

Геохимическая характеристика нафтидов венд-нижнекембрийских карбонатных отложений центральной части Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области

Э.А. Вторушина¹, М.Г. Кульков^{2*}, Г.Т. Салахидинова^{2,3}, Р.И. Бутырин^{2,3}, А.Э. Алиев²,
В.В. Марков¹, К.С. Савичев⁴

¹ООО «Тюменский нефтяной научный центр», Тюмень, Россия

²Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана, Ханты-Мансийск, Россия

³Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

⁴ООО «АнгараНефть», Иркутск, Россия

В работе обсуждаются особенности группового, молекулярного и элементного составов битумов и нефтей усольской и тэтэрской свит трех месторождений центральной части Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области. Исследованы нефти (легкая и тяжелая) и битумы (асфальтиты и кериты). Помимо стандартного исследования свободных хлороформенных битумоидов ХБ «А», выделены и проанализированы на молекулярном уровне связанные битумоиды ХБ «С», а также продукты «мягкого» термоллиза асфальтенов нефти. Масс-хроматограммы полного ионного тока насыщенных фракций всех изученных образцов нафтидов (за исключением термолизата асфальтенов нефти) характеризуются явным преобладанием пиков n-алканов, изоалканы, в том числе изопреноидные, – в подчиненном количестве. Во всех образцах изученной выборки нафтидов ряд алкановых и терпановых фациально-генетических молекулярных параметров указывает на единство типа исходных биопродуцентов и восстановительные условия раннего диагенеза нефтематеринских пород, однако в составе некоторых образцов зарегистрировано не типичное для древних нафтидов изученного района повышенное содержание холестанов и перегруппированных стеранов. В составе изученных образцов выявлены специфические углеводороды – 25-норгопаны C27–C32(C34), адамантаны C10–C14, диалкилзамещенные алканы (предположительно нечетные C21–C31) и нормальные α-олефины C14–C29 (в термоллизате асфальтенов нефти). Данные по молекулярным параметрам обработаны методом главных компонент, показавшим дифференциацию нафтидов по приуроченности к месторождениям, а также к их типу, предположительно обусловленную более интенсивным воздействием термических и миграционных факторов на Южно-Даниловском и Даниловском месторождениях. В целом, по комплексу выполненных исследований предполагается формирование современного состава изученных нафтидов в том числе за счет повторной подпитки залежей новыми порциями углеводородных газов или метановых нефтей. Для выявления источников генерации нафтидов района исследований планируются дополнительные исследования вероятных материнских пород.

Ключевые слова: нефти, битумы, битумоиды, термоллиз асфальтенов, биомаркеры, биодегградация, миграция, венд, кембрий, Непско-Ботуобинская нефтегазоносная область

Для цитирования: Вторушина Э.А., Кульков М.Г., Салахидинова Г.Т., Бутырин Р.И., Алиев А.Э., Марков В.В., Савичев К.С. (2025). Геохимическая характеристика нафтидов венд-нижнекембрийских карбонатных отложений центральной части Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области. *Георесурсы*, 27(4), с. 143–162. <https://doi.org/10.18599/grs.2025.4.20>

Введение

Восточная Сибирь обладает значительным ресурсным потенциалом на территории России (Пономаренко, 2020). Залежи углеводородов (УВ) открыты в рифейском, вендском (терригенном) и верхневендско-нижнекембрийском

(карбонатном) нефтегазоносных комплексах. Крупные запасы нефти находятся в рифейских залежах Байкитской нефтегазоносной области (НГО), вендских и верхневендско-нижнекембрийских отложениях Непско-Ботуобинской НГО, практически во всех подсолевых продуктивных

* Ответственный автор: Михаил Григорьевич Кульков
e-mail: mgk83@bk.ru

© 2025 Коллектив авторов

Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

горизонтах осадочного чехла (Шемин, 2007). Большая часть месторождений с крупными и уникальными залежами нефти и газа приурочена к Непско-Ботубинской НГО (Мельников и др., 2014).

Формирование нефтегазоносности этой территории происходило многостадийно в течение длительного периода времени, поскольку в продуктивных резервуарах обнаружен широкий спектр углеводородных соединений: наряду с жидкими и газообразными встречаются и более тяжелые разновидности нефтидов (мальты, асфальты, асфальтиты, кериты, антракосолиты) (Анциферов и др., 1986). При этом некоторые вопросы как генезиса и эволюции таких нефтидов, так и оценки перспективности их разработки все еще остаются нерешенными.

В рамках настоящей работы, помимо сравнительного изучения состава нефтей и традиционно исследуемого хлороформенного битумоида (ХБ «А»), «свободно» извлекаемого из измельченной породы без разрушения минеральной матрицы и характеризующего суммарный состав нефтидов разных (в т.ч. поздних) этапов генерации и заполнения порового пространства, внимание привлечено и к детальному исследованию состава «связанного» битумоида (ХБ «С»), входящего в кристаллическую решетку карбонатных минералов, который может отражать УВ состав нефтидов на ранних стадиях формирования залежей. Такой «связанный» битумоид становится доступным для экстракции после предварительной деминерализации породы, из которой ранее уже был извлечен ХБ «А».

Дополнительную информацию, позволяющую оценить состав первичной нефти и процессы, происходившие в нефтяной залежи, несет исследование состава окклюдированных и адсорбированных УВ, высвобождаемых при «мягком» термоллизе нефтяных асфальтенов (Гордадзе и др., 2013; Бурдельная и др., 2023; Snowdon et al., 2016).

Таким образом, для нефтидов исследуемого района актуальным видится, наряду с их типизацией, проведение детального сравнительного анализа состава нефтей, «свободных» и «связанных» битумоидов пород-коллекторов, а также продуктов термоллиза нефтяных асфальтенов на молекулярном уровне. В этой связи, целью настоящей работы является уточнение особенностей современного геохимического облика нефтидов исследуемого района, которые связаны с воздействием вторичных природных факторов на ранних и последующих этапах формирования залежей, что представляет интерес не только в фундаментальном аспекте восстановления геологической истории залежей, но и в практическом плане для обеспечения наиболее рациональной их разработки (пространственная приуроченность разнотипных нефтидов, оценка перспектив применения методов увеличения нефтеотдачи, гидродинамическая взаимосвязь внутрипластовых систем).

Материалы и методы

Объектами настоящего исследования послужили образцы пород (6 шт.) и нефтей (2 шт.) из венд-нижнекембрийских карбонатных отложений трех пластов в пределах трех месторождений центральной части Непско-Ботубинской НГО (рис. 1). При этом на Преображенском месторождении (далее м/р) образцы «н-1», «обр. 4» и «обр. 3» взяты из одной скважины, а образец «обр. b2» – из отдельной. На Южно-Даниловском м/р все

образцы взяты из одной скважины. Обзорная схема района отбора образцов, а также их перечень и характеристика приведены на рис. 1 и в табл. 1.

В работе была применена поэтапная схема аналитических исследований, представленная на рис. 2.

Образцы пород гомогенизировали до размера частиц < 0.5 мм. Каждый образец делили на три части, одна из которых направлялась на пиролиз, вторая – на обработку кислотами, третья – на экстракцию битумоида ХБ «А». После экстракции твердый остаток породы подвергался пиролизу для определения количества карбоидов, жидкий экстракт – хромато-масс-спектрометрическому анализу (ХМС).

Органический остаток породы далее делили на три части – для пиролитического и элементного анализа, а также экстракции для определения доли растворимой (суммарный битумоид ХБ «А» + ХБ «С») и нерастворимой (карбоиды) составляющих.

Пиролитический анализ образцов проводили на анализаторе Rock-Eval 6 Standard (Vinci technologies, Франция) по специальной температурной программе (табл. 2). Основной вклад в состав битума вносят смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) и карбоиды, детектируемые на стадиях пиролиза и окисления по пикам ARC и S4. В сумме дают параметр, называемый NSO.

Элементный CHSNO-анализ образцов проводили на анализаторе FlashSmart (Thermo Fisher Scientific, Германия), оснащенном двумя реакторами (окислительным, с возможностью одновременного анализа C, H, S, N и пиролитическим – для анализа O), двумя адсорбционными хроматографическими колонками и детектором по теплопроводности.

Экстракция битумоида ХБ «А» из исходной породы и битумоида ХБ «С» из остатка породы после извлечения ХБ «А» и деминерализации проводилась методом ускоренной экстракции с использованием автоматического аппарата ASE 350 Dionex (Thermo Scientific, США) при следующих условиях: экстрагент – хлороформ; объем экстракционной ячейки 22 мл; температура нагрева ячейки – 100°C; давление в ячейке – 100 атм.; 12 циклов статической экстракции по 20 мин с последовательным сбором порций экстракта в общую вialу.

Асфальтены из нефти выделяли сольвентным способом, описанным в пункте 4.4 ГОСТ 11851-2018 (метод А)¹, с использованием н-пентана в качестве осадителя. Выделенные асфальтены доочищали экстракцией н-пентаном до отсутствия окрашивания раствора. Для отгона растворителей использовали ротаторный вакуумный упариватель (Heidolph, Германия).

Разделение мальтенов из нефти и битумоидов ХБ «А» на 4 группы соединений выполняли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном силикагеле (фракция 63–200 мкм, производитель Merk). Концентрат раствора мальтенов переносили в колонку на предварительно смоченный н-гексаном силикагель и последовательно элюировали группы насыщенных УВ и ароматических соединений смесью петролейный эфир/бензол (85/15% об.), далее группы бензольных смол – чистым бензолом и спиртобензольных смол – смесью изопропанол/бензол (50/50% об.).

¹ГОСТ 11851-2018 Нефть. Методы определения парафинов

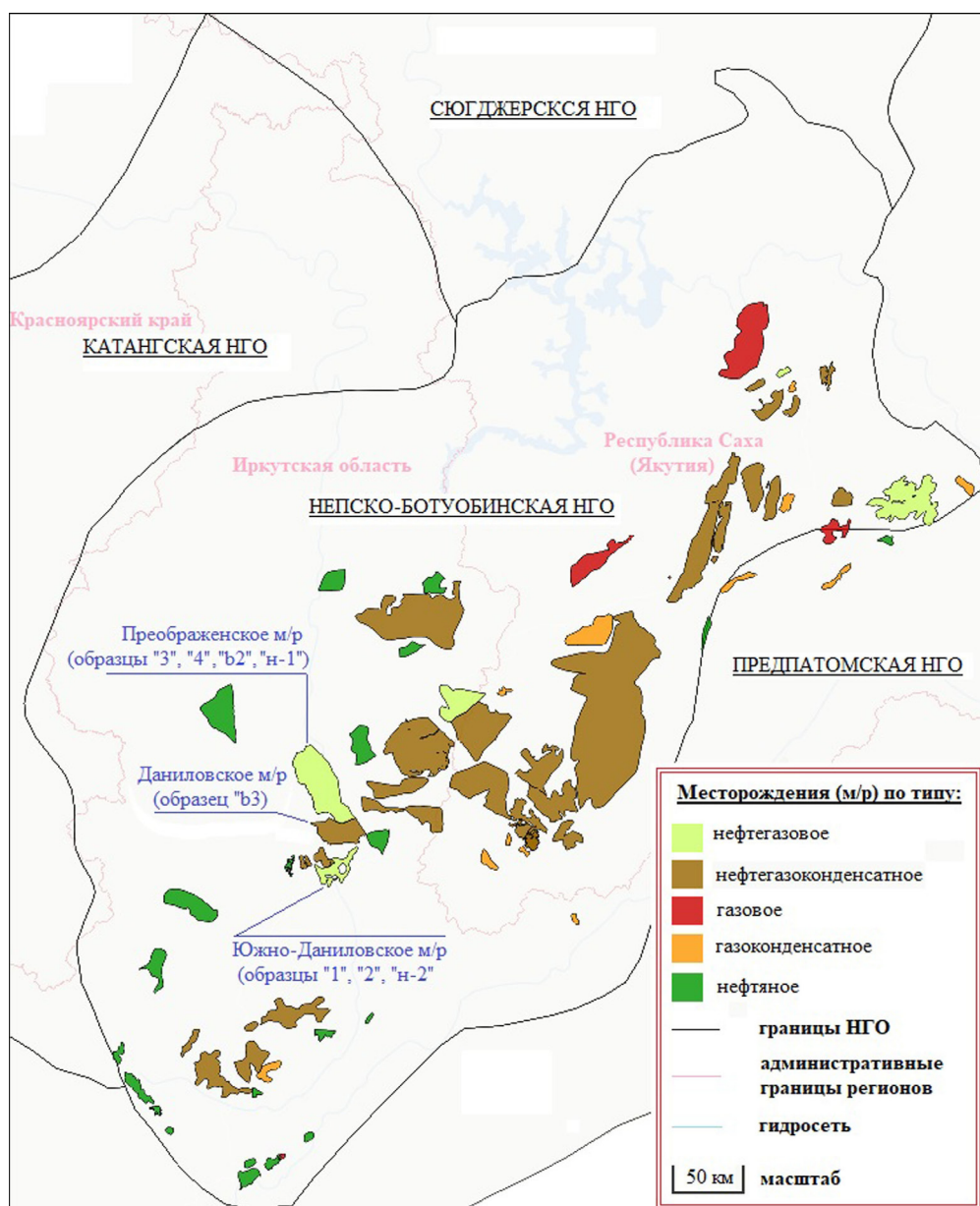


Рис. 1. Обзорная схема района исследований (с использованием картографических материалов онлайн платформы MyGeoMap.ru)

Шифр образца	Тип образца	Месторождение	Пласт
н-1	нефть ($\rho = 0.884 \text{ г/см}^3$)	Преображенское	Б1 Осинский горизонт, Усольская свита
обр. 4	битумсодержащая порода (Сорг = 1.66%; мин. состав, % отн.: доломит – 95.3; ангидрит – 2.3; кальцит – 1.6; галит – 0.8)		
обр. 3	битумсодержащая порода (Сорг = 2.45%; мин. состав, % отн.: доломит – 98.4; ангидрит – 1.1; галит – 0.5)		
обр. 2	битумсодержащая порода (Сорг = 4.15%; мин. состав, % отн.: доломит – 92.5; галит – 6.9; кварц – 0.6)	Южно-Даниловское	Б3-4 I Усть-кутский горизонт, Тэтэрская свита
обр. 1	битумсодержащая порода (Сорг = 1.85%; мин. состав, % отн.: доломит – 99.7; кварц – 0.3)		
н-2	нефть ($\rho = 0.846 \text{ г/см}^3$)		
обр. б2	битумсодержащая порода (Сорг = 14.15%; мин. состав, % отн.: доломит – 93.3; кальцит – 6.7)	Преображенское	Б5 II Усть-кутский горизонт, Тэтэрская свита
обр. б3	битумсодержащая порода (Сорг = 38.6%; мин. состав, % отн.: доломит – 97; кварц – 2; ангидрит – 1)	Даниловское	

Табл. 1. Перечень и характеристика исследованных образцов

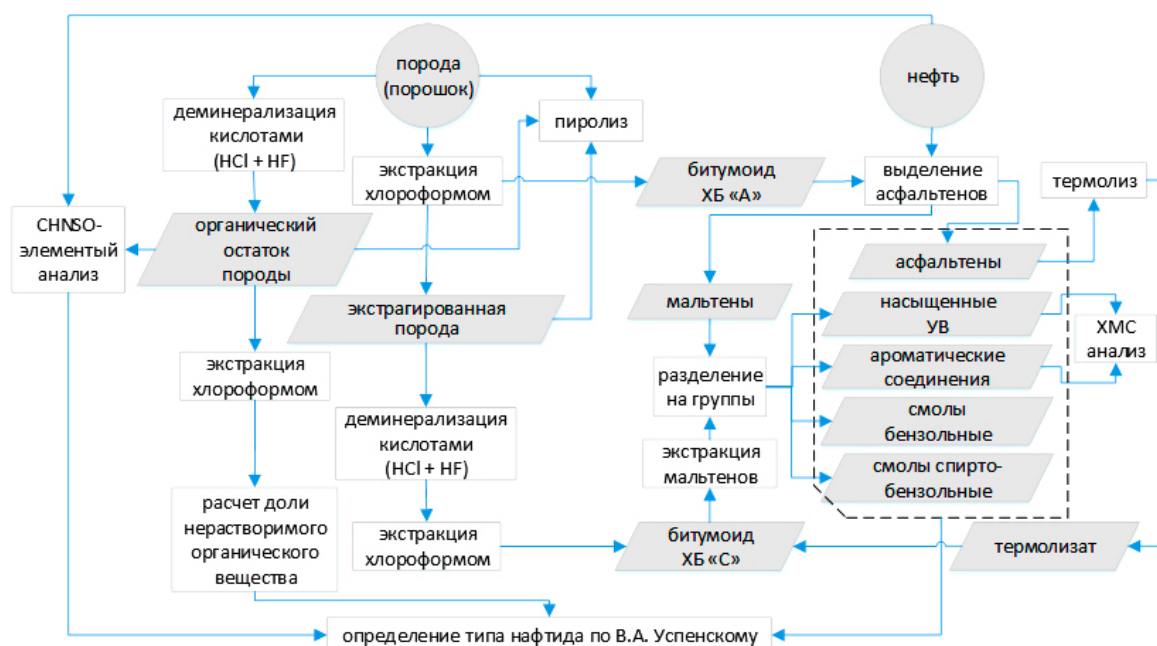


Рис. 2. Схема лабораторных исследований образцов пород и нефти

Параметр	Oil1	Oil2	Oil3	ARC**	S4CO, S4CO2	NSO
Темп. режим	нагрев до 90°C	нагрев до 180°C	нагрев до 350°C	нагрев до 650°C	нагрев до 650°C	Расчетный параметр**
Состав фракции	легкая нефть		тяжелая нефть	смолы и асфальтены	кокс	Суммарное содержание САВ

Табл. 2. Температурная программа и параметры, определяемые в методе PAM-RE (Petroleum Assessment Method for Rock-Eval).
Примечание: Oil1, Oil2, Oil3, ARC, S4CO, S4CO2 – параметры соответствующих ступеней нагрева (пики на пирограммах); *ARC – asphaltene resin compounds; **NSO=ARC+(S4CO×12/28×0.1+S4CO2×12/44×0.1)/0.09

Границы разделяющихся групп определяли под УФ-светом (светофильтр на длину волны 365 нм). После полного выпаривания элюентов из выделенных групп производили расчет их содержания на мальтены.

Результаты использовали для расчета группового состава на нафтид (для твердых нафтидов с учетом доли карбоидов). Из мальтенов битумоидов ХБ «С», аналогично вышеописанному способу, выделяли только группы насыщенных УВ и ароматических соединений.

Для образца нефти «н-1» дополнительно был проведен эксперимент по «ягмому» термолизу. Использовали специально подготовленную лабораторную установку проточного типа, позволяющую нагреть образец и поддерживать определенное время заданную температуру в камере, куда помещалась кварцевая трубочка с образцом асфальтенов, с постоянным отводом термодесорбируемых компонентов от основной массы образца заданным потоком инертного газа. Условия эксперимента: заданная температура – 350 °С, время нагрева от комнатной температуры до заданной – 30 мин, время экспозиции при заданной температуре – 7 ч. Инертную атмосферу и отвод образуемого термолизата создавали потоком азота со скоростью потока 20 мл/мин (на выходе из реактора). Навеска порошка асфальтенов – 80 мг. После эксперимента трубочку с образцом, а также выход из нагревательной камеры тщательно промывали хлороформом, отгоняли основную часть растворителя (не досуха), далее отделяли мальтеновую часть н-пентаном, и из нее – группу насыщенных УВ, как было описано выше для битумоидов ХБ «С».

ХМС анализ образцов проводили на газовой хроматографе Трасе 1310 ГХ (Иннохром, Россия) с трехквадрупольным масс-спектрометрическим детектором TSQ 8000 EVO (Thermo Fisher Scientific, США). Условия: капиллярная колонка TG-5MS 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; режим термостата – 60 °С (1 мин), нагрев (4 °С/мин) до 300 °С (изотерма 40 мин); газ-носитель гелий, постоянная скорость потока 1 мл/мин; объем пробы 1 – 2 мкл при делении потока 1/5–1/10, температура испарителя – 310 °С, температура трансферлайн – 300 °С; ионизация электронами – 70 эВ; температура источника ионизации – 200 °С; скорость сканирования в режимах SCAN – 0,2 сек/скан, SIM и SRM – 0,05 сек/скан. Фракции насыщенных УВ регистрировали в режимах SCAN (в диапазоне m/z 45-550), SIM (m/z 191 и 177 – для терпанов C19-35; m/z 217 и 218 – для стеранов C27-C30; m/z 136, 135, 149, 163, 177 – для адамантанов C10-C14) и tandemной масс-спектрометрии SRM (по переходам «родительский» → «дочерний ион»: m/z 262 + 14n (n = 0–7 и 9–11) → 191 – для трициклических терпанов C19-C26 и C28-C30; m/z 330 → 191 – для тетрациклического терпана C24; m/z 370 + 14n (n = 0–6) → 191 – для 25-норгопанов C27-C35; m/z 372 + 14n (n = 0–3) → 217 – для стеранов C27-C30) с использованием аргона в качестве коллизионного газа (давление – 60 psi, коллизионная энергия – 10 эВ). Фракции ароматических УВ регистрировали только для образцов нефтей и битумоидов ХБ «А» в режиме SIM (m/z 178, 192 – для фенантронов; m/z 184, 198 – для дибензотиофенов; m/z 253 и 231 – для ароматических стероидов).

Молекулярные параметры рассчитывали по площадям пиков на хроматограммах в режиме SCAN (реконструкция по m/z 57) – для алканов, в режиме SRM – для нефтяных УВ, в режиме SIM – для ароматических соединений. Обработку результатов выполняли в программе XCalibur 4.0. Для идентификации компонентов использовали литературные источники, библиотечный поиск NIST²2017² (программа MS Search 2.3), восстановление структур по характеру ионной фрагментации и сравнение с известными индексами удерживания (Peters et al., 2005; Kenig et al., 2003; Zhang et al., 2014; Xu, Wang, 2022).

Результаты ХМС анализа по совокупности молекулярных параметров были обработаны методом PCA-анализа (Principal Component Analysis, метод главных компонент) с использованием программы XLSTAT. Этот метод представляет собой зарекомендованный инструмент для интерпретации многомерных наборов данных, в том числе применяемый в геохимических исследованиях для корреляции в системах «нефть-нефть» (Gurgey, 2003). PCA-анализ выполнен на основе корреляционной матрицы для набора данных из 22 параметров по 12 образцам. Для вычисления главных компонент программой по умолчанию используется алгоритм NIPALS.

Определение минерального состава пород выполнялось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария).

Плотность нефти измеряли автоматическим плотномером SVM 3001 (Anton Paar GmbH, Австрия).

Результаты

Пиролитический анализ

Для возможности корректного определения пиролитического профиля битума по пирограмме битумсодержащей породы приводили сравнение пирограмм образцов пород и выделенных из них битумов (рис. 3А).

Распределение ОБ в битуме соответствует его распределению в породе, что позволяет определять пиролитический профиль битума по пиролизу битумсодержащей породы.

Пиролитические профили битумов разных пластов (рис. 3Б) имеют идентичное распределение нефтяных УВ (пики Oil), отличаются по величине пиков ARC и S4, зависящих от количества САВ и карбоидов, входящих в состав битума. По профилям битумы дифференцируются на два типа. Один из типов (битумы пластов БЗ-4 и Б5 Южно-Даниловского и Даниловского месторождений, соответственно) характеризуется высоким содержанием карбоидов, свидетельствующим о более преобразованном ОБ битумов этих пластов по сравнению с битумами пластов Б1 и Б5 Преображенского месторождения, относящихся ко второму типу.

Образцы 4 (пласт Б1) и 2 (пласт БЗ-4) (табл. 1) были отобраны предположительно из прослоев со смешанным

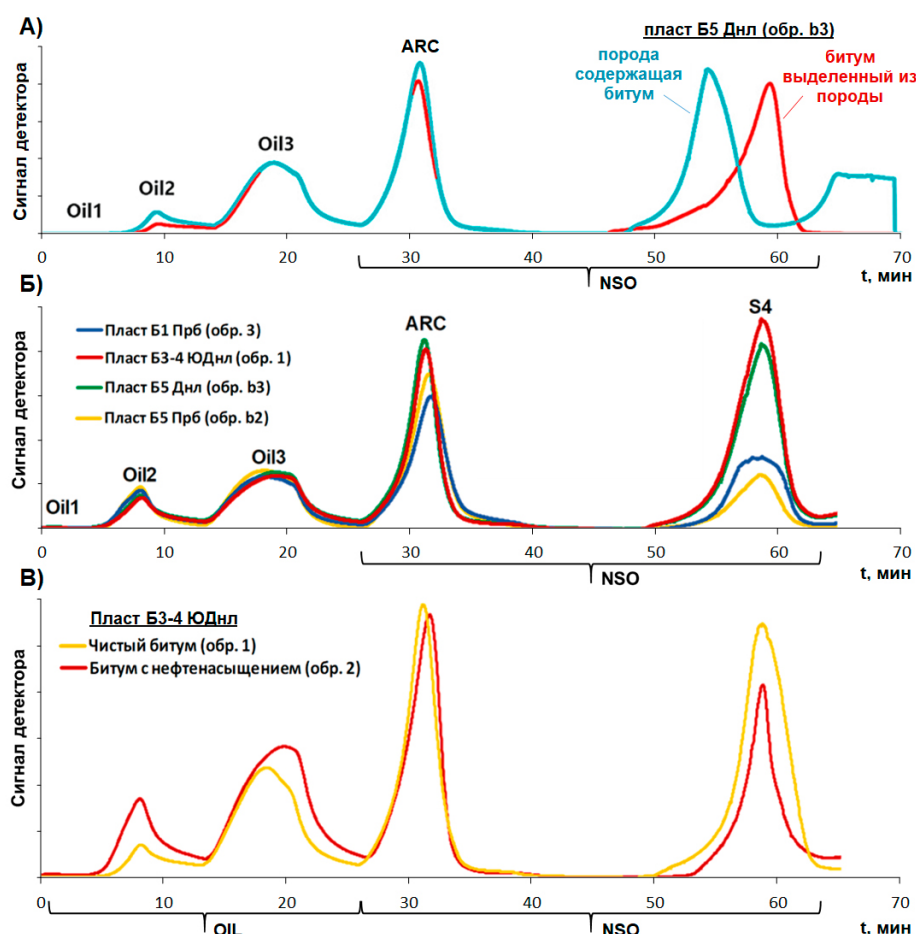


Рис. 3. Пиролитические профили битуминозной породы и выделенных битумов из пород разных пластов и месторождений: А) пласта Б5 Даниловского (ДНЛ) м/р; Б) пластов Б1 и Б5 Преображенского (Прб) м/р, пласта БЗ-4 Южно-Даниловского (ЮДнЛ) м/р, пласта Б5 Даниловского м/р; В) пласта БЗ-4 Южно-Даниловского м/р

²NIST²2017 – электронная библиотека масс-спектров и индексов удерживания

характером насыщения (битум + нефть), имевших слабое свечение на снимках в ультрафиолетовом свете по сравнению с чисто битумными прослоями, которые не светились. Сравнение пиролитических профилей образцов из битумных и смешанных прослоев одного пласта (рис. 3В) подтвердило это предположение. Присутствие нефтенасыщения детектируется по увеличению пиков нефтяных УВ (OIL) при незначительно меняющемся пике ARC.

Элементный и групповой состав нафтидов

По результатам элементного и группового анализов (табл. 3) исследованные битумы в образцах карбонатных пород, согласно типизации В.А. Успенского, представлены следующими типами нафтидов: чистые битумы – асфальтиты и кериты, и образцы со смешанным характером насыщения – асфальтиты с нефтенасыщением и кериты с нефтенасыщением, которые по суммарным значениям параметров определяются как мальты и асфальтиты, соответственно. Из таблицы можно отметить, что кериты обнаружены лишь в нижележащих пластах БЗ-4 Южно-Даниловского и Б5 Даниловского месторождения, что подтверждает сделанные выводы по результатам

пиролиза о более высокой степени преобразования этих битумов. Исследованные нефти существенно различаются содержанием смол, асфальтенов и насыщенной фракции при близком содержании ароматических соединений, что в свою очередь определяет различие в их плотности и принадлежности к типу³ – легкая и тяжелая, соответственно для нефтей н-2 и н-1.

Наличие в изученной выборке нафтидов разного типа визуализировано на диаграмме Ван-Кревелена (рис. 4). С уменьшением атомарного отношения Н/С виден переход от нефтей через мальты и асфальтиты к керитам, образование которых связывают с уплотнением и конденсацией молекул за счет отрыва алкильных радикалов и процессов дегидратации и конденсации, при котором смолы преобразуются в асфальтены, а асфальтены – в нерастворимые конденсированные образования – карбены и карбоиды (Баженова и др., 2000).

Детализированный групповой состав растворимой в хлороформе части нафтидов представлен в табл. 4.

На рис. 5 можно отметить, что по нафтидам пластов Б1 и Б5 проявляются обособленные тренды, при этом образцы пласта БЗ-4 ближе к тренду образцов пласта Б5.

образец	пласт	С	Н	NSO	масла ⁽¹⁾	смолы	асфальтены	карбониды ⁽²⁾	плотность г/см3	тип нафтида ⁽³⁾
		% мас. ⁽⁴⁾			% мас. ⁽⁴⁾					
н-1	Б1	85.3	12.8	1.9	68.2	18.9	4.0	0.0	0.884	нефть
3	Б1	85.8	9.9	4.4	27.6	6.9	47.8	17.6	1.12	асфальтит
4	Б1	85.4	12.4	2.2	60.8	25.9	13.4	0.0	0.98	асфальтит + н/н
1	Б3-4	83.0	7.2	9.7	14.9	4.0	4.5	76.6	1.26	керит
2	Б3-4	н/д			30.9	5.9	15.4	47.8	1.19	керит + н/н
н-2	Б5	84.5	13.4	2.1	71.0	9.4	0.1	0.0	0.846	нефть
b2	Б5	84.8	9.7	5.5	32.7	10.1	51.6	5.7	1.08	асфальтит
b3	Б5	88.6	7.6	3.8	14.2	4.4	9.9	71.5	1.21	керит

Табл. 3. Типизация нафтидов по В.А. Успенскому. (1) – по сумме групп насыщенных УВ и ароматических соединений; (2) – ОВ, нерастворимые в хлороформе; (3) – тип нафтида по В.А. Успенскому (Соболева, Гусева, 2010); (4) – в расчете на нефть/битум; н/д – нет данных; н/н – нефтенасыщение

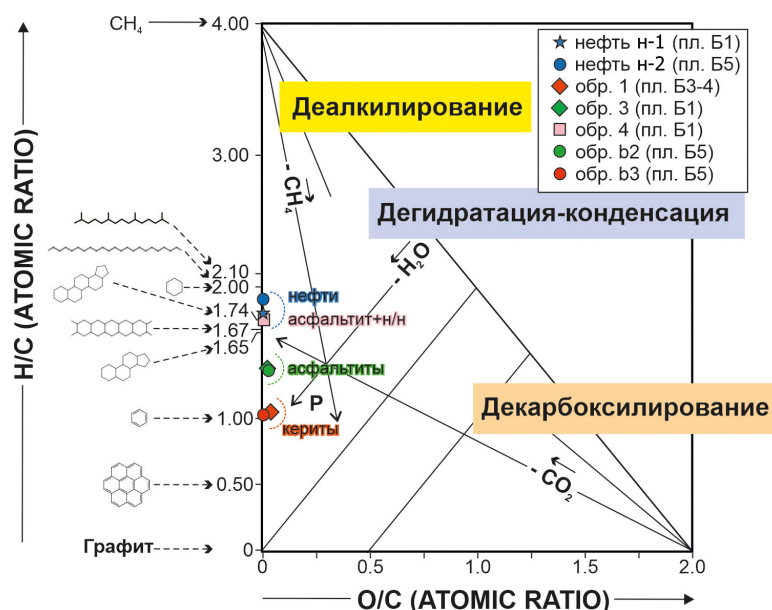


Рис. 4. Диаграмма Ван-Кревелена (Van Krevelen, 1950)

³ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия

Образец	Пласт	Насыщ., %	Аром., %	БС, %	СБС, %	Асф., %	БС/СБС	Насыщ./Аром.
н-1	Б1	44.1	30.8	10.6	10.1	4.4	1.05	1.43
3	Б1	18.1	15.4	4.7	3.7	58.0	1.29	1.17
4	Б1	33.8	26.9	18.5	7.3	13.4	2.53	1.26
1	Б3-4	38.3	25.3	10.2	7.0	19.1	1.46	1.51
2	Б3-4	36.3	22.9	6.5	4.6	29.8	1.41	1.58
н-2	Б5	56.6	31.6	6.6	5.1	0.2	1.29	1.79
б2	Б5	21.8	12.8	3.8	6.9	54.7	0.55	1.70
б3	Б5	31.3	18.4	5.2	10.3	34.8	0.51	1.70

Табл. 4. Групповой состав ХБ «А»: Насыщ. – насыщенные УВ, Аром. – ароматические соединения, БС – бензольные смолы, СБС – спиртобензольные смолы, Асф. – асфальтены. Групповой состав ХБА «А» представлен в нормализованном виде на массы фактически выделенных групп из мальтенов

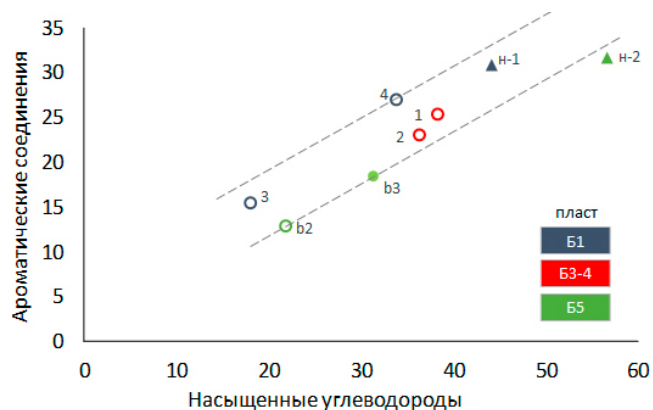


Рис. 5. Дифференциация ХБ «А» нафтидов и нефтей по составу насыщенных и ароматических соединений

Предположительно, в образцах пластов Б3-4 и Б5 высока доля более термически преобразованных компонентов, а само обособление трендов может быть обусловлено различной степенью влияния миграционных и термических процессов на образцы из разных пластов. Нафтиды из пл. Б1, отобранные из одной скважины, несмотря на несколько повышенное содержание смол бензольных в обр. 4, вероятно, образуют наиболее гидродинамически взаимосвязанную пластовую систему (среди изученных), поскольку в одном пласте наблюдается тренд перехода от нефти к асфальтиту с уменьшением содержания насыщенной фракции. Судя по физико-химическим параметрам и групповому составу, в нефти из пласта Б5 высокое содержание легких компонентов может быть связано с их миграционным характером либо с высокой степенью термического «созревания» рассматриваемой нефти.

Молекулярный состав нафтидов

По общему виду масс-хроматограмм насыщенных фракций все изученные образцы нафтидов (за исключением термолизата асфальтенов нефти «н-1», далее по тексту – ТАН) относятся к типу А¹ по Ал. А. Петрову (Петров, 1984), когда на хроматограммах наблюдаются интенсивные пики н-алканов, изоалканов, в том числе изопреноидные – в подчиненном количестве.

В составе насыщенных ациклических УВ всех изученных образцов идентифицирован гомологический ряд нормальных алканов с числом атомов углерода до С33(34), изопреноиды пристан (i-C19) и фитан (i-C20), а также ряд монометилалканов, предположительно от С19 до С27,

включая 12- и 13-монометилалканы⁴ С24-С27 (рис. 6), которые рассматриваются в качестве реликтовых биометок ОВ протерозойских и кембрийских пород Восточной Сибири, Русской плиты и Омана (Макушина и др., 1978; Баженова, Арефьев, 1998; Grantham et al., 1988; Кожанов, 2024).

В образцах ТАН пласта Б1, ХБ «С» всех трех пластов и ХБ «А» пластов Б5 и Б3-4 помимо монометилалканов была также идентифицирована гомологическая серия диалкилзамещенных алканов (ДАА). Пики данных компонентов выходят практически сразу за четными н-алканами в ряду С20-С26. На масс-спектрах данной серии гомологов, на фоне типичной для н-алканов картины экспоненциального уменьшения интенсивности ионов алкановой серии, выделяется ион m/z 127, в тяжелой части спектра выделяются пары ионов 239 и 267, 267 и 295, 295 и 323, 323 и 351, 351 и 379, 379 и 407, молекулярный ион (M^+) на масс-спектрах не просматривается даже при увеличении масштаба. Точная идентификация соединений данной группы ДАА в рамках настоящей работы не проводилась, и далее по тексту эта группа обозначена только по общему признаку наличия в структуре алкана двух алкильных заместителей. Касаемо идентификации данных соединений с использованием масс-спектрометрических характеристик, авторами настоящей работы при литературном поиске удалось найти два разных мнения. Так, в ряде источников (Каширцев и др., 2021; Logan et al., 2001; Flaviano et al., 1994; Brocks, Summons, 2013) утверждается, что такие соединения представляют собой гомологическую серию нечетных 2,7 или 3,7-диметилалканов. В работах этих авторов представлены масс-спектры некоторых гомологов из рассматриваемого ряда соединений (соответствующие по расположению на хроматограмме относительно соседних н-алканов), которые довольно близки обнаруженным в настоящей работе. Однако в работах (Kenig et al., 2003; 2005), с использованием синтезированных стандартных образцов, а также в более поздних источниках (Zhang et al., 2014; Xu, Wang, 2022), утверждается, что данные соединения принадлежат к разветвленным алканам с четвертичным атомом углерода,

⁴Для идентификации использовали реконструированные масс-хроматограммы по характеристичному иону m/z 182. Рассчитанные линейные индексы удерживания для С24-С27 гомологов 12- и 13-монометилалканов – 2336; 2436; 2535; 2634, соответственно. Дополнительно использовали сведения о порядке элюирования монометилалканов по данным (Гируц, Гордадзе, 2013).

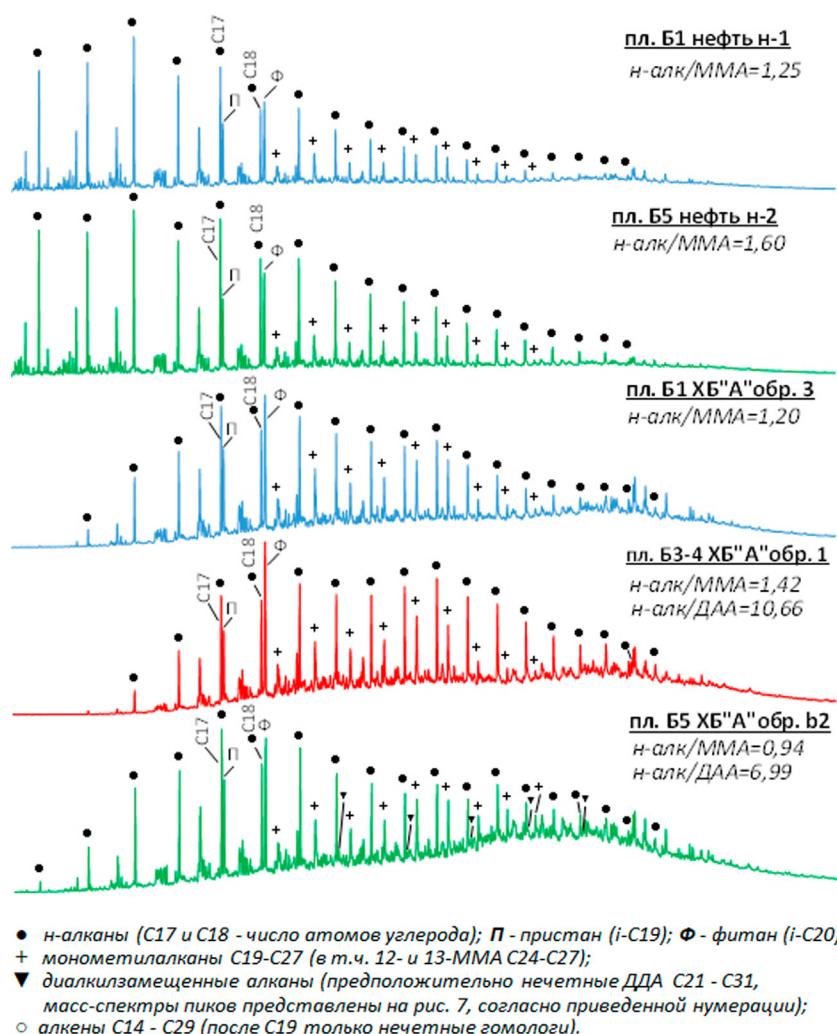


Рис. 6а. Масс-хроматограммы ациклических УВ в составе насыщенных фракций нефтей и битумоидов ХБ «А» (режим SCAN).
 Примечание: $n\text{-алк}/MMA = (C22+C23 \text{ н-алк}) / (C23+C24 \text{ MMA})$; $n\text{-алк}/ДАА = (n\text{-алк } C22+C24) / (ДАА \text{ } C23-C25)$

а именно гомологической серии нечетных 5,5-диэтилалканов. Помимо масс-спектральной характеристики в работе (Kenig et al., 2005) приводятся значения линейных индексов удерживания, которые практически полностью совпадают с рассчитанными нами⁵. Если рассматривать масс-спектры данных ДАА как серию нечетных 5,5-диэтилалканов C21-C31, то присутствие на их масс-спектрах (рис. 7) интенсивного иона m/z 127, вероятно, объяснимо отрывом фрагмента $C_9H_{19}^+$ с четвертичным атомом углерода. При этом присутствие выделяющихся пар ионов в тяжелой части спектра (m/z 239 и 267, 267 и 295, 295 и 323, 323 и 351, 351 и 379, 379 и 407), вероятно, связано с отрывом от молекулярного иона (M^+) осколков с m/z 29 и 57. В тяжелой части масс-спектра просматриваемые ионы m/z 281, 309, 337, 365, 393, 421 могут соответствовать отрыву от M^+ фрагмента m/z 15. Как показал анализ литературных данных, разветвленные алканы с четвертичным атомом углерода имеют широкое распространение и встречаются в отложениях от палеопротерозойской эры до современных (Mycke et al., 1988; Kenig et al., 2005; Zhang et al., 2014). Высокомолекулярные представители

C19-C33 данной группы алканов обнаружены в древних отложениях и связаны с микробиальными матами (Brocks, Summons, 2013; Kenig et al., 2002), в ОВ докембрийских пород Енисейского кряжа и палеозоя севера Верхоянской складчатой области, в ОВ современных (оз. Байкал; выход нефти в районе кальдеры вулкана Узон) и слабо преобразованных отложений Сибири (Якутия, юрские отложения кыринской свиты; Ямал, меловые отложения покурской свиты) и Русской платформы (Саратовское Поволжье). Эта же группа алканов, обнаруженная в составе экстрактов ОВ пород сверхглубокой скважины Вилуйской синеклизы, была, предположительно, охарактеризована как продукты разрушения асфальтеновых макромолекул (в жестких термобарических условиях), которые окклюдируют (захватили) данные компоненты на ранних стадиях генерации (Каширцев, 2018; Каширцев и др., 2021). В.А. Каширцевым отмечалось, что в нефтях Восточной и Западной Сибири этих изоалканов не обнаруживалось (Каширцев, 2018).

Генезис этих соединений в составе ископаемого ОВ предположительно бактериальный (Каширцев и др., 2021; Brocks, Summons, 2013; Kenig et al., 2002), однако до сих пор исходные биопродукты не установлены (Brocks, Summons, 2013; Zhang et al., 2014). Максимальные концентрации данных УВ идентифицированы в составе ХБ «С» пласта Б1.

⁵Рассчитанные в настоящей работе значения линейных индексов удерживания для гомологического ряда диалкилзамещенных алканов – 2006; 2209; 2411; 2613; 2816; 3018

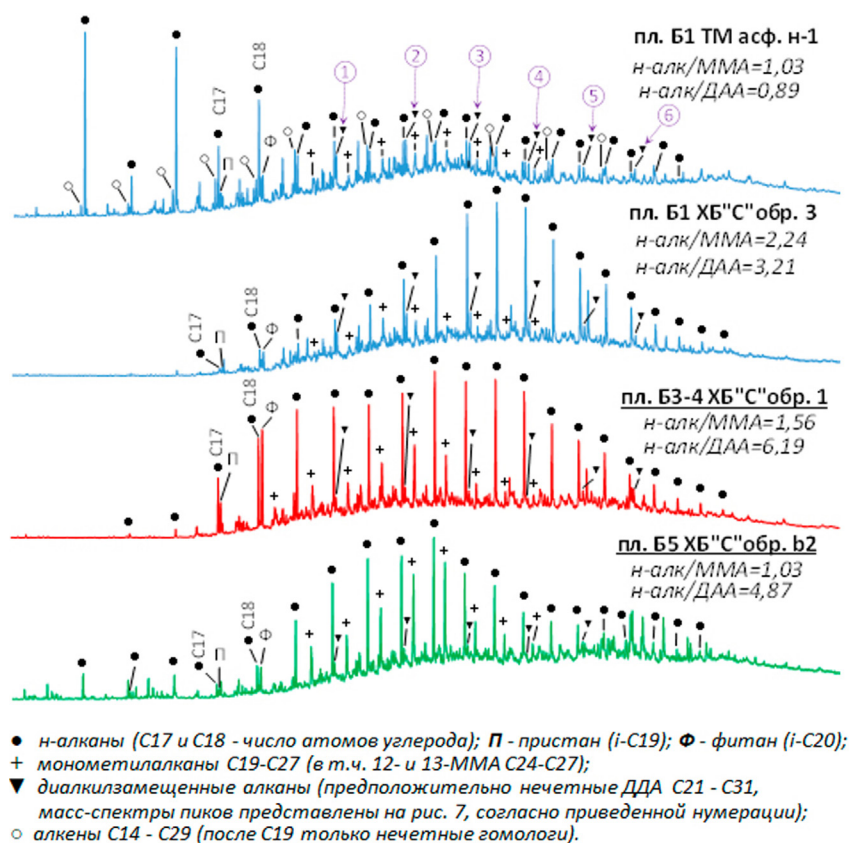


Рис. 66. Масс-хроматограммы ациклических УВ в составе насыщенных фракций термолизата асфальтенов нефти и битумоидов ХБ «С» (режим SCAN). Примечание: цифры в кружках – пики, для которых на рис. 7 приведены масс-спектры; $n\text{-алк}/\text{ММА} = (C_{22} + C_{23} \text{ н-алк}) / (C_{23} + C_{24} \text{ ММА})$; $n\text{-алк}/\text{ДАА} = (n\text{-алк } C_{22} + C_{24}) / (\text{ДАА } C_{23} - C_{25})$

В составе ациклических УВ образца ТАН пласта Б1 также была обнаружена гомологическая серия нормальных α -олефинов C14-C29, пики которых на хроматограммах (рис. 6а, 6б) полного ионного тока элюируют перед н-алканами. При этом начиная с компонента C19 в составе присутствуют только нечетные гомологи данного ряда. Ранее, наличие нечетных α -олефинов отмечалось в составе хлороформенных экстрактов ОВ пород сверхглубокой скважины Виллюйской синеклизы (Каширцев, 2018), а исключительно четные гомологи данного ряда соединений были идентифицированы в составе окклюдированных УВ, высвобожденных из асфальтенов нижнепалеозойских нефтей бассейна Тарим (Китай) химическим окислением ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$) (Tian et al., 2012). Авторами предполагается, что данные УВ могут являться составляющими флюидов ранней стадии преобразования керогена, сохраненных в «скелете» асфальтенов, до момента их высвобождения, либо в природных условиях на этапе высокой стадии катагенеза (апокатагенез), либо искусственно, в лабораторных экспериментах (окисление реагентами или термодеструкция).

Среди алкановых УВ всех образцов неразветвленные структуры преобладают над разветвленными (изопреноиды, монометилалканы, диалкилзамещенные алканы), но для образца ХБ «С» пласта Б5 и ТАН пласта Б1 это выражено в меньшей степени.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) идентифицированных алкановых УВ в образцах характеризуется следующими особенностями (рис. 8). В нефтях и битумоидах ХБ «А» и ХБ «С» пластов Б1 и Б5 установлен

одномодальный профиль ММР н-алканов, при этом у нефтей и ХБ «А» профиль смещен в низкомолекулярную часть с преобладанием н-С15 в нефтях и н-С17 в экстрактах, а у битумоидов ХБ «С» в более «тяжелую» – на C25 и C21-C23 (соответственно для пластов Б1 и Б5). Для битумоидов ХБ «А» и ХБ «С» пласта Б3-4 хорошо просматривается подобие профилей ММР, которые имеют бимодальный характер с максимумом у первой моды на C17-C19 и у второй на C25. ММР н-алканов ТАН отличается явно выраженным концентрационным максимумом четных гомологов в низкомолекулярной области (максимум приходится на C14).

Сравнение относительного содержания изопреноидов пристана и фитана относительно их суммы с н-алканами показало преобладание изопреноидов в битумоидах ХБ «А» по сравнению с нефтями, причем наиболее выражено в ХБ «А» пласта Б3-4. Среди битумоидов ХБ «С» преобладание также наиболее прослеживается в образце пласта Б3-4. В составе ТАН напротив н-алканы существенно превалируют над изопреноидами. По стандартному геохимическому параметру K_i соотношения пристана и фитана с соседними н-алканами для ХБ «А» прослеживается дифференциация по пластам, при этом для пластов Б1 и Б5 значения по битумоидам ХБ «А» и ХБ «С» близки. В нефтях в отличие от ХБ «А» значения K_i понижены, а минимальное определено для ТАН.

Во всех ХБ «А» и нефтях в ММР на рис. 8 выделяется низкомолекулярная область C12-C18, вероятно отображающая состав наиболее поздних миграционных УВ, поступивших в ранее сформированные залежи

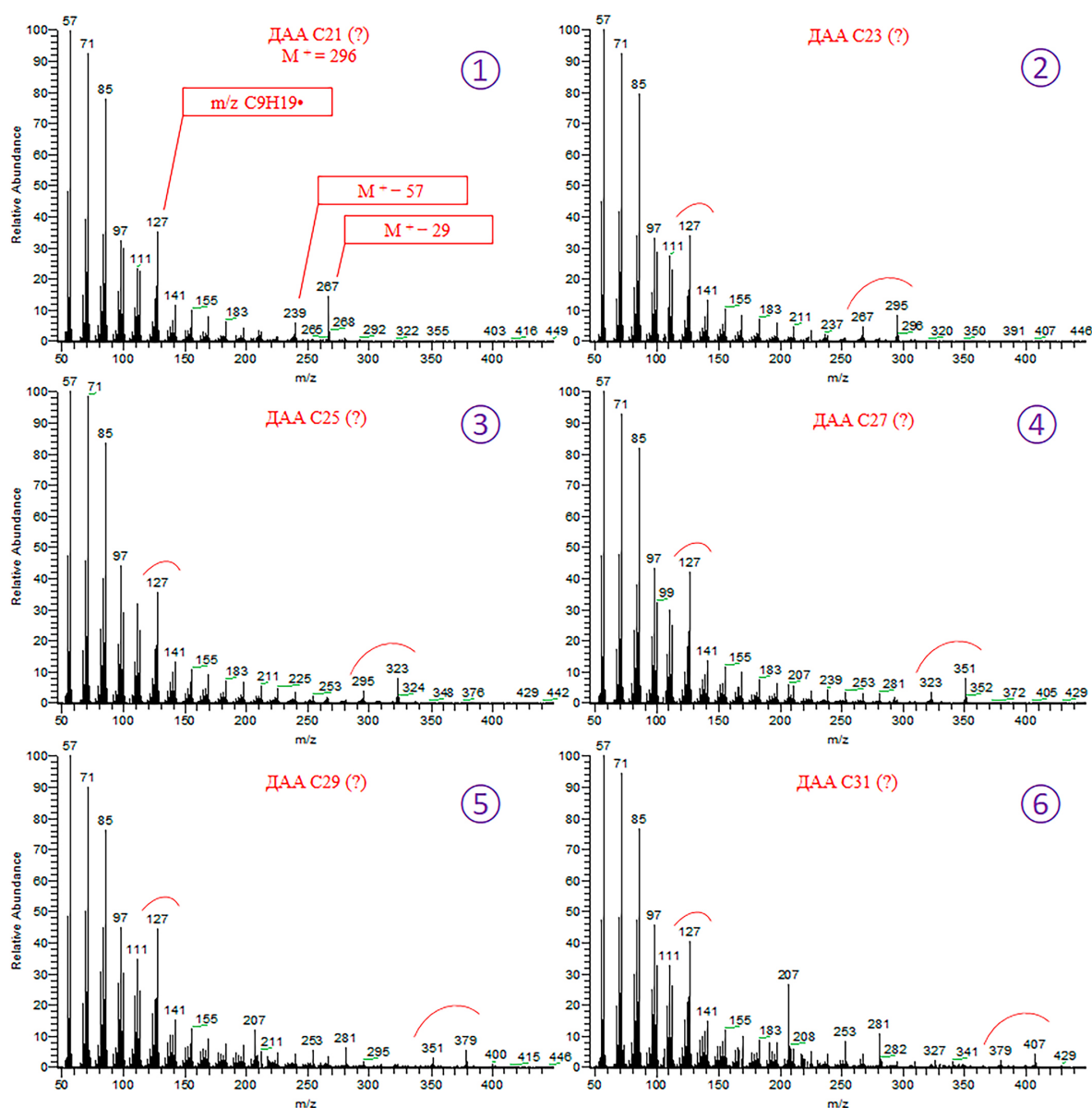


Рис. 7. Масс-спектры пиков гомологов диалкилзамещенных алканов. Примечание: символ (?) обозначает, что указанное число углеродных атомов предположительно; цифры в кружках соответствуют пикам, обозначенным аналогично на рис. 6б

рассматриваемых пластов. При этом миграционные процессы в залежи пласта БЗ-4 можно рассматривать как протекавшие в проницаемой среде, что привело к перетоку легкой УВ-части и конденсации смолисто-асфальтеновых соединений, с накоплением керитов в пласте, что проявилось и в ММР н-алканов с редуцированной низкомолекулярной частью и в групповом составе битумов с высоким содержанием карбоидов. В ХБ «А» и нефтях пластов Б1 и Б5 сохранилось больше легких УВ, что, вероятно, свидетельствует о меньшей способности пластовой системы к фильтрации УВ-флюида. Подобие профилей ММР ХБ «А» и ХБ «С» пласта БЗ-4 может указывать, что формирование залежи в нем происходило несколько позднее, чем в других рассматриваемых пластах. Полученные результаты не противоречат известным из научной литературы сведениям о формировании нафтидов разного состава в пределах древних залежей Восточной Сибири за счет фазовых превращений УВ-флюидов – выпадением из нефти асфальтенов и смол с последующей их

конденсаций и переходом в нерастворимое состояние при повторном заполнении первичных залежей нефтей легкими метановыми нефтями и газами (Баженова и др., 2000). В недавнем исследовании (Obasov et al., 2024) авторы, изучив изотопные составы углерода метана, его гомологов C2-C5 и нефтей Верхнеконского месторождения Непско-Ботуобинской НГО, указывают на наличие признаков многоэтапного формирования залежей.

Анализ стандартных соотношений нормальных и изопреноидных алканов с использованием диаграммы Кеннона-Кессоу алканов (Connan, Cassou, 1980) (рис. 9а) показал, что все образцы приурочены к зоне морского ОБ (сапропелевое). Низкие значения П/Ф (0,33–0,81) указывают на восстановительные условия раннего диагенеза.

Среди монометилалканов (ММА) для всех образцов характерно преобладание гомологов C23, C24. Оценка содержания данных компонентов по наиболее интенсивным пикам относительно соседних н-алканов (параметр н-алк/ММА на рис. 6) показала следующее: в нефтях,

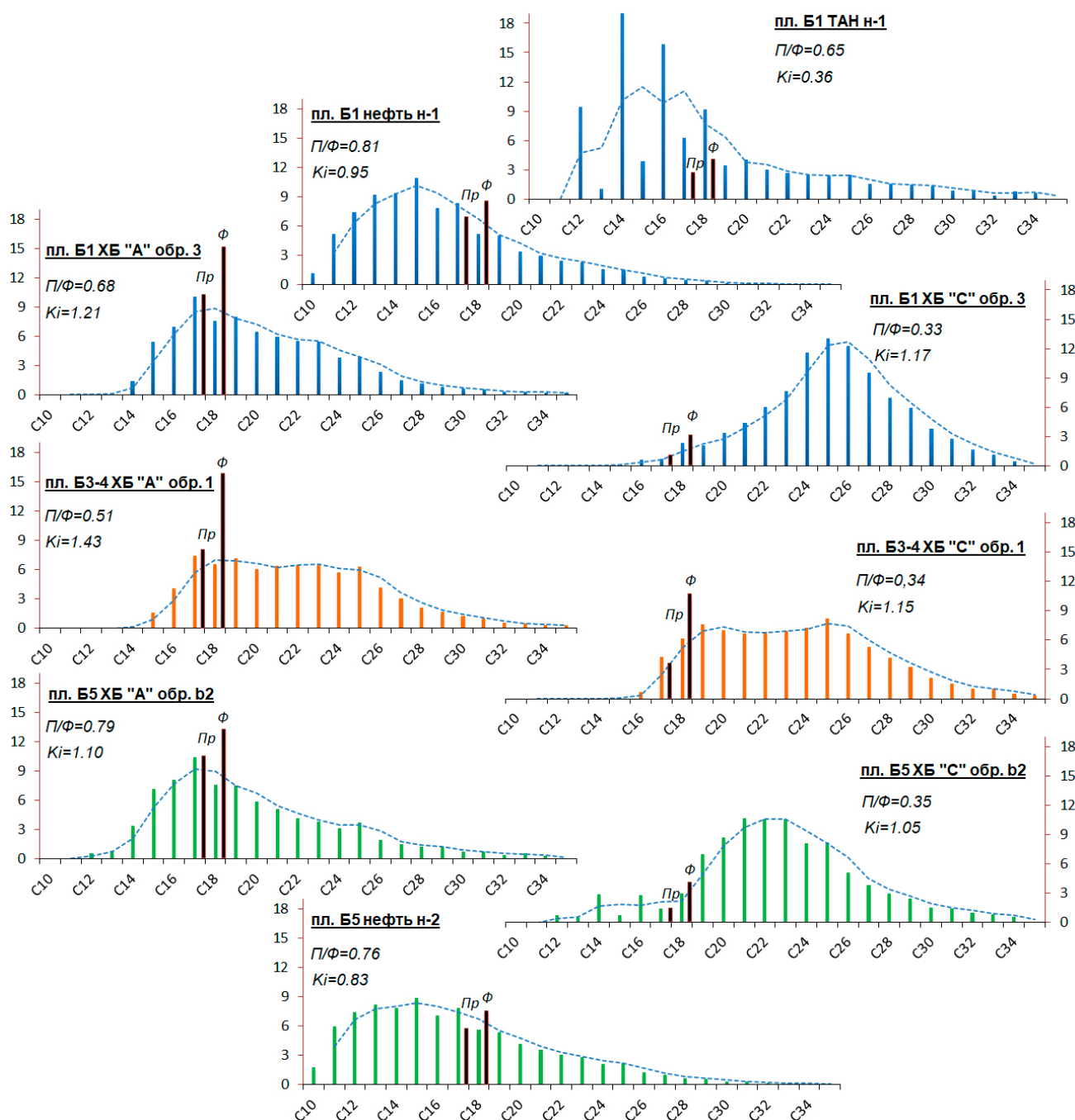


Рис. 8. Молекулярно-массовое распределение *n*- и изопреноидных алканов (% от Σ). Примечание: Π/Φ – отношение пристана к фитану; $K_i = (\Pi + \Phi)/(n\text{-C17} + n\text{-C18})$ – отношение сумм пристана и фитана к сумме *n*-гептадекана и *n*-октадекана

несколько большее содержание определено для образца пласта Б1, среди битумоидов ХБ «А» и ХБ «С» наибольшее содержание приходится на образцы пласта Б5, причем для битумоидов ХБ «С» вниз по разрезу прослеживается тренд повышения концентрации ММА. Кроме того, для битумоидов ХБ «А» и ХБ «С» соответствующих пластов, для Б3-4 и Б5 значения параметра *n*-алк/ММА довольно близки, в отличие пласта Б1. В то же время для пласта Б1 близки значения у образцов нефти и ХБ «А». Для состава ТАН пласта Б1 значение данного параметра близко к битумоидам ХБ «А» и ХБ «С» пласта Б5, но отличается от нефти и битумоидов своего пласта Б1.

Наибольшее содержание диалкилзамещенных алканов (по отношению к *n*-алканам, рис. 6) зарегистрировано

в образце ТАН пласта Б1, во всех остальных образцах концентрация данных компонентов существенно ниже или в следовых количествах (ХБ «А» пласта Б3-4). Концентрационный максимум компонентов данной группы в исследованных образцах приходится на гомологи C23-C25.

В молекулярном составе нафтеновых УВ класса стеранов был выявлен ряд специфических особенностей: обе нефти – ХБ «А» пород пластов Б1 и Б3-4 и ХБ «С» пласта Б5 – характеризуются значительным преобладанием этилхолестанов (стераны C29) над холестеранами (параметр $C29/C27 > 4$) и низкой долей C27 диастеранов относительно регулярных (параметр $(\text{Диа}/\text{Рег}) < 0,5$), что типично для древних нефтей Непско-Ботуобинской

НГО (рис. 9б, в). Обратная картина, где понижено содержание этилхолестанов и повышена доля диастеранов, наблюдается для образцов ХБ «А» из пласта Б5, ХБ «С» пластов Б3-4, ТАН пласта Б1, смешанном битумоиде пласта Б5, причем наиболее выражена в ХБ «С» пласта Б1.

Значения стерановых параметров термической зрелости $C_{29} S/(S+R)$ и $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ изменяются по всей выборке в пределах 0,46–0,55 и 0,52–0,61 соответственно (рис. 9г). По первому из параметров значения близки, либо достигли равновесия (0,52–0,55), по второму – ниже равновесных (0,67–0,71), при этом минимальные значения определены в образце ХБ «С» пласта Б1. Интересно отметить, что значения стерановых параметров зрелости в образце ТАН меньше, чем в образце нефти Н-1, из которой они были выделены. Подобный эффект при сравнении состава термолизата асфальтенов и исходных нефтей был замечен ранее в работах (Гордадзе и др., 2013; 2015), предполагая в большую сохранность 5α стерана C_{29} в составе асфальтенов при воздействии термических и биохимических факторов на состав нефтей в залежи.

В составе терпановых УВ всех образцов были идентифицированы хейлантаны C_{19} – C_{30} , тетрациклический терпан C_{24} и гопаны C_{27} – C_{35} . Среди хейлантанов общим для всех образцов является преобладание гомолога C_{23} , что является характерной особенностью древних Восточно-Сибирских нефтей, отмечаемой в исследованиях многих авторов. В то же время в исследованной выборке было установлено существенное различие в соотношении три- и пентациклических УВ (параметр Три/Пента) – доля трициклических соединений, как более устойчивых к вторичным процессам в залежи, может возрастать при увеличении степени катагенеза и биodeградации исходных нафтидов, а также привносе миграционных компонент (Peters et al., 2005). Так, в нефти пласта Б1 и термолизате ее асфальтенов, а также свободных и связанных битумоидах пласта Б1 и Б5 Преображенского м/р и битумоиде пласта Б5 Даниловского м/р преобладают пентациклические терпаны, тогда как в битумоидах пласта Б3-4 и нефти пласта Б5 Южно-Даниловского м/р преобладают трициклические. В несколько меньшей степени выявлена дифференциация образцов по катагенетическому параметру $Ts/(Ts+Tm)$. В целом при корреляции рассматриваемых терпановых параметров наблюдается группировка образцов по приуроченности к месторождениям, кроме битумоида Даниловского м/р, занимающего промежуточное положение (рис. 9д).

Касаемо исследуемого района, в работах исследователей (Конторович и др., 2013; Парфенова и др., 2018) отмечалось, что различия в составе стеранов и терпанов могут объясняться возможным влиянием процессов биodeградации и/или результатом фильтрации УВ в карбонатные коллекторы с низкой проницаемостью.

При детальном анализе масс-хроматограмм насыщенных УВ по фильтру m/z 177 в составе всех исследованных образцов нефтей и ХБ «А» было установлено наличие гомологического ряда деметилованных гопанов C_{27} – C_{34} (25-норгопанов). Более того, данная группа соединений в полном составе была обнаружена и во всех образцах битумоида ХБ «С», а также в следовых количествах, но с менее широким набором гомологов C_{27} – C_{32} , в составе термолизата асфальтенов нефти Н-1.

Для достоверной идентификации 25-норгопанов в исследованной выборке, мы дополнительно (в качестве внешнего стандарта) проанализировали насыщенную фракцию биodeградирующей нефти Русского месторождения, в которой концентрации 25-норгопанов достаточны для уверенного определения. Для примера, на рис. 10 приведено сопоставление масс-фрагментограмм терпановых УВ данной нефти и образца нефти «Н-1» пласта Б1, где хорошо прослеживается совпадение времен удерживания идентифицированных компонентов.

По вопросу генезиса 25-норгопанов в составе нефтей в научной литературе имеются различные мнения. Зачастую присутствие данной специфической группы терпановых УВ рассматривается как маркер микробиального окисления гопанов, посредством удаления из них метильной группы у атома $C-10$ (Peters et al., 1996; Каширцев и др., 2001; Мельник и др., 2020), то есть в данном случае предполагаются вторичные изменения нефтей в залежах. Другие гипотезы, напротив, предполагают, что присутствие 25-норгопанов отражает особенности состава исходного органического вещества. Предполагается либо микробиальное происхождение 25-норгопанов в специфической среде диагенеза (Ким, Родченко, 2016; Bao, 1997; Cao et al., 2008), либо микробиальный их синтез совместно с гопанами с последующим селективным накоплением под действием вторичных процессов на фоне разрушения менее устойчивых гопанов. Кроме того, в работе (Bao, 1997) сообщалось, что в некоторых биodeградируемых нефтях 25-норгопаны отсутствуют, и эта группа соединений не обнаруживалась в продуктах имитационных лабораторных экспериментов по биodeградации нефти. Вместе с тем, в ряде источников (Каширцев и др., 2013; Philp, 1983; Гордадзе и др., 2017; Фурсенко, 2021; Hou et al., 2019) приводятся примеры обнаружения 25-норгопанов в составе нефтей, где первичные признаки биodeградации не наблюдаются: на хроматограммах этих нефтей регистрируется широкий спектр гомологов нормальных алканов, в подчиненном количестве содержатся изопреноидные, при этом некоторые из указанных авторов объясняют данный факт повторным заполнением залежи свежими порциями флюида, не испытывавшего влияния биodeградации.

Факт обнаружения в настоящей работе деметилированных гопанов состава C_{27} – C_{34} в изученных образцах нафтидов Непско-Ботубобинской НГО дополняет имеющиеся в научной литературе сведения о распространенности данной группы специфических УВ-биомаркеров в составе различных нефтей, битумов и органического вещества пород, однако вопросы их генезиса в этом конкретном случае требуют дальнейшего изучения.

Помимо алифатических, в составе образцов рассмотрены молекулярные параметры по ароматическим соединениям (метилдibenзотиофены, фенантроны и триароматические стероиды). Так, по параметрам катагенеза ТАСИ, 4МДВТ/1МДВТ и МР1-1 выборка в целом подразделяется на две группы (рис. 9е, ж): более зрелыми выглядят битумоиды и нефть пласта Б3-4 Южно-Даниловского м/р и битумоид пласта Б5 Даниловского м/р, менее зрелыми – битумоиды пластов Б1 и Б5, а также нефть и термолизат ее асфальтенов пласта Б1 Преображенского м/р, то есть в целом, как и по терпановым параметрам прослеживается дифференциация образцов по месторождениям.

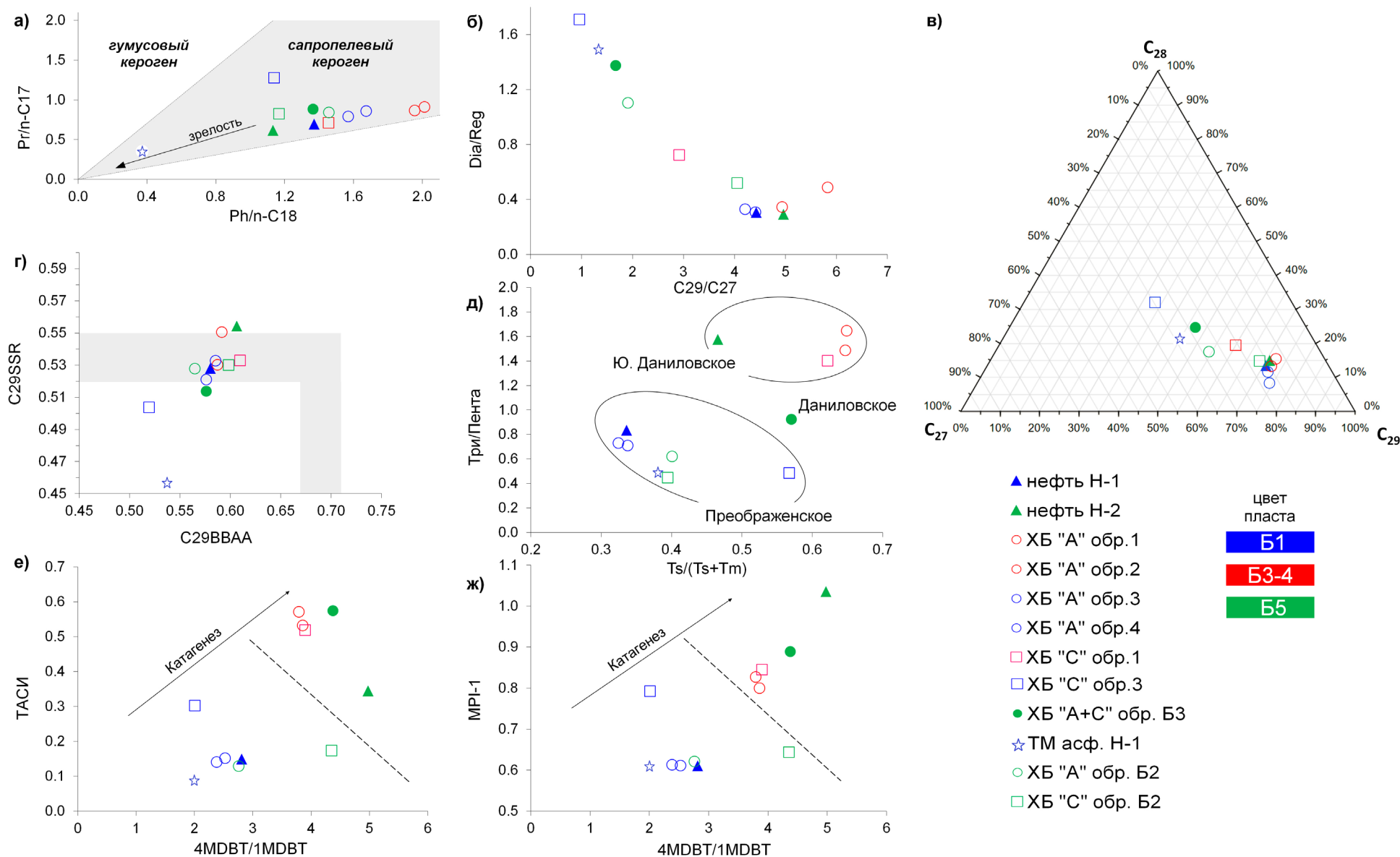


Рис. 9. Биомаркерные параметры в насыщенных (а-д) и ароматических (е, ж) фракциях исследованной выборки образцов. Примечание: параметры алканов – $Pr/n-C_{17}$, $Ph/n-C_{18}$ – соотношения пристана и фитана к н-гептадекану и н-октадекану; параметры стеранов – $Dia/Reg = (d\beta 20S + d\beta 20R) / (\beta \beta 20R + \beta \beta 20S)$; C_{27} ; $C_{29}/C_{27} = (C_{29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{29}\beta\beta 20(S+R)) / \Sigma((C_{27}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{27}\beta\beta 20(S+R)))$; $C_{27} = (C_{27}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{27}\beta\beta 20(S+R)) / \Sigma((C_{27-29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{27-29}\beta\beta 20(S+R)))$; $C_{28} = (C_{28}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{28}\beta\beta 20(S+R)) / \Sigma((C_{27-29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{27-29}\beta\beta 20(S+R)))$; $C_{29} = (C_{29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{29}\beta\beta 20(S+R)) / \Sigma((C_{27-29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{27-29}\beta\beta 20(S+R)))$; $C_{29}SSR = C_{29}\alpha\alpha 20S / (S+R)$; $C_{29}BBAA = C_{29}\beta\beta 20(R+S) / (C_{29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{29}\beta\beta 20(S+R))$; параметры терпанов – $Три/Пента = \Sigma C_{19-30} \text{ трициклические} / \Sigma C_{27-35} \text{ пентациклические}$; $Ts/(Ts+Tm)$ – триснорнеогопан / (триснорнеогопан + трисноргопан); ароматические параметры – $TASI = C_{20-21} / (C_{20-21} + C_{26-28})$ – триароматические стероиды; $4MDBT/1MDBT$ – соотношение 4- и 1-метилдibenзотиофенов; $MPI-1 = 1,5 \times (3\text{-} + 2\text{-метилфенантрены}) / (0,69 \times \text{фенантрен} + (9\text{-} + 1\text{-метил фенантрены}))$

Некоторая несогласованность между параметрами по триароматическим стероидам и метилфенантренам отмечается для нефти Н-2, что, возможно, определяется влиянием на состав триароматических стероидов какие-либо иных факторов, кроме катагенеза.

В составе насыщенной фракции нефтей также идентифицирован гомологический ряд УВ адамантанового ряда C10-C14 (рис. 11), рассматриваемых как одна из наиболее устойчивых групп алифатической фракции к воздействию термических и микробиологических процессов (Гордадзе, 2008). Подобие профилей ММР может дополнительно указывать на поступление адамантанов в составе миграционных флюидов в исследованные нефти из одного источника на этапах повторного заполнения залежи. Отсутствие адамантанов в хлороформенных битумоидах пород (кроме ХБ «А» обр. 3) и термолизате асфальтенов (ТАН) требует дополнительного изучения.

Результаты РСА-анализа массива рассчитанных геохимических индексов показали, что 68,72% общей дисперсии в наборе данных объясняется двумя главными компонентами, при этом на долю первой главной компоненты F1 (ось X) приходится 42,34%, а на долю второй главной компоненты F2 (ось Y) – 26,37% (рис. 12).

На полученном графике счетов (диаграмма слева), отражающем взаимосвязи между выборками, прослеживается обособление точек в две группы. С учетом распределения параметров на графике нагрузок (диаграмма справа) в первой группе, куда попали образцы Преображенского м/р, объединение, вероятно, происходит на основе

фациально-генетических факторов. УВ-состав второй группы, в которую попали образцы Южно-Даниловского и Даниловского м/р, в значительной мере сформирован под влиянием термических и миграционных процессов, при этом положение битумоидов на графике определяется также и фациально-генетическими факторами, определившими состав как минеральной, так и органической частей нефтематеринских пород. Обособление нефти пласта Б5 по компоненте F2 во второй группе может определяться более существенным влиянием миграционных компонент.

На более широкой выборке образцов с использованием РСА-анализа на основе результатов представленного комплекса исследований (рис. 2), когда рассматриваются нефти и битумоиды не только свободно извлекаемые, но и связанные в минеральной матрице и отражающие состав нафтидов на ранних этапах формирования залежей, а также термолизаты асфальтенов как носители первичного облика нефтей, возможно получить картину распределения нафтидов по площади и разрезу месторождений с более корректной оценкой наличия или отсутствия влияния биохимических, миграционных процессов и возможного воздействия иных геологических факторов, обусловивших появление битумов разного типа, что могло бы прояснить этапность заполнения ловушек и историю формирования залежей. Потенциально можно ожидать, что результаты РСА-анализа помогут дифференцировать нафтиды в зависимости от их типа на основе данных о молекулярном составе.

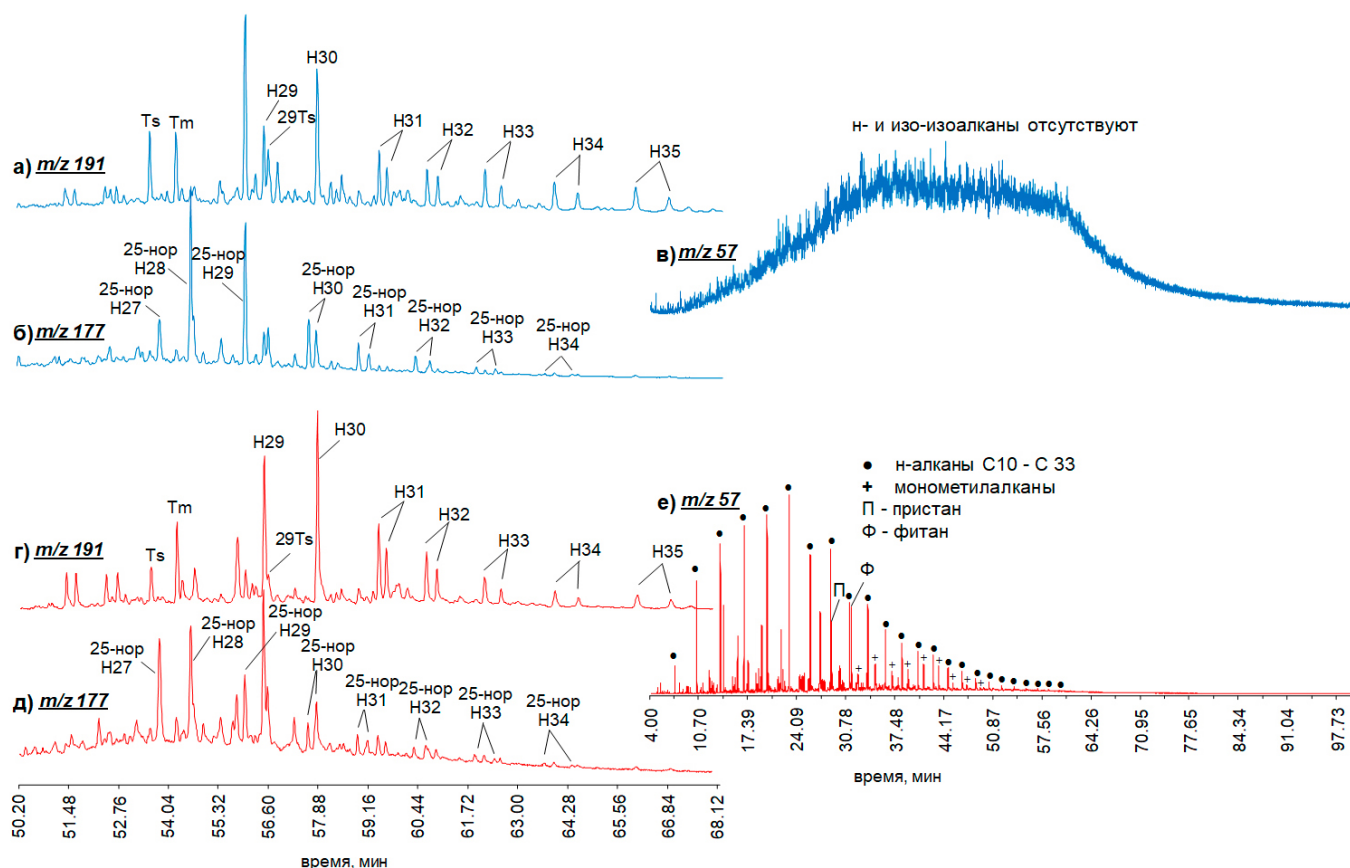


Рис. 10. Масс-фрагментограммы идентифицированных гопанов C27-C35 (m/z 191), деметилированных гопанов (m/z 177) и алканов (m/z 57) в составе группы насыщенных УВ: а, б, в) биодegradированной «безалкановой» нефти Русского месторождения (Западная Сибирь, покурская свита), тип Б2 по классификации Ал. Петрова; г, д, е) нефти «н-1» Преображенского м/р (Непско-Ботубинская НГО, тип А1 по классификации Ал. Петрова)

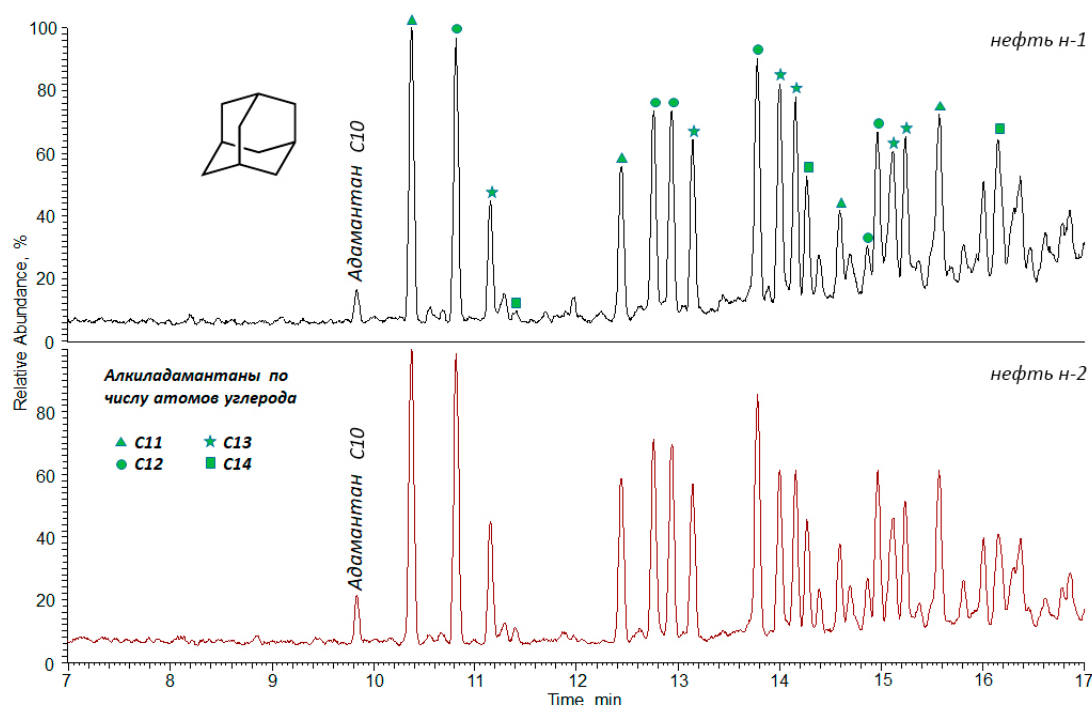


Рис. 11. Масс-фрагментограммы адамантовых УВ C10-C14 в составе ПНФ нефтей, полученные суммированием по избранным ионам m/z 136+135+149+163+177

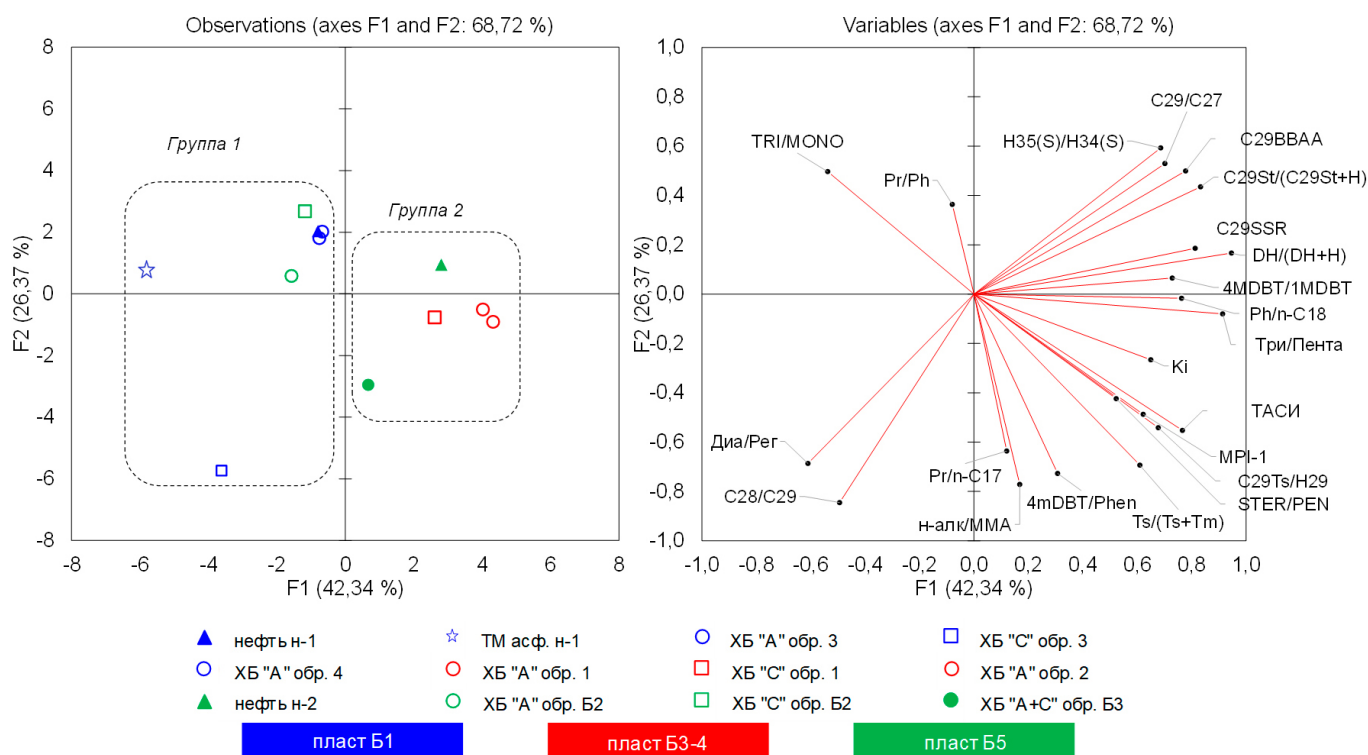


Рис. 12. Графическое представление результатов PCA-анализа нафтидов по молекулярным параметрам состава насыщенной и ароматической фракций. Примечание: параметры алканов – Pr/Ph =пристан/фитан; $Pr/n-C_{17}$, $Ph/n-C_{18}$ – соотношения пристана и фитана к н-гептадекану и н-октадекану; Ki =(пристан+фитан)/(н-гептадекан+н-октадекан); $n-alk/MMA=(C_{22}+C_{23} \text{ н-алк})/(C_{23}+C_{24} \text{ MMA})$; параметры стеранов и терпанов – $C_{28}/C_{29}=(C_{28}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{28}\beta\beta 20(S+R))/\Sigma((C_{29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{29}\beta\beta 20(S+R)))$; $C_{29}/C_{27}=(C_{29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{29}\beta\beta 20(S+R))/\Sigma((C_{27}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{27}\beta\beta 20(S+R)))$; $Диа/Пер=(d\beta S+d\beta R)/(\beta\beta R+\beta\beta S)$; $C_{29}BBAA=C_{29}\beta\beta 20(R+S)/(C_{29}\alpha\alpha 20(S+R) + C_{29}\beta\beta 20(S+R))$; $C_{29}SSR=C_{29}\alpha\alpha 20S/(S+R)$; $C_{29}St/(C_{29}St+H)$ =стеран $C_{29}\beta\beta(R+S)/\Sigma(стеран C_{29}\beta\beta(R+S)+гопан C_{30})$; $STER/PEN=\Sigma стераны C_{27-29}/\Sigma пентациклические терпаны C_{27-35}$; $C_{29}Ts/H_{29}$ =норнеогопан/норгопан; $DH/(DH+H)=\Sigma 25\text{-норгопаны } C_{27-34}/\Sigma 25\text{-норгопаны } C_{27-34}+\Sigma гопаны C_{27-35}$; $H_{35}(S)/H_{34}(S)=C_{35}\alpha\beta 22S/C_{34}\alpha\beta 22S$ -гопаны; $Три/Пента=\Sigma C_{19-30} \text{ трициклические }/\Sigma C_{27-35} \text{ пентациклические}$; $Ts/(Ts+Tm)$ =триснорнеогопан/(триснорнеогопан+трисноргопан); ароматические параметры – $TRI/MONO$ =стероиды Σ триароматические C_{20-28}/Σ моноароматические C_{21-29} ; $TACI=C_{20-21}/(C_{20-21}+C_{26-28})$ триароматические стероиды; $4\text{-MDBT}/Phen=4\text{-метилдibenзотиофен}/фенантрен$; $4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$ – соотношение 4- и 1-метилдibenзотиофенов; $MPI-1=1,5 \times (3\text{-} + 2\text{-метилфенантрены})/(0,69 \times фенантрен + (9\text{-} + 1\text{-метил фенантрены}))$.

Заключение

Таким образом, в исследованной выборке образцов, ограниченной тремя месторождениями центральной части Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области, идентифицировано два типа твердых нафтидов: асфальтиты и кериты.

Ряд алкановых и терпановых фашиально-генетических молекулярных параметров изученной выбоки нафтидов указывает на их формирование из единого типа исходных биопродуцентов и восстановительные условия раннего диагенеза нефтематеринских пород, в то же время в составе некоторых образцов установлены повышенные содержания холестерина и перегруппированных стеранов, не типичные для древних нафтидов района исследования.

В составе всех изученных образцов нафтидов зарегистрирован гомологический ряд специфических УВ-биомаркеров – деметилированных гопанов, кроме того в составе нефтей идентифицированы УВ каркасного строения – адамантаны C10-C14, вопросы генезиса данных групп соединений требуют дополнительного изучения. В составе ациклических УВ термолизата асфальтенов нефти обнаружены гомологические серии диалкилзамещенных алканов и α -олефинов, предположительно окклюзированных асфальтеновыми макромолекулами на ранних стадиях генерации, которые могут высвобождаться в жестких термобарических условиях недр или при имитации термического воздействия на асфальтены в лабораторных экспериментах. Интересно, что группа диалкилзамещенных алканов также была обнаружена в составе всех битумоидов ХБ «С», но в меньшем количестве, и на следовом уровне в некоторых битумоидах ХБ «А».

По молекулярным параметрам, отвечающим за степень катагенеза, рассчитанным по нафтенным и ароматическим соединениям, все образцы дифференцируются на две группы одинаковым образом: по приуроченности к месторождениям и типу нафтидов. В то же время, одинаковая группировка образцов по некоторым нафтенным и ароматическим параметрам катагенеза отличается от таковой по алкановым, что, вероятно, объясняется влиянием вторичных процессов.

По совокупности полученных результатов о групповом, элементном и молекулярном составе, а также сведений из литературных источников о нафтидах района исследований предполагается, что формирование современного состава изученных нафтидов происходило в том числе за счет повторной подпитки залежей новыми порциями углеводородных газов или метановых нефтей. Для установления источников генерации нафтидов района исследований с учетом выявленных аномалий по составу стеранов в продолжение настоящей работы планируются дополнительные исследования вероятных материнских пород.

Для уточнения происхождения выявленных в настоящем исследовании керитов необходим детальный анализ информации о геологическом строении исследуемого района и применение дополнительных инструментальных методов анализа. К примеру, по результатам выполненных исследований выявлена приуроченность керитов к окремненным доломитам, в то время как асфальтиты содержатся в составе пород, главным образом представленных доломитами с небольшим содержанием кальцита, ангидрита и галита. В продолжение данной работы планируется

изучение следов воздействия глубинных флюидов с использованием метода изотопных соотношений углерода и кислорода жильных минералов, заполняющих трещины в карбонатах, по которым мог поступать гидротермальный раствор.

Литература

- Анциферов А.С., Бакин В.Е., Воробьев В.Н. и др. (1986). Непско-Ботуобинская антеклиз – новая перспективная область добычи нефти и газа на Востоке СССР. Новосибирск: Наука, 245 с.
- Баженова О.К., Арефьев О.А. (1998). Особенности состава биомаркеров докембрийского органического вещества Восточно-Европейской платформы. *Геохимия*, (3), с. 287–294.
- Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. (2000). Геология и геохимия нефти и газа. Москва: МГУ, 384 с.
- Бурдельная Н.С., Борисова Л.С., Бушнев Д.А., Ильченко А.А. (2023). Значение молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов для геохимических исследований (обзор). *Петролеумика*, 3(2), с. 35–56. <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-35>
- Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. (2013). Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводородов сообщение 1. Типы нефтей, определяемые газожидкостной хроматографией. *Нефтехимия*, 53(4), с. 243–243. <https://doi.org/10.7868/S0028242113040047>
- Гордадзе Г.Н. (2008). Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор). *Нефтехимия*, 48(4), с. 243–255.
- Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. (2013). Органическая геохимия углеводородов. Кн. 2. Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 303 с.
- Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р. (2017). Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводородов сообщение 2. Типы нефтей по распределению стеранов и терпанов. *Нефтехимия*, 57(5), с. 503–514. DOI 10.7868/S0028242117050082
- Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. (2015). Особенности распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах термолиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей, отобранных из карбонатных отложений месторождение Татарстана). *Нефтехимия*, 55(1), с. 25–34. DOI: 10.7868/S0028242115010050
- Каширцев В.А. (2018). Углеводороды, окклюзированные асфальтенами. *Геология и геофизика*, 59(8), с. 1211–1219. <https://doi.org/10.15372/GiG20180806>
- Каширцев В.А., Дзюба О.С., Никитенко Б.Л., Костырева Е.А., Иванова И.К., Шевченко Н.П. (2021). Геохимия высокомолекулярных диметилалканов. *Геология и геофизика*, 62(8), с. 1056–1068. <https://doi.org/10.15372/GiG2021108>
- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П. (2001). Биодеградация насыщенных циклических хеомфосиллий. *Геология и геофизика*, 42(11-12), с. 1792–1800.
- Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М. О., Лавренев А.В. (2013). Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений севера Западной Сибири. *Геология и геофизика*, 54(8), с. 1227–1235.
- Ким Н.С., Родченко А.П. (2016). Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Геология и геофизика*, 57(4), с. 758–770. <https://doi.org/10.15372/GiG20160408>
- Кожанов Д.Д. Роль органического вещества докембрия в формировании нефтегазоносности осадочного чехла восточной части Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва, 186 с.
- Конторович А.Е., Борисова Л.С., Тимошина И.Д., Чеканов В.И. (2013). Геохимия асфальтенов и углеводороды биомаркеры в битумах докембрия и нижнего кембрия Непско-Ботуобинской антеклизы (Сибирская платформа). *Международный научно-исследовательский журнал*, 7-1(14), с. 92–99.
- Макушина В.М., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1978). Новые реликтовые алканы нефтей. *Нефтехимия*, 18(6), с. 847–853
- Мельник Д.С., Парфенова Т.М., Рогов В.И. (2020). Биодеградируемые рассеянные битумы в породах хатыспытской свиты венда (неопротерозоя) на северо-востоке Сибирской платформы. *Георесурсы*, 22(2), с. 37–44. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.37-44>
- Мельников Н.В., Вымятин А.А., Мельников П.Н., Смирнов Е.В. (2014). Возможности открытия новых крупных залежей нефти в главном поясе газонефтеносности Лено-Тунгусской провинции. *Геология и геофизика*, 55(5-6), с. 701–720.

Парфенова Т.М., Мельник Д.С., Каширцев В.А., Рогов В.И., Кочнев Б.Б., Наговицин К.Е., Гражданкин Д.В. (2018). Нафтидопроявления в вендских и кембрийских отложениях в зоне вечной мерзлоты (северо-восток Сибирской платформы). *Актуальные проблемы нефти и газа*, 4(23), с. 1–5. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art89>

Петров А.А. (1984). Углеводороды нефти. Москва: Наука, 264 с.

Пономаренко А.С. (2020). Геология залежей карбонатных коллекторов Непско-Ботуобинской антеклизы. *Вестник Евразийской науки*, 12(6), с. 1–9.

Соболева Е.В., Гусева А.Н. (2010). Химия горючих ископаемых. Москва: МГУ, 312 с.

Фурсенко Е.А., Борисова Л.С., Бурухина А.И., Сайтов Р.М. (2021). Геохимия нефтей Ваньганского нефтегазоконденсатного месторождения. *Петролеумика*, 1(1), с. 70–83. DOI 10.1134/S2782385721010077

Шемин Г.Г. (2007). Геология и перспективы нефтегазоносности венда и нижнего кембрия центральных районов Сибирской платформы (Непско-Ботуобинская, Байкитская антеклизы и Катангская седловина). Новосибирск: ИНИГ СО РАН, 467 с.

Bao J. (1997). 25-Norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks. *Chinese science bulletin*, 42(16), pp. 1388–1391. <https://doi.org/10.1007/BF02882874>

Brooks J.J., Summons R.E. (2013). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Holland H., Turekian K. (eds.) *Treatise on geochemistry*. 2nd ed., 10. Elsevier, pp. 61–103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00803-2>

Cao J., Hu K., Wang K., Bian L., Liu Y., Yang S., Wang L., Chen Y. (2008). Possible origin of 25-norhopanes in Jurassic organic-poor mudstones from the northern Qaidam Basin (NW China). *Organic Geochemistry*, 39(8), pp. 1058–1065. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.021>

Connan J., Cassou A.M. (1980). Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1), pp. 1–23. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90173-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90173-8)

Flaviano C., Le Berre F., Derenne S., Largeau C., Connan J. (1994). First indications of the formation of kerogen amorphous fractions by selective preservation. Role of non-hydrolysable macromolecular constituents of Eubacterial cell walls. *Organic geochemistry*, 22(3–5), pp. 759–771, IN11–IN12. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90137-6)

Grantham P.J., Lijmbach G.W.M., Posthuma J., Hughes Clarke M.W., Willink R.J. (1988). Origin of crude oils in Oman. *Journal of Petroleum Geology*, 11(1), pp. 61–80. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1988.tb00801.x>

Gürgey K. (2003). Correlation, alteration, and origin of hydrocarbons in the GCA, Bahar, and Gum Adasi fields, western South Caspian Basin: geochemical and multivariate statistical assessments. *Marine and Petroleum Geology*, 20(10), pp. 1119–1139. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2003.10.002>

Hou M., Zha M., Ding X. (2019). Origin Analysis on Anomalies in Enriched 25-Norhopanes in Crude Oil From the Karamay Formation of Santaï Oilfield in Junggar Basin, Northwest China. In *2019 AAPG Annual Convention and Exhibition*. DOI: 10.1306/20478Hou2020

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Brown T.C., Rehbein T. (2002). Alkanes with a quaternary carbon centre: a 2,200 Myr. record of sulfide oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15A), A393–A393.

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Rehbein-Khalily T., Brown T.C., Anderson K.B. (2003). Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(22), pp. 12554–12558. <https://doi.org/10.1073/pnas.1735581100>

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Rehbein-Khalily T. (2005). Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Organic Geochemistry*, 36(1), pp. 117–138. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.06.014>

Logan G.A., Hinman M.C., Walter M.R., Summons R.E. (2001). Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(14), pp. 2317–2336. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00599-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00599-3)

Mycke B., Michaelis W., Degens, E. T. (1988). Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. *Organic Geochemistry*, 13(4–6), pp. 619–625. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90081-2)

Oblasov N.V., Goncharov I.V., Eftor I.V., van Graas G.W., Veklich M.A., Akhmadishin A.T., Lokshin D.A. (2024). Geochemistry of Oils and Gases from the Verkhnechonskoye Field, East Siberian Basin: Application of Analytical Results to Reservoir Characterisation. *Journal of Petroleum Geology*, 47(3), pp. 291–316. DOI: 10.1111/jpg.12865

Peters K.E., Moldowan J.M., McCaffrey M.A., Fago F.J. (1996). Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry*, 24(8–9), pp. 765–783. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00086-1)

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide. V. 2. New York: Cambridge University Press, 713 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040>

Philp R.P. (1983). Correlation of crude oils from the San Jorge Basin, Argentina. *Geochimica et cosmochimica acta*, 47(2), pp. 267–275. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90139-4)

Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. (2016). The organic geochemistry of asphaltene and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 91, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005>

Tian Y., Zhao J., Yang C., Liao Z., Zhang L., & Zhang H. (2012). Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China—Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltene. *Journal of Asian Earth Sciences*, 54, pp. 174–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseas.2012.04.010>

Van Krevelen D.W. (1950). Graphical-statistical method for the study of the structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, pp. 269–284.

Xu L., Wang J. (2022). Distribution characteristics of long-chain branched alkanes with quaternary carbon atoms in the Carboniferous shales of the Wuwei Basin, China. *Frontiers in Earth Science*, 9, pp. 1–12. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.819732>

Zhang Y., Su Y., Liu Z., Chen X., Yu J., Di X., Jin M. (2014). Long-chain branched/cyclic alkanes in recent sediment of Lake Fuxian and their environmental implications. *Chinese science bulletin*, 59, pp. 1139–1150. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0159-z>

Сведения об авторах

Элла Александровна Вторушина – кандидат хим. наук, эксперт управления НИОКР в области исследований керн-а и пластовых флюидов, ООО «Тюменский нефтяной научный центр»

Россия, 625048, Тюмень, ул. Максима Горького, д. 42
e-mail: EA_Vtorushina@tnnc.rosneft.ru

Михаил Григорьевич Кульков – заведующий лабораторией хроматографических методов исследования, Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана

Россия, Ханты-Мансийск, 628007, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: mgk83@bk.ru

Гульмира Темиргановна Салахидинова – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник лаборатории хроматографических методов исследования, Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана; доцент Высшей нефтяной школы, Югорский государственный университет

Россия, Ханты-Мансийск, 628007, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: g.salakhidinova@gmail.com

Роман Иванович Бутырин – ведущий инженер лаборатории хроматографических методов исследования, Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана; аспирант Высшей нефтяной школы, Югорский государственный университет

Россия, Ханты-Мансийск, 628007, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: butyrinroman@mail.ru

Азим Энверович Алиев – ведущий инженер лаборатории хроматографических методов исследования, Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана

Россия, Ханты-Мансийск, 628007, ул. Студенческая, д. 2
e-mail: xalievx@gmail.com

Виталий Владимирович Марков – главный специалист лаборатории физико-химических исследований, ООО «Тюменский нефтяной научный центр»

Россия, 625048, Тюмень, ул. Максима Горького, д. 42
e-mail: vvmarkov4@ttnnc.rosneft.ru

Константин Сергеевич Савичев – начальник управления геолого-разведочных работ, ресурсной базы и лицензирования, ООО «АнгараНефть»

Россия, 664056, Иркутск, ул. Академическая, д. 54/4
e-mail: kssavichev1@rosneft.ru

Статья поступила в редакцию 15.01.2025;

Принята к публикации 08.08.2025; Опубликована 20.12.2025

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Geochemical Characteristics of Naphthides From the Vendian-Lower Cambrian Carbonate Deposits of the Central Part of the Nepsko-Botuobinskaya Oil and Gas Bearing Area

E.A. Vtorushina¹, M.G. Kulikov^{2*}, G.T. Salakhidinova^{2,3}, R.I. Butyrin^{2,3}, A.E. Aliev², V.V. Markov¹, K.S. Savichev⁴

¹Tyumen Petroleum Research Centre LLC, Tyumen, Russian Federation

²V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil, Khanty-Mansiysk, Russian Federation

³Yugra University, Khanty-Mansiysk, Russian Federation

⁴AngaraOil LLC, Irkutsk, Russian Federation

*Corresponding author: Mikhail G. Kulikov, e-mail: mgk83@bk.ru

Abstract. The paper discusses the peculiarities of group, molecular and elemental compositions of bitumens and oils of Usolskaya and Teter Formations of three fields of the central part of Nepsko-Botuobinskaya oil and gas bearing area. Oil (light and heavy) and bitumens (asphaltites and kerites) were studied. In addition to the standard study of free chloroform bitumoids “A”, bound chloroform bitumoids “C”, as well as products of ‘soft’ thermolysis of oil asphaltenes were isolated and analysed at the molecular level. Total ion current chromatograms of saturated fractions of naphthides of all studied samples (except for thermolysate of oil asphaltenes) are characterised by a clear predominance of n-alkane peaks, iso-alkanes, including isoprenoid ones – in subordinate amounts. In all samples of the studied naphthides a number of alkane and terpane facial-genetic molecular parameters indicate the unity of the type of initial bioproducers and reductive conditions of early diagenesis of source rocks. However, in the composition of some samples the increased content of cholestanes and rearranged steranes was registered which are not typical for ancient naphthides of the studied area. Specific HCs – 25-norhopanes C27-C32(C34), adamantanes C10-C14, dialkyl-substituted alkanes (presumably odd C21-C31) and normal α -olefins C14-C29 (in the thermolysate of oil asphaltenes) – were detected in the composition of the studied samples. The data on molecular parameters were processed by the principal component method, which showed differentiation of naphthides in terms of their confinement to the fields, as well as their type, presumably caused by a more intensive impact of thermal and migration factors in the Yuzhno-Danilovskoye and Danilovskoye fields. In general, according to the set of studies performed, it is assumed that the formation of the modern composition of the studied naphthides is also due to recharge of the deposits with new portions of hydrocarbon gases or methane oils. Additional studies of probable source rocks are planned to identify sources of naphthides generation in the studied area.

Keywords: oils, bitumens, bitumoids, thermolysis of asphaltenes, biomarkers, biodegradation, migration, Cambrian, Nepsko-Botuobinskaya oil and gas bearing area

Recommended citation: Vtorushina E.A., Kulikov M.G., Salakhidinova G.T., Butyrin R.I., Aliev A.E., Markov V.V., Savichev K.S. (2025). Geochemical Characteristics of Naphthides From the Vendian-Lower Cambrian Carbonate Deposits of the Central Part of the Nepsko-Botuobinskaya Oil and Gas Bearing Area. *Georesursy = Georesources*, 27(4), pp. 143–162. <https://doi.org/10.18599/grs.2025.4.20>

References

- Antsiferov A.S., Bakin V.E., Vorobyov V.N. et al. (1986). The Nepsko-Botuobinskaya anticline is a new promising area of oil and gas production in the East of the USSR. Novosibirsk: Nauka, 245 p. (In Russ.)
- Bao J. (1997). 25-Norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks. *Chinese science bulletin*, 42(16), pp. 1388–1391. <https://doi.org/10.1007/BF02882874>
- Bazhenova O.K., Arefiev O.A. (1998). Compositions of biomarkers of Precambrian organic matter in the East European Platform. *Geochemistry international*, 36(3), pp. 242–249.
- Bazhenova O.K., Burlin Y.K., Sokolov B.A., Khain V.E. (2000). Geology and geochemistry of oil and gas. Moscow: MSU, 384 p. (In Russ.)
- Brooks J.J., Summons R.E. (2013). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Holland H., Turekian K. (eds.) *Treatise on geochemistry*. 2nd ed., 10. Elsevier, pp. 61–103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00803-2>
- Burdnaya N.S., Borisova L.S., Bushnev D.A., Il'ichenko A.A. (2023). The importance of the molecular and supramolecular structure of asphaltenes for geochemical studies (review). *Petroleomics*, 3(2), pp. 35–56. (In Russ.) <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-35>
- Cao J., Hu K., Wang K., Bian L., Liu Y., Yang S., Wang L., Chen Y. (2008). Possible origin of 25-norhopanes in Jurassic organic-poor mudstones from the northern Qaidam Basin (NW China). *Organic Geochemistry*, 39(8), pp. 1058–1065. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.021>
- Connan J., Cassou A.M. (1980). Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1), pp. 1–23. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90173-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90173-8)
- Flaviano C., Le Berre F., Derenne S., Largeau C., Connan J. (1994). First indications of the formation of kerogen amorphous fractions by selective

preservation. Role of non-hydrolysable macromolecular constituents of Eubacterial cell walls. *Organic geochemistry*, 22(3-5), pp. 759–771, IN11–IN12. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90137-6)

Fursenko E.A., Borisova L.S., Burukhina A.I., Saitov R.M. (2021). Geochemistry of Crude Oils of the Van-Yeganskoye Oil and Gas Condensate Field. *Pet. Chem.* 61, pp. 588–601. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060074>

Giruts M.V., Gordadze G.N. (2013). Differentiation of crude oils and condensates by distribution of saturated hydrocarbons: 1. Oil types determinable by gas-liquid chromatography. *Petroleum Chemistry*, 53, pp. 209–219. <https://doi.org/10.1134/S096554411304004X>

Gordadze G.N. (2008). Geochemistry of cage hydrocarbons. *Petroleum Chemistry*, 48, pp. 241–253. <https://doi.org/10.1134/S0965544108040014>

Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N. (2013). Organic geochemistry of hydrocarbons. Book 2. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 303 p. (In Russ.)

Gordadze G.N., Giruts M.V., Poshibaeva A.R. (2017). Differentiation of crude oils and condensates by distribution of saturated hydrocarbons: 2. Oil types according to sterane and terpane distributions. *Petroleum Chemistry*, 57(10), pp. 826–837. DOI 10.1134/S0965544117100085

Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N. (2015). Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields). *Petroleum Chemistry*, 55(1), pp. 22–31. DOI: 10.1134/S0965544115010053

Grantham P.J., Lijmbach G.W.M., Posthuma J., Hughes Clarke M.W., Willink R.J. (1988). Origin of crude oils in Oman. *Journal of Petroleum Geology*, 11(1), pp. 61–80. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1988.tb00801.x>

Gürgey K. (2003). Correlation, alteration, and origin of hydrocarbons in the GCA, Bahar, and Gum Adasi fields, western South Caspian Basin: geochemical and multivariate statistical assessments. *Marine and Petroleum Geology*, 20(10), pp. 1119–1139. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2003.10.002>

Hou M., Zha M., Ding X. (2019). Origin Analysis on Anomalies in Enriched 25-Norhopanes in Crude Oil From the Karamay Formation of Santai Oilfield in Junggar Basin, Northwest China. In *2019 AAPG Annual Convention and Exhibition*. DOI: 10.1306/20478Hou2020

Kashirtsev V.A. (2018). Hydrocarbons occluded by asphaltenes. *Russian Geology and Geophysics*, 59(8), pp. 975–982. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.07.017>

Kashirtsev V.A., Dzyuba O.S., Nikitenko B.L., Kostyreva E.A., Ivanova I.K., Shevchenko N. P. (2021). Geochemistry of high-molecular weight dimethylalkanes. *Russian Geology and Geophysics*, 62(8), pp. 866–877. <https://doi.org/10.2113/RGG20204319>

Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E., Philp R.P., Chalaya O.N., Zueva I.N., Ivanova I.K., Memetova N.P. (2001). Biodegradation of saturated cyclic chemofossils. *Russian Geology and Geophysics*, 42(11), pp. 1700–1709.

Kashirtsev V.A., Nesterov I.I., Melenevskii V.N., Fursenko E.A., Kazakov M.O., Lavrenov A.V. (2013). Biomarkers and adamantanes in crude oils from Cenomanian deposits of northern West Siberia. *Russian geology and geophysics*, 54(8), pp. 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.07.012>

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Brown T.C., Rehbein T. (2002). Alkanes with a quaternary carbon centre: a 2,200 Myr. record of sulfide oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15A), A393–A393.

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Rehbein-Khalily T., Brown T.C., Anderson K.B. (2003). Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(22), pp. 12554–12558. <https://doi.org/10.1073/pnas.1735581100>

Kenig F., Simons D.J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Rehbein-Khalily T. (2005). Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Organic Geochemistry*, 36(1), pp. 117–138. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.06.014>

Kim N.S., Rodchenko A.P. (2016). Hopane hydrocarbons in bitumens of Mesozoic deposits of the western Yenisei–Khatanga regional trough. *Russian Geology and Geophysics*, 57(4), pp. 597–607. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.06.011>

Kontorovich A.E., Borisova L.S., Timoshina I.D., Chekanov V.I. Geochemistry of asphaltenes and biomarker hydrocarbons in bitumens of

Precambrian and Lower Cambrian of the Nepa-Botuoba anticline (Siberian platform). *International research journal*, 7-1(14), pp. 92–99. (In Russ.)

Kozhanov D.D. The role of Precambrian organic matter in the formation of oil and gas content of the sedimentary cover in the eastern part of the Volga-Ural oil and gas basin. *Cand. Geol. and Mineral. Sci. Diss.* Moscow: MSU, 186 p. (In Russ.)

Logan G.A., Hinman M.C., Walter M.R., Summons R.E. (2001). Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(14), pp. 2317–2336. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00599-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00599-3)

Makushina V.M., Arefiev O.A., Zabrodina M.N., Petrov A.I.A. (1978). New relict alkanes of oils. *Petroleum chemistry*, 18(6), pp. 847–853. (In Russ.)

Mel'nikov N. V., Vymyatnin A. A., Mel'nikov P.N., & Smirnov E.V. (2014). Predicted new large oil pools in the main petroliferous belt of the Lena-Tunguska province. *Russian Geology and Geophysics*, 55(5-6), pp. 544–561. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.05.003>

Melnik D.S., Parfenova T.M., Rogov V.I. (2020). Biodegraded bitumens dispersed in Vendian (Neoproterozoic) rocks of the Khatyspyt Formation, Northeastern Siberia. *Georesursy = Georesources*, 22(2), pp. 37–44. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.37-44>

Mycke B., Michaelis W., Degens, E.T. (1988). Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. *Organic Geochemistry*, 13(4-6), pp. 619–625. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90081-2)

Oblasov N.V., Goncharov I.V., Eftor I.V., van Graas G.W., Veklich M.A., Akhmadishin A.T., Lokshin D.A. (2024). Geochemistry of Oils and Gases from the Verkhnechonskoye Field, East Siberian Basin: Application of Analytical Results to Reservoir Characterisation. *Journal of Petroleum Geology*, 47(3), pp. 291–316. DOI: 10.1111/jpg.12865

Parfenova T.M., Melnik D.S., Kashirtsev V.A., Rogov V.I., Kochnev B.B., Nagovitsyn K.E., Grazhdankin D.V. Naphthide shows in the Vendian and Cambrian deposits permafrost (north-east of the East Siberian platform). *Actual Problems of Oil and Gas*, 4 (23), pp. 1–5. (In Russ.) <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art89>

Peters K.E., Moldowan J.M., McCaffrey M.A., Fago F.J. (1996). Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry*, 24(8-9), pp. 765–783. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00086-1)

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide. V. 2. New York: Cambridge University Press, 713 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040>

Petrov A.A. (1987). Petroleum hydrocarbons. Berlin, Heidelberg: Springer. DOI 10.1007/978-3-642-71737-6

Philp R.P. (1983). Correlation of crude oils from the San Jorge Basin, Argentina. *Geochimica et cosmochimica acta*, 47(2), pp. 267–275. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90139-4)

Ponomarenko A.S. (2020). Deposits' geology of carbonate reservoirs of the Nepa-Botuobin anticline. *Bulletin of Eurasian Science*, 12(6), pp. 1–9. (In Russ.)

Shemin G.G. (2007). Geology and prospects of oil and gas potential in the Vendian and Lower Cambrian of the central regions of the Siberian platform (Nepesko-Botuobinskaya, Baykitskaya anticlines and Katanga saddle). Novosibirsk: IGG SB RAS, 467 p. (In Russ.)

Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. (2016). The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 91, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005>

Soboleva E.V., Guseva A.N. (2010). Chemistry of fossil fuels. Moscow: MS, 312 p. (In Russ.)

Tian Y., Zhao, J., Yang C., Liao Z., Zhang L., & Zhang H. (2012). Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China—Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltenes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 54, pp. 174–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseas.2012.04.010>

Van Krevelen D.W. (1950). Graphical-statistical method for the study of the structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, pp. 269–284.

Xu L., Wang J. (2022). Distribution characteristics of long-chain branched alkanes with quaternary carbon atoms in the Carboniferous shales of the Wuwei Basin, China. *Frontiers in Earth Science*, 9, pp. 1–12. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.819732>

Zhang Y., Su Y., Liu Z., Chen X., Yu J., Di X., Jin M. (2014). Long-chain branched/cyclic alkanes in recent sediment of Lake Fuxian and their environmental implications. *Chinese science bulletin*, 59, pp. 1139–1150. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0159-z>

About the Authors

Ella A. Vtorushina – Cand. Sci. (Chemistry), Expert of the Research and Development Department in the Field of Core and Reservoir Fluids Studies, Tyumen Petroleum Research Centre LLC

42 Maksim Gorkiy St., Tyumen, 625048, Russian Federation

e-mail: EA_Vtorushina@tnnc.rosneft.ru

Mikhail G. Kulikov – Head of the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil

2 Studencheskaya St., Khanty-Mansiysk, 628007, Russian Federation

e-mail: mgk83@bk.ru

Gulmira T. Salakhidinova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher at the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil; Associate Professor at Higher School of Oil, Yugra University

2 Studencheskaya St., Khanty-Mansiysk, 628007, Russian Federation

e-mail: g.salakhidinova@gmail.com

Roman I. Butyrin – Leading Engineer of the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil; Postgraduate Student at Higher School of Oil, Yugra University

2 Studencheskaya St., Khanty-Mansiysk, 628007, Russian Federation

e-mail: butyrinroman@mail.ru

Azim E. Aliev – Leading Engineer of the Laboratory of Chromatographic Research Methods, V.I. Shpilman Research and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil

2 Studencheskaya St., Khanty-Mansiysk, 628007, Russian Federation

e-mail: xalievx@gmail.com

Vitaliy V. Markov – Senior Specialist of the Laboratory of Physical and Chemical Research, Tyumen Petroleum Research Centre LLC

42 Maksim Gorkiy St., Tyumen, 625048, Russian Federation

e-mail: vvmarkov4@tnnc.rosneft.ru

Konstantin S. Savichev – Head of the Department of Geological Exploration Work, Resource Base and Licensing, AngaraOil LLC

42 Maksim Gorkiy St., Tyumen, 625048, Russian Federation

e-mail: kssavichev1@rosneft.ru

Manuscript received 15 January 2025;

Accepted 8 August 2025;

Published 20 December 2025

© 2025 The Authors. This article is published in open access under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)