

Оригинальная статья

Геохимия поверхностных природных проявлений и углеводородных полей техногенного генезиса в бассейне р. Амга (Сибирская платформа)

И. Н. Зуева^{✉,1}, О. Н. Чалая¹, В. А. Каширцев^{1,2},
Ю. С. Глязнецова¹, С. Х. Лифшиц¹

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Российская Федерация,

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

✉ inzu@ipng.ysn.ru

Аннотация

Крупные скопления битумов имеют большое значение как прямые признаки нефтеносности, в то же время в экологических исследованиях их присутствие усложняет диагностику техногенных загрязнений почв и грунтов нефтью и нефтепродуктами. Целью работы было выявление информативных геохимических параметров, которые бы позволили дифференцировать поверхностные природные проявления нефти (высачивание) от техногенных углеводородных полей, сформировавшихся при разливах товарной нефти. На примере естественного поверхностного проявления нефти в бассейне р. Амга и техногенного нефтезагрязнения почвогрунтов на территории Амгинской нефтебазы методами классической битуминологии, ИК-фурье- и газовой хромато-масс-спектрометрии было выполнено сравнительное изучение их состава. Впервые по геохимическим параметрам обнаружены значительные отличия по содержанию углеводородов, смол, асфальтенов и количеству кислородсодержащих соединений в составе нефтезагрязнения в сравнении с естественными нефтепроявлениями на дневной поверхности. Показано, что генетическими параметрами при диагностике загрязнения почв нефтью по составу биомаркеров может быть наличие в его составе, как и в загрязнителе, углеводородов ряда 12- и 13-метилалканов, характерных биологических меток кембрийских и раннепалеозойских нефтей Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области; в амгинском естественном поверхностном проявлении нефти эти биомаркеры не обнаружены. В экологических исследованиях при мониторинге территорий полученные результаты будут полезными для установления техногенного нефтезагрязнения почв и грунтов, не связанного с естественными выходами нефти на дневную поверхность.

Ключевые слова: поверхностное нефтепроявление, разлив нефти, битумоиды, углеводороды-биомаркеры, ИК-фурье- и хромато-масс-спектрометрия

Финансирование. Результаты работы получены в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (№ 122011200369-1) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Благодарности. Авторы благодарят коллег, принимавших участие в выполнении аналитических работ, А.Р. Александрова за предоставленные геологические образцы. Мы также признательны рецензенту и редакторам за замечания и рекомендации, которые улучшили содержание статьи и ее восприятие.

Для цитирования: Зуева И.Н., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Глязнецова Ю.С., Лифшиц С.Х. Геохимия поверхностных природных проявлений и углеводородных полей техногенного генезиса в бассейне р. Амга (Сибирская платформа). *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2024;29(3):384–396. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2024-29-3-384-396>

Geochemical analysis of surface natural seepages and hydrocarbon fields of technogenic origin in the Amga River Basin (Siberian platform)

Iraida N. Zueva^{✉,1}, Olga N. Chalaya¹, Vladimir A. Kashirtsev^{1,2},
Yulia S. Glyaznetsova¹, Sara Kh. Lifshits¹

¹Institute of Oil and Gas Problems,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

²A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

✉ inzu@ipng.ysn.ru

Abstract

The presence of substantial accumulations of bitumen is critically significant as they serve as direct indicators of oil-bearing regions. However, in the context of environmental studies, their existence complicates the assessment of technogenic soil contamination by oil and petroleum products. The objective of this research was to identify informative geochemical parameters that would facilitate the differentiation between natural surface seepages and technogenic hydrocarbon fields resulting from commercial oil spills. This study examined natural surface oil seepages in the Amga River Basin and technogenic oil contamination near the Amga Oil Depot. Employing classical bituminology, Fourier transform infrared spectroscopy, gas chromatography, and mass spectrometry, a comparative analysis of their compositional characteristics was conducted. Notably, significant differences in geochemical parameters, such as the concentrations of hydrocarbons, resins, asphaltenes, and oxygen-containing compounds, were observed when comparing oil pollution to natural surface seepages for the first time. Furthermore, it was demonstrated that genetic parameters for diagnosing soil contamination by oil, based on biomarker composition, could include the presence of 12- and 13-methylalkanes in the hydrocarbon profile of the pollutant. These compounds are recognized as distinctive biological markers of Cambrian and Early Paleozoic oils from the Nepsko-Botuobinsk oil and gas region. Conversely, these biomarkers were absent in the natural surface oil seepages of Amga. The findings of this research may prove valuable in environmental studies, particularly in monitoring efforts aimed at identifying technogenic oil contamination in soils that are not associated with natural oil seeps.

Keywords: seepage, oil spills, bitumoids, hydrocarbons-biomarkers, IR-Fourier spectrometry, gas chromatography, and mass spectrometry

Funding. This study was conducted within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. 122011200369-1) using the equipment provided by the Core Shared Research Facilities of the Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre SB RAS”.

Acknowledgements. The authors express their gratitude to their colleagues who contributed to the analytical work, particularly A.R. Aleksandrov for supplying geological samples. We extend our appreciation to the reviewer and editors for their insightful comments and recommendations, which enhanced both the content and clarity of the article.

For citation: Zueva I.N., Chalaya O.N., Kashirtsev V.A., Glyaznetsova Yu.S., Lifshits S.Kh. Geochemical analysis of surface natural seepages and hydrocarbon fields of technogenic origin in the Amga River basin (Siberian platform). *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2024;29(3):384–396. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2024-29-3-384-396>

Введение

В настоящее время на территории РС(Я) открыто более 40 нефтяных и нефтегазоконденсатных месторождений и широко распространены выходы на дневную поверхность естественных производных нефти, образующих скопления природных битумов [1, 2]. На севере и северо-востоке республики в пределах Анабарской и Оленекской зон битумонакопления известен ряд гипергенных скоплений (месторождений) и проявлений

природных битумов с общими ресурсами более 5 млрд т. Оленекское месторождение битумов, крупнейшее на территории России, расположенное в нижнем течении р. Оленек, представляет собой огромное по масштабам скопление окисленной нефти. Площадь распространения битумонасыщенных пермских пород достигает 5000 тыс. км². Средняя битумонасыщенность песчаников в залежах около 3 %, максимальное содержание 10,8 % (вес.) [1, 3].

С одной стороны, большие скопления битумов имеют большое значение при оценке нефтеносности территорий как прямые признаки процессов генерации, миграции и аккумуляции углеводородов (УВ) [4]. Как правило, осадочные отложения, вмещающие крупные скопления битумов, на погружении содержат крупные залежи УВ [5]. В настоящее время на северо-востоке Сибирской платформы с позиции органической геохимии на основе обобщения большого массива аналитических данных по геохимии разнообразных по составу битумов наиболее обоснованной представляется точка зрения о трех самостоятельных генетических семействах битумов, каждому из которых соответствовали собственные «очаги» нефтегазообразования, разобщенные во времени и пространстве [3, 6]. Крупные месторождения битумов рассматриваются и как источники углеводородного и химического сырья, и с совершенствованием технологий переработки их значение будет возрастать.

С другой стороны, в экологических исследованиях масштабное распространение поверхностных битумопроявлений, охватывающих большие территории, значительно усложняет решение задачи диагностики нефтезагрязнения приповерхностного слоя почв и грунтов от естественных битумопроявлений, которые могут быть приняты за техногенные углеводородные поля, сформировавшиеся при разливах нефти и нефтепродуктов [6–9].

Следует отметить, что к настоящему времени на основе опыта многолетних экологических исследований уже разработаны геохимические критерии, позволяющие дифференцировать нефтезагрязнение от нативного органического вещества (ОВ) почв, представленных современными осадками [10–12]. Они базируются на основных положениях органической геохимии о генезисе нефти, отражающих существующие большие различия в химическом составе и структуре незрелого ОВ почв и донных осадков от продуктов нафтидогенеза (нефти). Процессы нафтидогенеза сопровождаются глубокой переработкой исходного ОВ в диагенезе, при погружении осадочных отложений термической деструкции в процессе катагенеза с образованием жидких УВ (микронефти). Значительно более сложной является задача нахождения признаков, которые бы позволяли отличать продукты естественной дегградации нефти (поверхностные нефтепроявления) от техногенного загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

На территории республики несомненный интерес по интенсивности и мощности нефтенасыщения представляют нефтепроявления в кавернозных известняках танхайской свиты среднего кембрия на северном склоне Алданской антеклизы, с которыми связывают большие перспективы нефтегазоносности [6]. В бассейне р. Амга установлены многочисленные проявления жидкой нефти в гидрогеологических скважинах I-II (Болугур), I-T (с. Амга). Вместе с тем здесь же наблюдаются и естественные выходы нефти на дневную поверхность [13–15], которые в данной работе представляют особый интерес для сравнения с техногенными углеводородными полями, образовавшимися в результате разлива товарной нефти Талаканского месторождения на территории Амгинской нефтебазы.

Материал и методы исследования

Материалом исследования послужили нефтенасыщенные образцы керна скважин II (Болугур), I-T (с. Амга) и поверхностного нефтепроявления на левом берегу р. Амга, а также образцы почв с территории Амгинской нефтебазы, подвергшейся техногенному загрязнению.

Аналитические определения выполнены по общепринятой схеме битуминологических исследований с использованием современных методов анализа [16]. Комплекс аналитических исследований включал определение в породах органического углерода методом сжигания, холодную экстракцию хлороформных битумоидов из пород и почв, определение группового компонентного и углеводородного состава методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии и структурно-группового состава битумоидов и их фракций методом ИК-фурье-спектromетрии. Хромато-масс-спектрометрические (ГХ/МС) исследования насыщенных УВ проводили на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890 с интерфейсом и высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Масс-хроматограммы УВ получены по общему ионному току и характеристическим фрагментным ионам. Идентификация индивидуальных УВ проводилась компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе [17].

Целью настоящей работы является сравнительное изучение особенностей состава естественного поверхностного проявления нефти в пойме

среднего течения р. Амга и нефтезагрязнения почв на территории Амгинской нефтебазы. Для этого было необходимо провести исследования состава поверхностного нефтепроявления для выяснения его природы и генетического единства с нефтями из бологурских скважин по составу молекул-биомаркеров. Что касается поллютанта – нефти Талаканского месторождения, ее генезис достаточно изучен, и показано генетическое единство с нефтями венд-кембрийских отложений Непско-Ботуобинской НГО [18]. Конечная цель работы – выявление информативных геохимических параметров, которые бы позволили дифференцировать поверхностные природные проявления нефти (высачивание или выход на поверхность нефтенасыщенных пород) от техногенных углеводородных полей, сформировавшихся при разливах нефти. В экологических исследованиях при мониторинге территорий решение этой задачи имеет важное значение для установления техногенного нефтезагрязнения почв и грунтов, не связанного с естественными выходами нефти на дневную поверхность [19–21].

Результаты исследований и обсуждение

Ранее проведенные геохимические исследования показали, что генезис нефтей из бологурских скважин в среднекембрийских отложениях танхайской свиты связан с куонамской горючесланцевой формацией Юдомо-Оленекской фациальной области [6, 15]. В табл. 1 дана сравнительная геохимическая характеристика нефтенасыщенных образцов танхайской свиты из керна бологурских скважин и поверхностного проявления нефти (высачивания на дневную поверхность) для выяснения его генетической природы.

Как видно из приведенных данных, образцы керна характеризуются очень высоким битумонасыщением. Битумы по классификации [22] в соответствии с данными группового состава относятся к классам нефтей и малт, последние по преобладанию углеводородных компонентов (до 62,6 %) практически близки к нефтям.

Изученные образцы из поверхностного нефтепроявления характеризуются высоким выходом битумоидов (0,155–0,229 %) на породу, еще более высокое содержание битумоида – 13,748 %

Таблица 1

Геохимическая характеристика естественных битумопроявлений (бассейн р. Амга) и нефтезагрязненных почв (Амгинская нефтебаза)

Table 1

Geochemical characteristics of natural bitumen in the Amga River Basin and oil-contaminated soils near the Amga Oil Depot

Место отбора Sampling site	Номер Number well	Глубина, м Depth, m	Литология Lithology	Тип битума Type of bitumen	$\alpha_{\text{сб}},\%$ $\alpha_{\text{снв}},\%$	Групповой компонентный состав битумоидов,% Group component composition ChB,%		
						УВ HC	смолы resins	асфальт. комп-ты asphaltenes
С. Амга w. Amga	Т-1	75	Известняки нефтенасыщенные трещиновато-кавернозные Limestones oil-saturated fractured cavernous	Мальта Maltha	13,748	57,6	30,4	11,4
Пос. Бологур Settl. Bologur	Б-3	282		Нефть Oil	0,924	70,2	18,6	11,0
	Б-3	283		Мальта Maltha	2,243	62,6	17,7	19,3
	Б-3	284		Мальта Maltha	2,328	55,5	22,0	22,1
Левый берег р. Амга Left shore R. Amga	Нефтепроявление на дневной поверхности Surface seep of oil	Известняки доломитизированные, нефтенасыщенные Dolomitized limestones, oil-saturated	Асфальт Asphalt	0,155	30,2	46,4	23,4	
				0,229	29,3	42,7	28,0	
Амгинская нефтебаза Amginskaya oil depot	Разлив нефти Oil spill	Почвы, загрязненные нефтью Soils polluted with oil	Нефтезагрязнение Oil pollution	6,952	70,8	27,7	1,5	

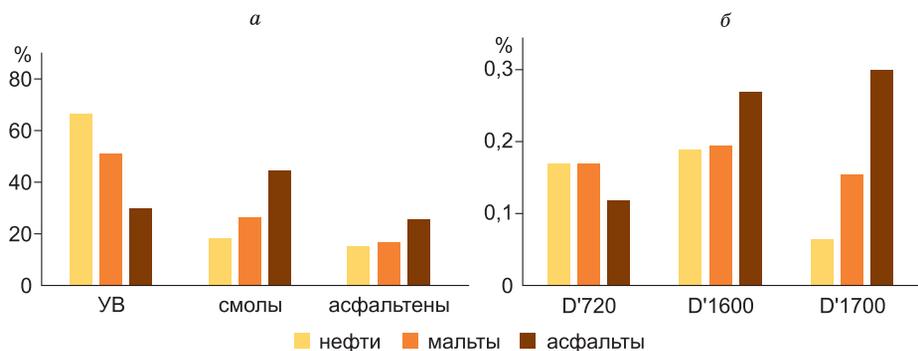


Рис. 1. Изменение геохимических параметров в гипергенном ряду природных битумов (бассейн р. Амга): *a* – группового компонентного состава; *б* – относительных коэффициентов поглощения: D'_{720} – длинных метиленовых цепей $(CH_2)_n$, $n > 4$; D'_{1600} – ароматических циклов; D'_{1700} – карбонильных групп

Fig. 1. Changes in the geochemical parameters of the hypergenesis row of natural bitumens (Amga River Basin): *a* – group component composition; *б* – relative absorption coefficients: D'_{720} – long methylene chains $(CH_2)_n$, $n > 4$; D'_{1600} – aromatic cycles; D'_{1700} – carbonyl groups; нефти – oils, мальты – maltha, асфальты – asphaltes

установлено в образцах из керна. Образцы из поверхностного нефтепроявления с преобладанием асфальто-смолистых компонентов (до 70,7 %, УВ около 30 %) и относятся к классу асфальтов [22]. Следует отметить, что содержание компонентов, доэкстрагированных горячей экстракцией после холодной, на порядок ниже, что характерно для эпигенетических битумоидов. Это отражают и высокие значения коэффициента битуминозности $B_{хб}$ от 35 до 52 %.

Исходя из того, что изученные битумоиды из керновых проб и поверхностного нефтепроявления относятся к различным классам битумов, можно проследить направленность изменения их химического состава в процессе гипергенеза от окисленных нефтей и мальт до асфальтов.

Современный состав битумов сформировался в результате испарения легких фракций УВ, остаточного накопления асфальто-смолистых компонентов и процессов окисления различной степени интенсивности при подъеме нефтесодержащих горизонтов в зону гипергенеза [1, 4, 22]. Выяснение влияния вторичных процессов на изменение исходного состава нефти возможно на основе детального изучения геохимии битумопроявлений. С позиций органической геохимии в решении этой задачи важное значение имеет знание о составе исходной нефти, особенности которой предопределены природой ОВ нефтематеринских пород.

Как видно из полученных результатов (см. табл. 1), изменения состава нефтей в зоне гипергенеза привели к образованию ряда асфальтовых битумов: нефти → мальты → асфальты. В одной

из предыдущих работ [6] уже было показано, что генезис среднекембрийской нефти из Бологурской скважины 1-П, которая отнесена ко второму семейству нефтепроявлений в среднекембрийских отложениях, генетически связан с аквагенным ОВ горючесланцевой формацией Юдомо-Оленекской фациальной области, что позволило данную нефть рассматривать как исходную.

Изменения состава нефтей в зоне гипергенеза от мальт к асфальту сопровождалось уменьшением содержания масел от 70 до 29 % и увеличением суммы смол от 18 до 46 % и асфальтовых компонентов от 11 до 28 % (рис.1, *a*).

Химическое (неорганическое) окисление привело к образованию главным образом значительного количества кислородсодержащих соединений в составе смол – карбоновых кислот, кетонов, эфиров [2]. По данным ИК-фурье-спектроскопии (см. рис. 1, *б*), в химической структуре битумоидов в 4 раза возросло количество карбонильных групп (D'_{1700}), увеличилось количество гидроксильных групп (D'_{3400}) и эфирных связей (D'_{1170} и D'_{1250}). В структурно-групповом составе битумоидов установлены изменения в направлении ароматизации (D'_{1600}) усредненной молекулы с уменьшением участия алкановых соединений с длинными метиленовыми цепями (D'_{720}).

При выяснении источника генерации таких сложных природных объектов, как гипергенно преобразованные нафтиды, большими возможностями обладает геохимия биомаркеров [6, 10]. Применение метода ГХ/МС в геохимических исследованиях позволяет с большой степенью надежности реконструировать условия формиро-

**Состав насыщенных углеводородов в битумоидах
из естественных нефтепроявлений и нефтезагрязненной территории (бассейн р. Амга)**

Table 2

**Composition of saturated hydrocarbons in bitumoids
from natural seepages and oil-polluted areas (Amga River Basin)**

Параметры / Parameters	Значения/ Values		
Характер нефтепроявления Characteristics of oil show	мальта maltha	асфальт asphalt	нефтезагрязнение oil pollution
Вид образца Sample kind	керн нефтенасыщенный oil-saturated core	поверхностное нефтепроявление surface seepage	почва soil
Фракция / Fraction	УВ*/ НС*	М-Н**УВ / М-Н**НС	УВ/ НС
Состав насыщенных алкановых углеводородов / Saturated alkanes hydrocarbons composition			
$\sum_{\text{н.к.}} \text{nC}_{20} / \sum_{\text{н.к.}} \text{nC}_{21} \text{-к.к.} / \sum_{\text{b.b.}} \text{nC}_{20} / \sum_{\text{н.к.}} \text{nC}_{21} \text{-f.b.}$	0,94	2,05	5,20
Макс. n-алканов / Max. n-alkanes	nC ₁₈	nC _{16,15,17}	nC ₁₇
Коэф. нч/ч / Carbon Preference Index (CPI)	0,98	1,12	1,16
Изопреноиды/n-алканы Isoprenoids/n-alkanes	0,14	0,36	0,46
Пристан/фитан / Pristan/phytan	0,97	1,23	0,70
Пристан/норпристан / Pristan/norpristan	1,24	1,34	1,02
iC ₁₉ /nC ₁₇	0,44	0,82	0,76
iC ₂₀ /nC ₁₈	0,45	1,03	1,62
iC ₁₉ +iC ₂₀ /nC ₁₇ +nC ₁₈	0,44	0,90	1,10
Состав полициклических насыщенных углеводородов / Composition of polycyclic saturated hydrocarbons			
Гопаны, моретаны, хейлантаны (m/z 191) Hopanes, moretans, cheilantans (m/z 191)			
T _s /T _m	0,51	0,56	0,41
Моретаны/гопаны / Moretans/hopanes	0,09	0,07	0,10
Трицикланы/гопаны / Tricyclanes/hopanes	1,10	0,51	1,50
Гопан/адиантан / Gopan/adiantan	1,35	2,59	1,68
Гомогопановый индекс / Homopane index	0,10	0,12	0,14
Стераны (m/z217) / Sterany (m/z217)			
C ₂₈ /C ₂₉	0,45	0,66	0,24
ДС/РС*** / DS/RS***	0,60	0,31	0,30

Обозначения / Symbols: *УВ – углеводороды / *НС – hydrocarbons; **М-Н метано-нафтеновые / М-Н – methanenaphthenic; ***ДС/РС – диастераны/регулярные стераны / ***DS/RS – diasterane/regular sterane.

вания нефтепродуцирующих отложений и определять особенности состава углеводородных флюидов, генерированных различными генетическими типами ОБ. Полученные данные по ГХ/МС показали, что насыщенные УВ характеризуются близким распределением для разных классов гипергенного ряда битумов (табл. 2).

В их составе преобладают относительно низкомолекулярные гомологи с максимумами распределения на n-C₁₅₋₁₇, что свойственно аквагенному ОБ. Соотношение изопреноиды/n-алканы

равно 0,14–0,36. Коэффициент нч/ч близок к единице, что указывает на достаточно высокую термическую зрелость исходного для этих нефтей ОБ.

Распределение трицикланов, гопанов и стеранов представлено на рис. 2, идентификация пиков приведена в табл. 3. В целом их распределение также носит близкий характер для всего гипергенного ряда, что могло быть обусловлено единой природой исходного ОБ, которое формировалось в близких восстановительных условиях

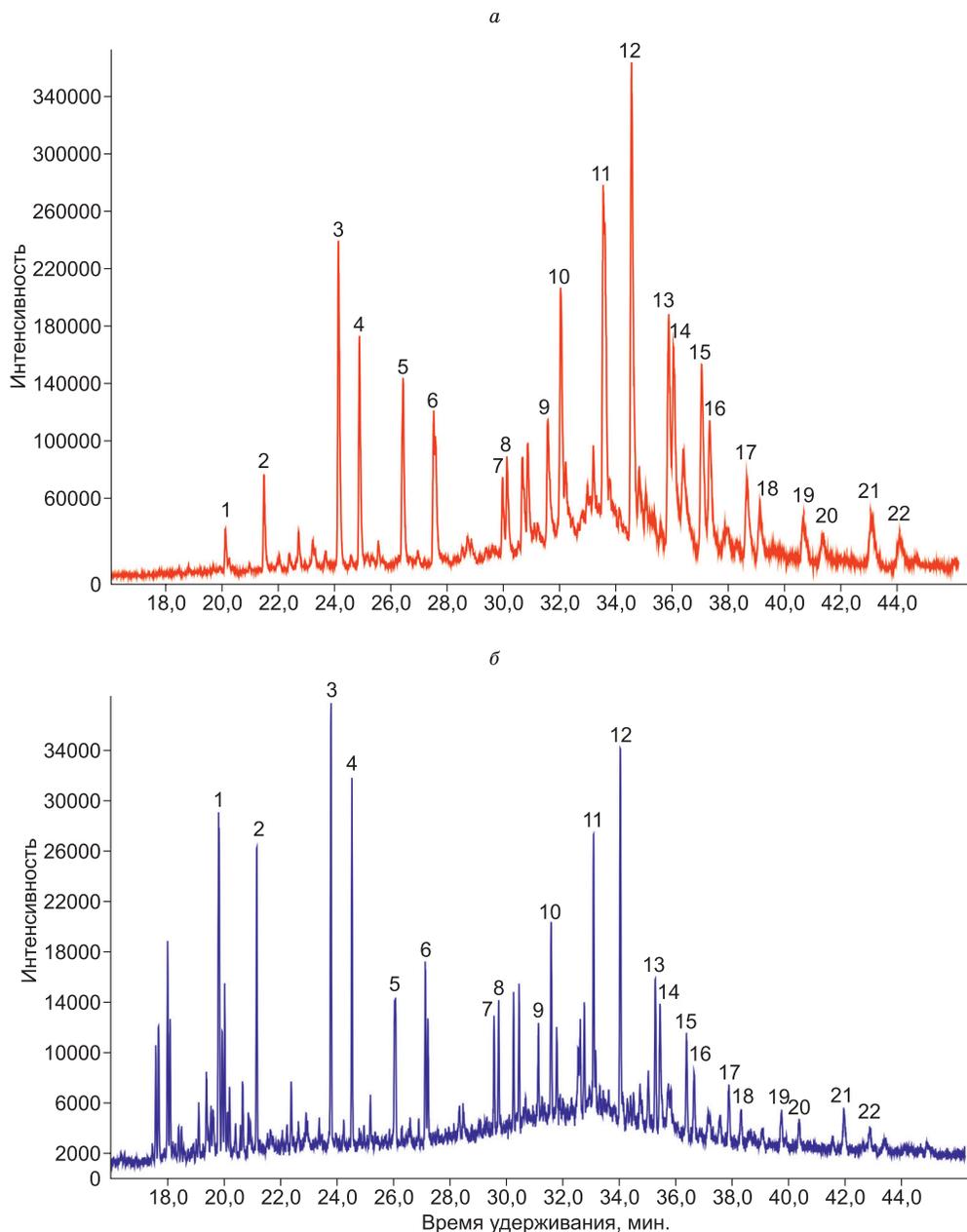


Рис. 2. Хромато-масс-фрагментограмма (m/z 191) распределения терпановых углеводородов: *а* – естественное поверхностное проявление нефти (бассейн р. Амга); *б* – нефтезагрязнение (Амгинская нефтебаза)

Fig. 2. GC-Mass Spectrometry (m/z 191) showing the distribution of terpane hydrocarbons: *a* – natural seepage (Amga River Basin); *b* – oil pollution (Amga Oil Depot)

в субаквальной обстановке, на что указывает значительное количество трициклических хейлантанов и хорошая сохранность гомогопанов C_{35} [23, 24]. На долю гопановых структур приходится 63,3–69,9 %, среди них гопан преобладает над адиантаном. В составе гомогопанов S-изомеры преобладают над R-изомерами, что отражает преобладание геогопанов над биогопанами, т. е. достаточно высокую зрелость генерировавшие-

го ОВ. Среди стеранов преобладают этилхолестаны. Достаточно велика роль этилдиахолестана C_{29} [23, 24].

Таким образом, полученные результаты показали, что при большой разнице в групповом составе и химической структуре образцы изученного гипергенного ряда битумов от нефтей до асфальтов поверхностного нефтепроявления по составу и характеру распределения индивиду-

Идентификация терпановых углеводородов на масс-фрагментограммах m/z 191

Identification of terpane hydrocarbons on Mass Spectrometry m/z 191

Условное обозначение Symbol	Номер пика Peak No.	Эмпирическая формула Empirical formula	Молекулярный вес Molecular weight	Название структуры Structure name
T ₂₁	1	C ₂₁ H ₃₈	290	Tricyclic terpane (cheilanthan)
T ₂₁	2	C ₂₁ H ₃₈	290	Tricyclic terpane (cheilanthan)
T ₂₃	3	C ₂₃ H ₄₂	318	Tricyclic terpane (cheilanthan)
T ₂₄	4	C ₂₄ H ₄₄	332	Tricyclic terpane (cheilanthan)
T ₂₆	5	C ₂₆ H ₄₈	360	Tricyclic terpane (cheilanthan)22s
T ₂₆	6	C ₂₆ H ₄₈	360	Tricyclic terpane (cheilanthan)22r
T ₂₈	7	C ₂₈ H ₅₂	388	Tricyclic terpane (cheilanthan)22s
T ₂₈	8	C ₂₈ H ₅₂	388	Tricyclic terpane (cheilanthan)22r
T ₂₉	9	C ₂₉ H ₅₄	416	Tricyclic terpane (cheilanthan)22s
T ₂₉	10	C ₂₉ H ₅₄	416	Tricyclic terpane (cheilanthan)22r
h ₂₉	11	C ₂₉ H ₅₀	398	Adiantan
h ₃₀	12	C ₃₀ H ₅₂	412	Hopan
h ₃₁	13	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H),21β(H) - homogopane (22S)
h ₃₁	14	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H),21β(H) - homogopane (22R)
h ₃₂	15	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H),21β(H)- biohopan (22S)
h ₃₂	16	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H),21β(H)- bio homogopane (22R)
h ₃₃	17	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H),21β(H)- trishomogopane (22S)
h ₃₃	18	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H),21β(H)- trishomogopane (22R)
h ₃₄	19	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H),21β(H)- tetrakishomohopane (22S)
h ₃₄	20	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H),21β(H)- tetrakishomohopane (22R)
H ₃₅	21	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H),21β(H)- pentakishomohopane (22S)
H ₃₅	22	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H),21β(H)- pentakishomohopane (22R)

альных насыщенных УВ, в том числе и биомаркеров, оказались близки между собой, что доказывает их генетическое единство.

Интересно отметить, что изученные образцы как из скважин, так и из поверхностного нефтепроявления обнаруживают большое сходство с нефтями венд-кембрийских отложений Непско-Ботуобинской НГО по составу реликтовых УВ с той лишь разницей, что в составе насыщенных УВ амгинских нефтепроявлений не обнаружены характерные для непско-ботуобинских нефтей **биометки ряда 12- и 13-метилалканов**. По этому признаку поверхностные амгинские нефтепроявления в танхайской свите обнаруживают сходство со вторым семейством нефтепроявлений в среднекембрийских отложениях, генетически связанных с куонамской горючесланцевой формацией [13].

Нефтезагрязнение почв. Наряду с природными нефтепроявлениями в бассейне р. Амга было

изучено нефтезагрязнение почв на Амгинской нефтебазе. На ее территории при аварийном разрыве резервуара, в котором хранилась товарная нефть Талаканского месторождения, произошел разлив около 500 м³ нефти на площади в 3300 м², вызвавший загрязнение почв. Были изучены состав загрязнителя и нефтезагрязненных проб почв и дана количественная оценка остаточного содержания нефтяных углеводородных соединений в почвах [11].

Характеристика загрязнителя. Из аварийного резервуара была проанализирована проба загрязнителя, которая характеризуется близкими физико-химическими свойствами с нефтями Талаканского месторождения. Нефти этого месторождения относятся к первому генетическому семейству нафтидов (битумов) северо-востока Сибирской платформы [6, 18]. Небольшие различия в групповом компонентном составе данной пробы от талаканских нефтей по содержа-

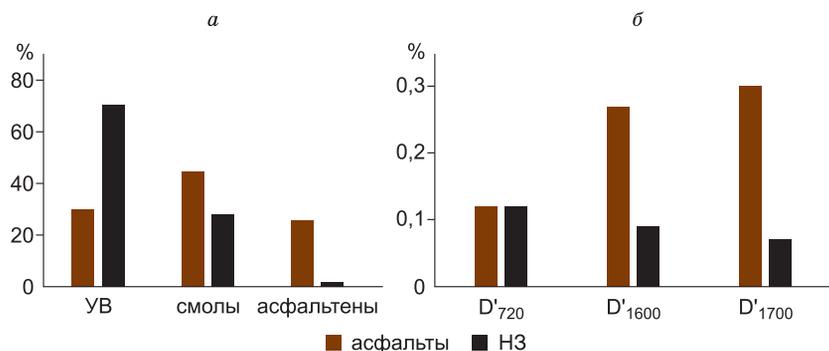


Рис. 3. Сравнение геохимических параметров поверхностного проявления нефти (асфальт) и нефтезагрязнения почв (НЗ), бассейн р. Амга: *a* – групповой компонентный состав; *б* – спектральные коэффициенты поглощения: D'_{720} – длинных метиленовых цепей $(CH_2)_n$, $n > 4$; D'_{1600} – ароматических циклов; D'_{1700} – карбонильных групп

Fig. 3. Comparison of geochemical parameters of natural seepage (asphalt) and oil pollution of soils (OP), Amga River Basin: *a* – group component composition; *б* – spectral absorption coefficient: D'_{720} – long methylene chains $(CH_2)_n$, $n > 4$; D'_{1600} – aromatic cycles; D'_{1700} – carbonyl groups

нию смол (25,6 против 7,6–15,5 %) и асфальтенов (2,1 и 0,2–0,9 %) обусловлены потерей легколетучих компонентов. Важно отметить, что по данным ГХ/МС индивидуальный состав насыщенных УВ пробы загрязнителя идентичен талаканским нефтям и характеризуется преобладанием алканов нормального строения. В составе н-алканов относительно низкомолекулярные гомологи с максимумом распределения на nC_{15} – nC_{17}

преобладают над высокомолекулярными, фитан над пристаном. Установлено присутствие реликтовых УВ ряда 12- и 13-метилалканов – характерных биометок для древних нефтей первого генетического семейства из продуктивных горизонтов месторождений Непско-Ботубобинской НГО [6,18]. К данному генетическому семейству, как видно из полученных данных, относилась и талаканская нефть из аварийной емкости.

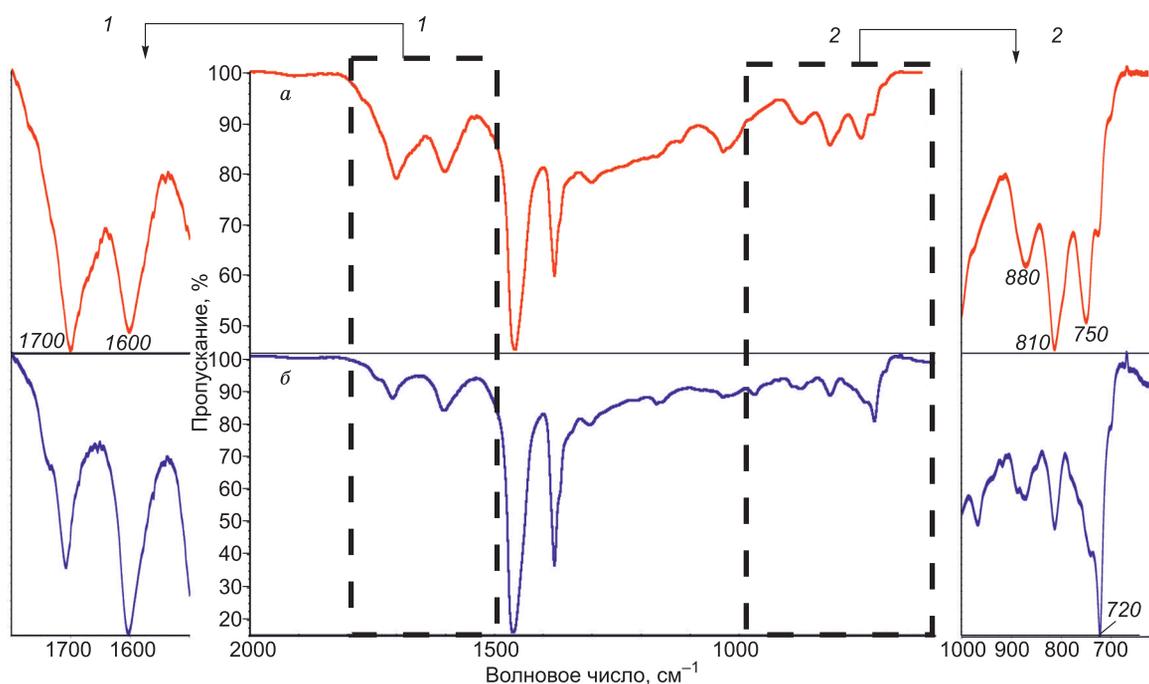


Рис. 4. Сравнение ИК-спектров битумоидов естественного проявления нефти (*a*) и нефтезагрязнения (*б*), бассейн р. Амга

Fig. 4. Comparison of IR spectra of bitumoids from natural seepage (*a*) and oil pollution in soils (*б*), Amga River Basin

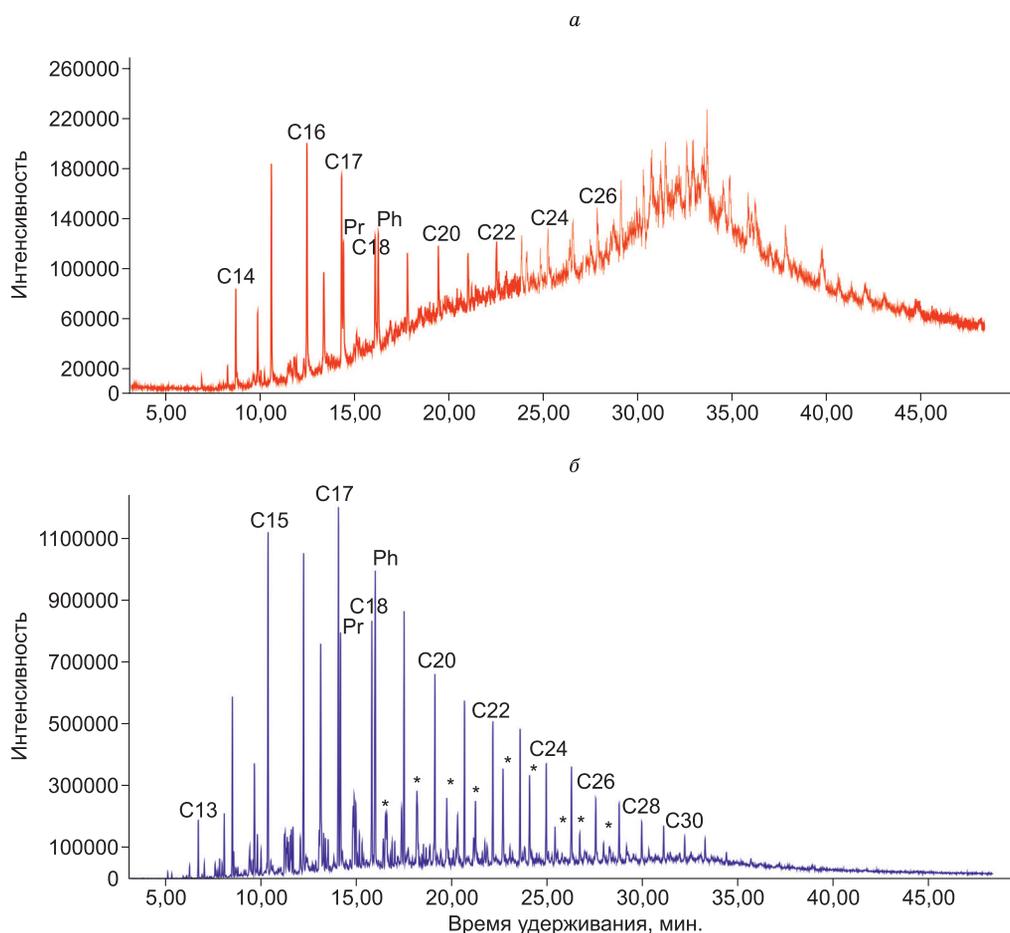


Рис. 5. Хромато-масс-фрагментограммы фракции УВ поверхностного проявления нефти (а) и нефтезагрязнения почв (б). Бассейн р. Амга

Fig. 5. GC-Mass Spectrometry of the hydrocarbon fraction of natural seepage (а) and oil pollution in soils (б). Amga River Basin

Характеристика нефтезагрязнения. Пробы почв были отобраны на разном расстоянии от аварийной емкости. Выход битумоида соответствовал уровню загрязнения от низкого до высокого [25]. Пробы с высоким и средним уровнем загрязнения близки загрязнителю по групповому компонентному составу, особенностям химической структуры по данным ИК-спектрометрии и особенностям распределения насыщенных УВ.

В табл. 1 дана сравнительная характеристика естественного проявления нефти на дневной поверхности и нефтезагрязнения, которые территориально расположены в пределах одного района (бассейн р. Амга). Как и следовало ожидать, достаточно четко выражены значительные различия в их групповом компонентном составе как по содержанию УВ, так и асфальтово-смолистых компонентов (рис. 3, а).

Из приведенных выше данных видно, что состав нефтезагрязнения как и загрязнителя – нефти заметно не затронут процессами гипергенеза в отличие от естественного нефтепроявления, представленного асфальтом, который является продуктом глубокого гипергенного преобразования нефти, т. е. изученные образцы относятся к разным классам гипергенного ряда битумов [22]. Значительные различия для них прослеживаются и в химической структуре битумоидов. Как видно из ИК-спектров битумоидов (рис. 4), в естественном нефтепроявлении (асфальт) в несколько раз выше количество кислородсодержащих групп (D_{1700} и D_{3300}) и ароматических циклов (D_{750} , D_{810} , D_{880} , D_{1600}). Полученные данные отражают влияние целого ряда факторов на формирование современного состава асфальта – испарение легких фракций УВ, остаточное на-

копление асфальтово-смолистых компонентов и процессы химического окисления нефти.

Вместе с тем, следует отметить, что естественное нефтепроявление и нефтезагрязнение в целом достаточно близки по распределению насыщенных УВ (см. рис. 2 и 5). Различия между ними заключаются лишь в том, что в составе насыщенных УВ естественного проявления нефти не обнаружены биомаркеры ряда 12- и 13-метилалканов, которые присутствуют в нефтезагрязнении и загрязнителе (талаканской нефти).

Таким образом, можно считать, что информативными геохимическими параметрами для диагностики загрязнения почв нефтью по составу биомаркеров может быть наличие в его составе УВ ряда 12- и 13-метилалканов, характерных биологических меток кембрийских и раннепалеозойских нефтей первого генетического семейства Непско-Ботуобинской НГО.

Заключение

Впервые на примере естественного поверхностного проявления нефти в бассейне р. Амга и техногенного нефтезагрязнения почв на территории Амгинской нефтебазы выполнено сравнительное изучение их состава. По геохимическим параметрам обнаружены значительные различия по содержанию УВ, смол, асфальтенов, а также по количеству кислородсодержащих соединений в составе нефтезагрязнения в сравнении с естественными нефтепроявлениями на дневной поверхности. При выяснении вопросов об источниках генерации естественных нефтепроявлений и техногенных углеводородных полей на рассматриваемой территории методом ГХ/МС получена ценная информация по составу реликтовых УВ. Показано, что генетическими параметрами при диагностике загрязнения почв нефтью по составу биомаркеров может быть наличие УВ ряда 12- и 13-метилалканов, характерных биологических меток кембрийских и раннепалеозойских нефтей Непско-Ботуобинской НГО; в амгинском естественном поверхностном проявлении нефти эти соединения не обнаружены. В экологических исследованиях при мониторинге территорий полученные результаты имеют важное значение для установления техногенного нефтезагрязнения почв и грунтов, не связанного с естественными выходами нефти на дневную поверхность.

Список литературы / References

1. Иванов В.В., Клубов Б.А., *Нафтоиды и нафтиды северо-востока СССР*. М.: Наука; 1979. 148 с.

Ivanov V.V., Klubov B.A. *Naphthoids and naphthides of the north-east of the USSR*. Moscow: Nauka; 1979. 148 p. (In Russ.)

2. Каширцев В.А. *Природные битумы северо-востока Сибирской платформы*. Якутск: ЯФ СО АН СССР; 1988. 104с.

Kashirtsev V.A. *Natural bitumens of the northeast of the Siberian platform*. Yakutsk: YaF Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences; 1988. 104 p. (In Russ.)

3. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Иванов В.Л., Сафронов А.Ф. Месторождения природных битумов на северо-востоке Сибирской платформы (Российский сектор Арктики). *Геология и геофизика*. 2010;51(1): 93–105.

Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E., Ivanov V.L., Safronov A.F. Natural bitumen deposits in the northeast of the Siberian platform (Russian Arctic sector). *Geology and Geophysics*. 2010;51(1):93–105. (In Russ.)

4. Гольдберг И.С. *Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения)*. Л.: Недра; 1981. 196 с.

Goldberg I.S. *Natural bitumen of the USSR (Patterns of formation and placement)*. Leningrad: Nedra; 1981. 196p. (In Russ.)

5. Леворсен А. *Геология нефти и газа*. М.: Мир; 1970. 609 с.

Levorsen A. *Geology of oil and gas*. Moscow: Mir; 1970. 609 p.

6. Каширцев В.А. *Геология и органическая геохимия осадочных бассейнов Восточной Сибири*. Новосибирск: ИНГГ СО РАН; 2015. 251 с.

Kashirtsev V.A. *Geology and organic geochemistry of sedimentary basins of Eastern Siberia*. Novosibirsk: INGG SB RAS; 2015. 251 p. (In Russ.)

7. Rovere M., Mercorella A., Frapiccini E., et al. Geochemical and Geophysical Monitoring of Hydrocarbon Seepage in the Adriatic Sea. *Sensors* (Basel). 2020; 20(5):1504. <https://doi.org/10.3390/s20051504>.

8. Hosseini A., Saberi M.H., ZareNezhad B. Significance of petroleum seepages in hydrocarbon exploration case study of Khourian Desert, Central Iran. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2022;(12):1649–1663. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01440-7>

9. Harris P.T., Chapter 6 - *Seafloor geomorphology-coast, shelf, and abyss*. In: P.T. Harris, E. Baker (eds), *Seafloor Geomorphology as Benthic Habitat* (Second Edition), Elsevier; 2020, pp. 115–160, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814960-7.00006-3>

10. Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Глязнецова Ю.С. Физико-химические методы исследования загрязнения почв нефтепродуктами. В кн.: *Труды II Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EURASTRENCOLD-2004, г. Якутск, 16–20 августа 2004 г.* Якутск: Якутский филиал Издательства СО РАН; 2004. С. 155–163.

Zueva I.N., Chalaya O.N., Lifshits S.Kh., Glyaznetsova Yu.S. Physic-chemical methods for studying soil con-

tamination with petroleum products. In: *Proceedings of the 2-nd Eurasian Symposium on the Problems of Strength of Materials and Machines for Cold Climate Regions EURASTRENCOLD-2004, Yakutsk, August 16–20, 2004*. Yakutsk: Yakutsk Branch of the SB RAS Publishing House; 2004. P. 155–163. (In Russ.)

11. Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. *Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории Якутии (состав, распространение, трансформация)*. Якутск: Ахсаан; 2010. 160 с.

Glyaznetsova Y.S., Zueva I.N., Chalaya O.N., Lifshits S.Kh. *Oil pollution of soils and bottom sediments on the territory of Yakutia (composition, distribution, transformation)*. Yakutsk: Ahsaan; 2010. 160 p. (In Russ.)

12. Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н. и др. Параметры нативного углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон. *Почвоведение*. 2019;(11):1307–1321. <https://doi.org/10.1134/S0032180X1911008X>.

Pikovskiy Yu. I., Smirnova M. A., Gennadiev A. N., et al. Parameters of the native hydrocarbon state of soils of different bioclimatic zones. *Eurasian Soil Science*. 2019;(11):1307–1321. <https://doi.org/10.1134/S0032180X1911008X>. (In Russ.)

13. Каширцев В.А., Микуленко К.И., Сафронов А.Ф. и др. Геохимия венд-кембрийских нефтепроявлений Лено-Амгинского междуречья (Сибирская платформа). В кн.: *Актуальные вопросы геологии нефти и газа Сибирской платформы*. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН; 2004. С. 156–168.

Kashirtsev V.A., Mikulenko K.I., Safronov A.F., et al. Geochemistry of Vendian-Cambrian oil shows in the Lena-Amga interfluvium (Siberian platform). In: *Current issues in the geology of oil and gas of the Siberian platform*. Yakutsk: YaF Publishing House SB RAS; 2004, pp. 156–168. (In Russ.)

14. Баженова Т.К., Макаров К.К., Ипатов Ю.И. Закономерности и распространение вязких и твердых битумов Сибирской платформы. В кн.: *Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов*. Л.: Недра; 1979. С. 97–115.

Vazhenova T.K., Makarov K.K., Ipatov Yu.I. Regularities and distribution of viscous and solid bitumen of the Siberian platform. In: *Patterns of formation and placement of natural bitumen accumulations*. Leningrad: Nedra; 1979, pp. 97–115. (In Russ.)

15. Сафронов А.Ф., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Александров А.Р. Естественный выход нефти в пойме р. Амга. (Сибирская платформа). *Геология и геофизика*. 2014; 55(11):1661–1666.

Safronov A.F., Chalaya O.N., Zueva I.N., Alexandrov A.R. Natural oil seep in the floodplain of the river Amga. (Siberian platform). *Geology and Geophysics*. 2014; 55(11):1661–1666. (In Russ.)

16. *Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород*. Под ред. В.А. Успенского, К.Ф. Родионовой, А.И. Горской, А.П. Шишкиной. Л.: Недра; 1966. 316 с.

Guide to the analysis of bitumen and dispersed organic matter of rocks. Ed. V.A. Uspensky, K.F. Rodionova, A.I. Gorsky, A.P. Shishkina. Leningrad: Nedra; 1966. 316 p. (In Russ.)

17. Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. *Масс-спектры нефтяных углеводородов*. М.: Недра; 1986. 310 с.

Petrov A.A., Golovkina L.S., Rusinova G.V. *Mass spectra of petroleum hydrocarbons*. Moscow: Nedra; 1986. 310 p. (In Russ.)

18. *Геохимия нефтей востока Сибирской платформы*. Якутск; ЯНЦ СО РАН; 2009. 180 с.

Geochemistry of oils from the eastern Siberian platform. Yakutsk; YANTS SB RAS; 2009. 180 p. (In Russ.)

19. Патин С.А. *Нефть и экология континентального шельфа*. М.: ВНИРО; 2017. 327 с.

Patin S.A. *Oil and the ecology of the continental shelf*. Moscow: VNIRO; 2017(1). 327 p. (In Russ.)

20. Razaz M., Di Iorio D., Wang B., et al. Variability of a natural hydrocarbon seep and its connection to the ocean surface. *Scientific Reports*. 2020;10(1):12654. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68807-4>

21. Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р. Нефтяные углеводороды в донных отложениях: состав, идентификация, механизмы трансформации (обзор). *Российский журнал прикладной экологии*. 2020;1(21):41–51.

Valiev V. S., Ivanov D.V., Shagidullin R.R. Petroleum hydrocarbons in bottom sediments: composition, identification, transformation mechanisms (review). *Russian Journal of Applied Ecology*. 2020;1(21):41–51. (In Russ.)

22. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. *Основы генетической классификации битумов*. Л.: Недра; 1964. 268 с.

Uspensky V.A., Radchenko O.A., Glebovskaya E.A. *Basics of genetic classification of bitumen*. Leningrad: Nedra; 1964. 268 p. (In Russ.)

23. Петров Ал.А. *Углеводороды нефти*. М.: Наука; 1984. 264 с.

Petrov Al.A. *Petroleum hydrocarbons*. Moscow: Nauka; 1984. 264 p. (In Russ.)

24. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The biomarker guide*. Second ed. V. I, II. Cambridge: University Press; 2005. 1155 p.

25. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. *Техногенное загрязнение природных вод и его экологические последствия*. М.: Недра; 2001. 94 с.

Goldberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I., Kazenonov S.M. *Technogenic pollution of natural waters and its environmental consequences*. Moscow: Nedra; 2001. 94 p. (In Russ.)

Об авторах

ЗУЕВА Ираида Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7576-8282>, ResearcherID: J-9373-2018, SPIN: 7077-5638; e-mail: inzu@ipng.ysn.ru

ЧАЛАЯ Ольга Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-9662-2028>, ResearcherID: J-9329-2018, SPIN: 2089-0840; e-mail: oncha@ipng.ysn.ru

КАШИРЦЕВ Владимир Аркадьевич, член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-3873-1901>, ResearcherID: N-1655-2014, SPIN: 5290-8156, e-mail: KashirtcevVA@ipgg.sbras.ru

ГЛЯЗНЕЦОВА Юлия Станиславовна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-9195-5296>, ResearcherID: J-9714-2018, SPIN: 5098-6920, e-mail: glyaz1408@mail.ru

ЛИФШИЦ Сара Хаимовна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-5881-2720>, ResearcherID: K-1438-2018, SPIN: 1875-9316, e-mail: shlif@ipng.ysn.ru

Вклад авторов

Зуева И.Н. – разработка концепции, методология, проведение исследования, создание черновика рукописи; **Чалая О.Н.** – методология, проведение исследования, визуализация; **Каширцев В.А.** – разработка концепции, руководство исследованием, редактирование рукописи; **Глязнецова Ю.С.** – методология, проведение исследования, визуализация, редактирование рукописи; **Лифшиц С.Х.** – проведение исследования, редактирование рукописи

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

About the authors

ZUEVA, Iraida Nikolaevna, Cand. Sci. (Geol. and Mineral.), Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-7576-8282>, ResearcherID: J-9373-2018, SPIN: 7077-5638, e-mail: inzu@ipng.ysn.ru

CHALAYA, Olga Nikolaevna, Cand. Sci. (Geol. and Mineral.), Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-9662-2028>, ResearcherID: J-9329-2018, SPIN: 2089-0840, e-mail: oncha@ipng.ysn.ru

KASHIRCEV, Vladimir Arkadievich, Dr. Sci. (Geol. and Mineral.), Corresponding member of RAS, Chief Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-3873-1901>, ResearcherID: N-1655-2014, SPIN: 5290-8156, e-mail: KashirtcevVA@ipgg.sbras.ru

GLYAZNETSOVA, Yuliya Stanislavovna, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory, <https://orcid.org/0000-0002-9195-5296>, ResearcherID: J-9714-2018, SPIN: 5098-6920, e-mail: glyaz1408@mail.ru

LIFSHITS, Sara Khaimovna, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-5881-2720>, ResearcherID: K-1438-2018, SPIN: 1875-9316, e-mail: shlif@ipng.ysn.ru

Authors' contribution

Zueva I.N. – conceptualization, methodology, investigation, writing – original draft; **Chalaya O.N.** – methodology, investigation, visualization; **Kashirtsev V.A.** – conceptualization, supervision, writing – review & editing; **Glyaznetsova Y.S.** – methodology, investigation, visualization, writing – review & editing; **Lifshits S.Kh.** – investigation, writing – review & editing

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию / Submitted 05.06.2024

Поступила после рецензирования / Revised 07.08.2024

Принята к публикации / Accepted 16.08.2024