Neto F.R. Biomarker composition and depositional setting Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia. 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18–22, 1989, Abstract № 168.

Waseda A. and Nishita H. Geochemical characteristics of terrigenous- and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. // Organic Geochemistry. 1998. Vol. 28. P. 27–41.

Wolff G.A., Lamb N.A. and Maxwell J.R. The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons 1,4-methyl sterenes // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1986. Vol. 50. P. 335–342.

Zumberge J.E. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistical approach // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1987. Vol. 51. P. 1625–1637.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
<i>Глава 1. Месторождения нефти, газа и природных битумов. Сингенетично-битуминозные породы на востоке Сибирской платформы (Краткий геологический очерк).....</i>	<i>5</i>
1.1. Нефтяные и газовые месторождения.....	6
1.2. Природные битумы востока Сибирской платформы.	17
1.3. Сингенетично-битуминозные формации.....	30
<i>Глава 2. Объекты и методы исследований.....</i>	<i>39</i>
2.1. Биомаркеры в органической геохимии нефтидов.....	39
2.2. Методы исследований.....	55
<i>Глава 3. Органическая геохимия нефтей, газовых конденсатов и природных газов востока Сибирской платформы.....</i>	<i>60</i>
3.1. Нефти венд-кембрийских отложений.....	60
3.2. Нефти верхнепалеозойско-мезозойских отложений..	72
3.3. Газовые конденсаты востока Сибирской платформы	80
3.4. Природные газы востока Сибирской платформы.....	87
<i>Глава 4. Органическая геохимия природных битумов востока Сибирской платформы</i>	<i>93</i>
4.1. Битумы Оленекского поднятия	93
4.2. Битумы Мунского поднятия	103
4.3. Биодegradация насыщенных биомаркеров в нефтях и природных битумах.....	107
<i>Глава 5. Органическая геохимия сингенетично-битуминозных формаций востока Сибирской платформы.....</i>	<i>120</i>
<i>Глава 6. Генетические семейства нефтидов востока Сибирской платформы.....</i>	<i>133</i>
Заключение.....	142
Литература.....	148

Научное издание

В.А.Каширцев

Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы

Редактор Н.И.Дегтярева
Верстка А.А.Строевой

Изд. лицензия № 000061

Формат 60x90 1/16. Бум. писчая. Печать офсетная.
Усл. п.л. 10,23. Тираж 300 экз. Заказ № 182

Лицензия серии ПД № 00840 от 10.11.2000 г.
Якутский филиал Издательства СО РАН
677891, г. Якутск, ул. Петровского, 2, тел./факс (411-2) 26-24-96
Т-mail: Kuznetsov@psb.ysn.ru