

УДК 543.635

DOI: 10.15372/ChUR2020227

Закономерности распределения углеводородных и гетероатомных соединений в рассеянном органическом веществе пород севера Западной Сибири

Н. А. КРАСНОЯРОВА, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, Е. В. КУЛЬЧАКОВСКАЯ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: natalex@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Изучены породы разреза нижнего мела четырех разведочных скважин нефтедобывающих площадей Ямало-Ненецкого автономного округа. Рассеянное органическое вещество (ОВ) пород охарактеризовано по составу углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии, идентифицированы стераны, гопаны, нормальные и изопrenoидные алканы, нафталины, фенантрены, сесквитерпаны, дибензотиофены и дибензофураны, ретен, кадален и симонеллит. Спектрофотометрическим методом определены металлопорфирины и перилен. Показано, что изученные отложения формировались в субокислительных условиях в бассейне седиментации при существенном вкладе в исходное ОВ как фитопланктона, так и наземной растительности, вблизи береговой линии моря или в прибрежном водоеме, периодически заливаемом морем. Термическая преобразованность ОВ соответствует главной зоне нефтеобразования.

Ключевые слова: органическое вещество, углеводороды, гопаны, стераны, сесквитерпаны

ВВЕДЕНИЕ

Для устойчивого развития России эффективное использование природных энергетических ресурсов – актуальная задача в первую очередь для нефтегазового комплекса как основного локомотива роста российской экономики. Ямало-Ненецкий автономный округ (ЯНАО) располагается в северной части Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, на его территорию приходятся основные разведанные запасы и прогнозные ресурсы углеводородного сырья России. Прирост добычи на разрабатываемых нефтедобывающих площадях спрогнозирован по данным, полученным при исследованиях пород разведочных скважин этих территорий, что позволяет определить направления рационального использования природных ресурсов и обеспечить их воспроизводство [1].

По сведениям о молекулярном составе реликтовых структур, унаследовавших основные черты строения исходных биологических молекул, можно получить представление об основных источниках и условиях седиментации органического вещества (ОВ) в осадках [2].

Цель работы – определение фациально-генетической принадлежности и специфики диагнетических и катагенетических преобразований пород севера Западной Сибири путем изучения молекулярного состава рассеянного в них ОВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследованы песчаники, алевролиты, алевроаргиллиты, аргиллиты и углистые аргиллиты ачимовского комплекса (нижний мел) Нижнепу-

ровского района ЯНАО. С целью определения степени преобразования и условий трансформации рассеянного ОВ пород исследован состав нормальных и изопреноидных алканов, фенантронов, стеранов, гопанов, алициклических и ароматических углеводородов. В разрезе исследованных отложений выделяют сортымскую свиту (K_1/srt), которая перекрывается тангаловской (K_1/tng , валанжинский и аптский ярусы). Южная окраина территории изучена в пределах Южно-Пырейной (скв. 213 и 227, образцы 1–4 и 5–8 соответственно), северо-западная часть в пределах Уренгойской (скв. 119 и 621, образцы 9–13 и 14 соответственно) площадей.

Методы исследования

Органические компоненты выделяли из кернового материала экстракцией раствором 7 % метанола в хлороформе (хлороформенный битумоид, ХБ) при 60 °С [3]. Молекулярный состав органических соединений исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS (Thermo Scientific, США) Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Содержание отдельных структур рассчитывали по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений, по представленной в [4] методике.

Содержание металлопорфиринов и периленов (Per) определяли методом электронной спектроскопии с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия) с автоматической регистрацией спектра по интенсивности полос поглощения при 550 нм для никелевых порфиринов (Ni-p), 570 нм для ванадилловых порфиринов (VO-p) и 435 нм для Per с использованием в расчетах коэффициентов экстинкции, равных $2.7 \cdot 10^4$, $2.9 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^4$ л/(моль · см) соответственно.

Для оценки степени термической преобразованности рассеянного в породах ОВ исследованы распределение и состав фенантронов [5–6], по которым рассчитаны метилфенантеновый индекс (MPI) по соотношению $MPI = 1.5 (2MP + 3MP) / (P + 1MP + 9MP)$ и расчетная отражательная способность витринита (R_c) по формуле $R_c = 0.6 MPI + 0.4$ (схема 1).

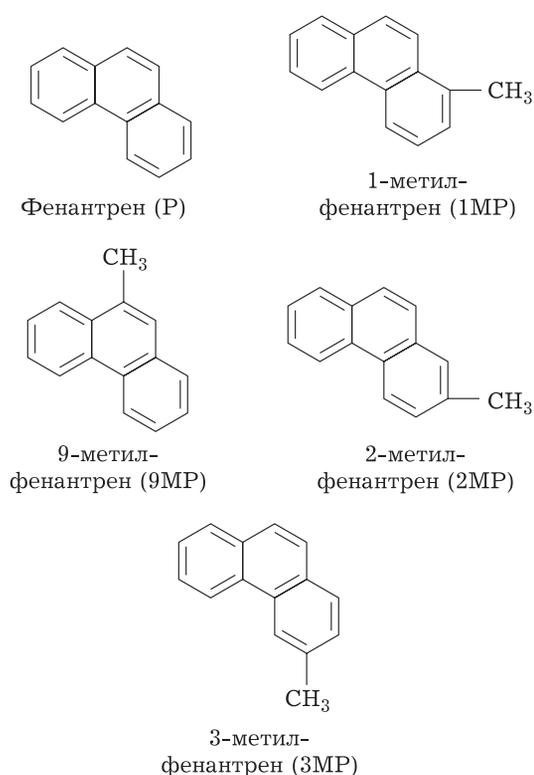


Схема 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризуя ОВ разреза меловых пород южной части исследуемой территории (скв. 213), можно отметить, что образец 1 (2724.2 м) обогащен битуминозными компонентами. Величина отношения пристана к фитану (Pr/Ph) (табл. 1) указывает на субокислительные условия, существовавшие в бассейне седиментации, состав *n*-алканов – на смешанный источник ОВ [7, 8], состав стеранов – на неморскую, а гопанов – на озерную обстановку осадконакопления [9]. О существенном вкладе наземных растений в исходное ОВ этого интервала свидетельствуют повышенные относительные количества ретена и особенно кадалена (рис. 1), а также присутствие симонеллита [10]. Ниже по разрезу (образец 2, 3011.2 м) породы содержат меньшее количество битумоида, исходный органический материал отлагался в субокислительной среде, но наличие VO-p в ОВ [11] (см. табл. 1) и состав стеранов (табл. 2, рис. 2) свидетельствуют о морских условиях седиментации, а состав *n*-алканов – о преимущественном вкладе фитопланктона в формирование ОВ. Породы образцов 3 (3108.5 м) и 1 близки по составу ОВ и условиям их накопления. В соответствии с величиной Pr/Ph ОВ пород образца 3 отлагалось также в субокисли-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных пород и параметры состава алканов и гетероциклических соединений

Образец	Глубина, м	Возраст/ свита	ХБ, %	Pr/Ph	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	CPI	R _c	Содержание, нмоль/г			Содержание, отн. %	
									VO-p	Ni-p	Per	DBF	DBT
Южная зона													
1	2724.2	K ₁ /tng	0.23	1.9	0.52	0.34	1.49	0.64	0	0	0	23	7
2	3011.2	K ₁ /srt	0.12	1.8	0.59	0.48	1.08	0.66	116	0	0	8	4
3	3108.5	K ₁ /srt	0.15	1.7	0.52	0.56	1.03	0.77	90	0	0	26	9
4	3242.0	K ₁ /srt	0.07	0.9	0.54	0.60	1.04	0.55	179	0	0	18	2
5	3005.4	K ₁ /srt	0.07	1.4	0.45	0.51	0.86	0.54	57	0	0	7	3
6	3240.5	K ₁ /srt	0.04	1.3	0.51	0.47	1.01	0.54	0	0	0	0	2
7	3240.6	K ₁ /srt	0.11	1.0	0.69	0.54	1.32	0.54	100	173	0	11	3
8	3263.0	K ₁ /srt	0.09	1.5	0.52	0.51	1.00	0.65	0	0	0	9	5
Северо-западная зона													
9	2653.9	K ₁ /tng	0.08	1.1	0.72	0.57	0.99	0.49	0	0	0	9	2
10	2743.1	K ₁ /tng	0.03	2.4	0.73	0.40	1.01	0.68	0	16	0	6	4
11	2758.1	K ₁ /tng	0.06	1.4	0.46	0.39	1.06	0.49	0	0	0	8	2
12	2792.3	K ₁ /tng	0.41	1.7	0.40	0.61	1.04	0.77	0	0	0	23	4
13	2879.5	K ₁ /tng	0.09	1.3	0.73	0.52	0.97	0.59	63	0	0	7	5
14	2707.8	K ₁ /tng	0.41	1.7	0.76	0.47	1.43	0.59	0	0	426	26	2

Примечание. ХБ – концентрация в породах битуминозных компонентов; DBF – дибензофураны; DBT – дибензотиофены; Pr/Ph – отношения пристана к фитану, Pr/C₁₇ и Ph/C₁₈ – отношения изопреноидных алканов к нормальным, CPI – коэффициент нечетности, R_c – расчетная отражательная способность витринита.

ТАБЛИЦА 2

Параметры состава гопанов и стеранов ОВ исследуемых пород

Образец	Гопаны							C ₂₉ St/C ₃₀ H	Стераны				
	Содержание, отн. %			T _s /T _m	C ₂₈ /H	C ₂₉ /H	Содержание, отн. %			I/R	S/R	S/(S + R)	
	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁				C ₂₇		C ₂₈				C ₂₉
Южная зона													
1	24	59	17	0.54	0.40	0.45	0.52	10	36	54	0.45	0.60	0.38
2	31	44	24	0.38	0.15	0.77	0.51	39	34	27	0.69	0.50	0.33
3	24	46	30	0.65	0.07	0.55	0.18	19	22	59	0.73	0.60	0.38
5	33	45	22	0.77	0.20	0.75	0.44	30	26	44	0.75	0.58	0.37
6	26	53	21	0.37	0.00	0.50	0.44	22	20	58	0.47	0.64	0.39
7	29	57	14	0.83	0.08	0.55	0.25	23	22	55	0.71	0.70	0.41
8	28	49	23	0.88	0.16	0.67	0.39	22	25	53	0.68	0.65	0.39
Северо-западная зона													
9	36	34	30	0.39	0.00	0.93	0.24	–	–	–	–	–	–
10	32	37	31	0.81	0.12	0.85	0.71	23	36	41	0.80	0.72	0.42
11	33	35	32	0.43	0.18	0.95	0.28	21	26	53	–	–	–
12	36	48	16	0.51	0.38	0.75	0.47	29	21	50	0.60	0.52	0.34
13	34	39	28	0.65	0.17	0.87	0.25	29	21	49	0.97	0.53	0.35
14	25	52	23	0.67	0.06	0.48	0.18	18	33	49	0.48	0.55	0.36

Примечания: 1. H – гопаны: C₂₉, C₃₀, C₃₁; T_s, T_m – трисноргопаны; St – стераны: C₂₇, C₂₈, C₂₉; I и R – изо- и регулярные, S и R – стереоизомеры; T_s/T_m – отношение трисноргопанов; C₂₈/H – отношение C₂₈ гопана к сумме гопанов C₂₉, C₃₀, C₃₁; C₂₉/H – отношение C₂₉ гопана к сумме гопанов C₂₉, C₃₀, C₃₁; C₂₉St/C₃₀H – отношение стерана C₂₉ к гопану C₃₀; I/R – отношение изо- и регулярных стеранов; S/R и S/(S + R) – отношения S и R стереоизомеров стеранов. 2. Прочерк – не определено.

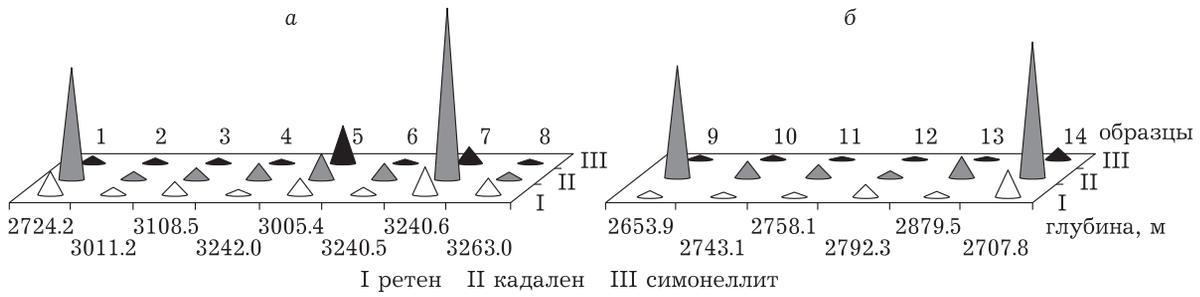


Рис. 1. Распределение ретена (I), кадалена (II) и симонеллита (III) по разрезу нижнемеловых отложений южной (а) и северо-западной зоны (б).

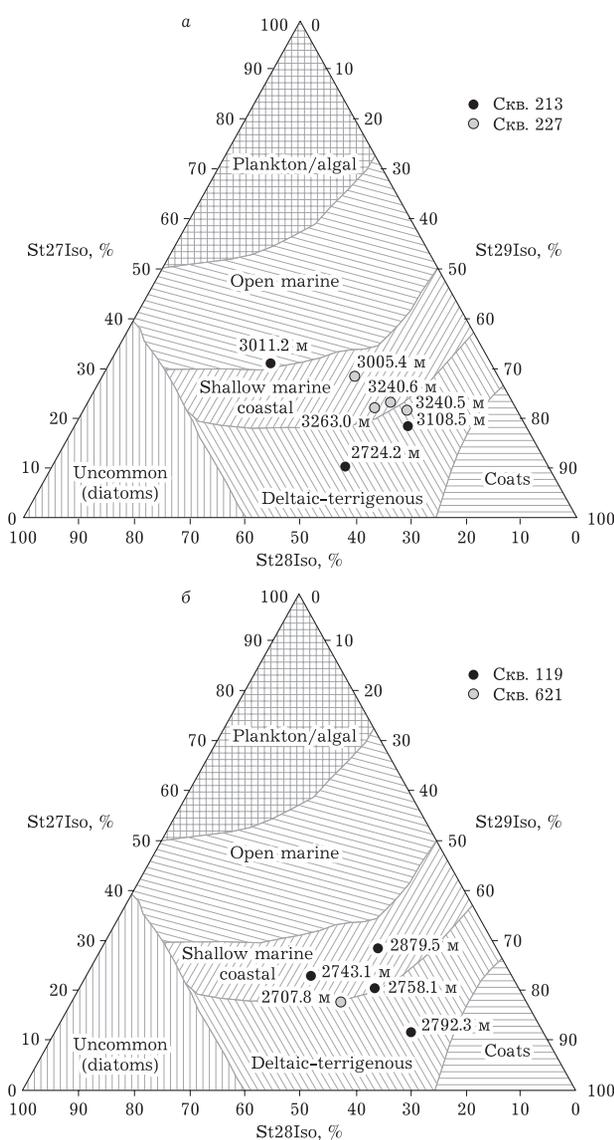


Рис. 2. Состав стеранов ОВ пород южной (а) и северо-западной зон (б). Интерпретация в соответствии с [13]. Обозначения: St27, St28, St29 – стераны C₂₇, C₂₈, C₂₉.

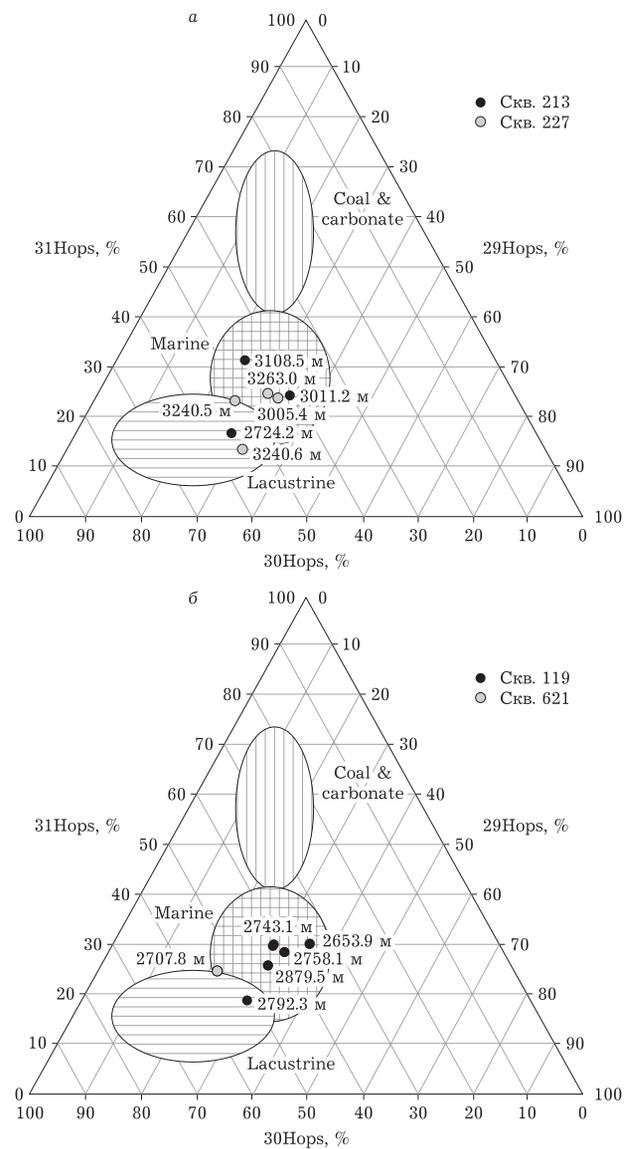


Рис. 3. Состав гопанов ОВ пород южной (а) и северо-западной зон (б). Интерпретация в соответствии с [13]. Обозначения: Hops29, Hops30, Hops31 – гопаны C₂₉, C₃₀, C₃₁.

тельных условиях. Состав стеранов и пониженное их количество по отношению к гопанам ($C_{29}St/C_{30}H$, см. табл. 2) указывают на континентальный генезис ОБ. О существенном вкладе в состав ОБ наземных растений свидетельствует также состав *n*-алканов, но наличие некоторого количества *VO*-р и повышенное содержание сернистых соединений – дибензотиофенов (DBT) – указывает на возможное эпизодическое поступление в бассейн седиментации морских вод. В образце 4 (3242.0 м) содержание битумоида в породах снижалось. Исходный органический материал отлагался в восстановительной ($Pr/Ph = 0.9$) морской (наличие *VO*-р) среде (см. табл. 1). Источником ОБ по данным о составе *n*-алканов был преимущественно фитопланктон.

Термическая преобразованность ОБ образца 1 по параметрам состава алканов характеризуется как малозрелая ($CPI = 1.49$), а величина R_c соответствует стадии катагенеза MK_1 . Вниз по разрезу (образцы 2–4) термическая зрелость ОБ возрастает, коэффициент CPI приближается к 1, а величина R_c соответствует стадии катагенеза MK_2 . Но параметры состава стеранов и гопанов характеризуют ОБ как менее зрелое (см. табл. 2, рис. 2 и 3).

Об изменении условий накопления ОБ вниз по разрезу (скв. 227, образцы 5–8) свидетельствуют вариации в количестве и составе битумоидов. Так, органический материал образца 5, представленный преимущественно фитопланктоном, отлагался по данным о составе стеранов (см. табл. 2, рис. 2) в субокислительных условиях мелкого моря, что подтверждается наличием *VO*-р и составом гопанов (см. табл. 1 и 2). Ниже по разрезу (образец 6) условия менялись с субокислительных на восстановительные, исчезали ванадилловые и никелевые комплексы порфиринов, резко снижалось содержание в ОБ кадалена и ретена, т. е. доля наземного органического материала. По данным о составе стеранов, органический материал накапливался в мелкой прибрежной зоне моря, по данным о составе гопанов – в прибрежном озере, эпизодически контактировавшем с морем. Для образца 7 отмечены восстановительные условия захоронения ОБ, присутствие гетеросоединений (металлопорфиринов, дибензотиофенов и дибензофуранов). Органическое вещество образца 8, поставлявшееся преимущественно фитопланктоном, отлагалось в субокислительных условиях мелкого моря. Показатели состава алканов, стеранов и гопанов характеризуют ОБ нижней

части разреза южной зоны как близкое к зрелому, величина R_c соответствует стадии катагенеза MK_1 , в нижней части – достигает MK_2 .

В целом в разрезе меловых отложений южной зоны территории наблюдаются значительные вариации в условиях осадконакопления и источнике, поставлявшем в осадок ОБ. Термическая преобразованность ОБ соответствует в большинстве стадии катагенеза MK_1 , в нижней части разреза – MK_2 [12].

Характеризуя породы северо-западной зоны (скв. 119, 621), можно отметить, что ОБ пород образца 9 содержит невысокое количество битуминозных компонентов (см. табл. 1), в которых зафиксированы лишь следовые количества стеранов. Гопаны также присутствуют в невысокой концентрации. Металлопорфирины отсутствуют. Величина Pr/Ph (1.1) свидетельствует о восстановительных условиях накопления ОБ. Состав алканов свидетельствует, что основным источником ОБ был фитопланктон, а состав гопанов указывает на морские условия осадконакопления. Ниже по разрезу (образец 10) отмечено уменьшение битуминозных компонентов и изменение условий осадконакопления на окислительные ($Pr/Ph = 2.4$, см. табл. 1). Данные о составе стеранов (см. рис. 2) и гопанов (см. табл. 2, рис. 3) указывают, что исходное ОБ отлагалось в мелком море, а органические компоненты поставляли в осадок фитопланктон и придонные водоросли (в составе *n*-алканов высока доля C_{15} – C_{21} гомологов). В образце 11 содержание битуминозных компонентов мало, значение Pr/Ph (1.4) указывает на субокислительные условия осадконакопления, состав алканов – на фитопланктон (как основной источник ОБ), а состав стеранов – на мелководно-морские условия седиментации. В породах образца 12 (2792.5 м) содержание битуминозных компонентов существенно выше. Органический материал накапливался в субокислительных условиях ($Pr/Ph = 1.7$). В битумоиде отмечено повышенное содержание нафталинов, а также (по сравнению с вышележащими породами) – ретена, свидетельствующего о вкладе наземной флоры (см. рис. 1, б), однако состав *n*-алканов соответствует доминирующему вкладу фитопланктона в исходное ОБ осадка. По данным о составе стеранов, ОБ накапливалось во внутриконтинентальном водоеме (см. рис. 2); по данным о составе гопанов (см. рис. 3), этим водоемом было озеро. Ниже по разрезу в породах (образец 13) содержание битумоида вновь невелико. Органический материал накапливался в осадке в условиях, близких к вос-

становительным ($Pr/Ph = 1.3$). Наличие VO-p, состав стеранов и гопанов указывают на морские условия отложения исходного ОВ, источником которого служили фитопланктон и придонные водоросли.

Породы образца 14 (скв. 621) обогащены битуминозными компонентами со значительной долей нафталинов. Высокие содержания ретена и кадалена, а также наличие в ОВ симонеллита свидетельствуют о существенном вкладе в исходный органический материал наземных растений, а состав *n*-алканов – фитопланктона. Присутствие перилена указывает на мелководность бассейна седиметации, а состав гопанов и стера-

нов – на условия осадконакопления, пограничные между прибрежно-морскими и озерными.

По величине коэффициента нечетности CPI (Carbon Preference Index) все исследованные образцы северо-западной зоны (кроме образца 14, скв. 621) характеризуются как зрелые. Но соотношение изопреноидных и нормальных алканов, а также показатели состава стеранов и гопанов указывают на невысокую термическую преобразованность ОВ, при этом величина R_c соответствует в большинстве образцов стадии катагенеза $МК_1$.

Таким образом, рассеянное ОВ пород южной зоны характеризуется преобразованностью, со-

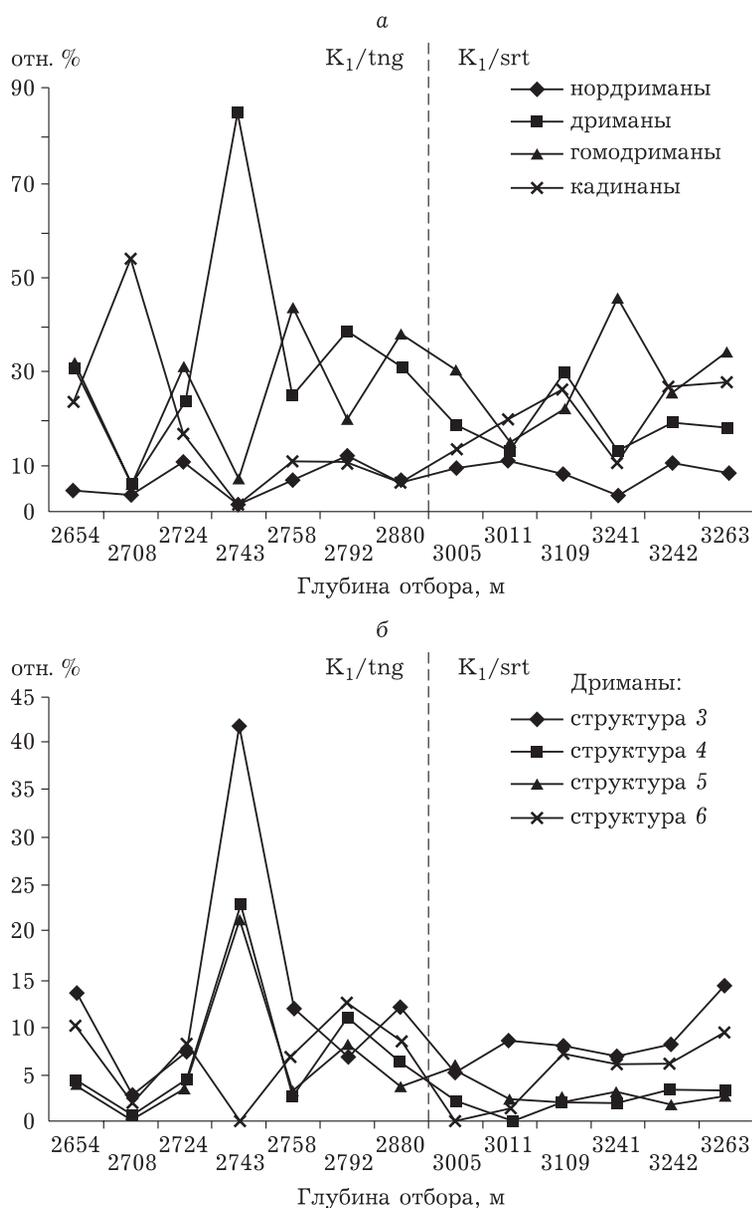


Рис. 4. Групповой состав сесквитерпанов (а) и распределение дриманов (б) по разрезу нижнемеловых отложений.

ответствующей главной зоне нефтеобразования (стадия катагенеза от МК₁ до середины МК₂), а для пород северо-западной зоны отмечена меньшая термическая зрелость (от ПК₃ до начала МК₁). Максимум молекулярно-массового распределения *n*-алканов, приходящийся на низкомолекулярную область (C₁₅–C₁₇) практически во всех образцах, указывает на фитопланктон как основной поставщик органического материала, а значения величины Pr/Ph – на преимущественно субокислительные условия, существовавшие в бассейне седиментации.

Анализируя состав углеводородов рассеянного ОВ пород, следует отметить преобладание насыщенных структур (за исключением образца 12), среди которых кроме алканов идентифицированы стераны, гопаны, бициклические сесквитерпаны (дриманы и кадинаны) [1]. Ароматические соединения представлены рядом би-, три-, тетра- и пентациклических гомологов, среди которых преобладают биарены, а тетра- и пентациклические соединения обнаружены в минорных количествах [1]. Индикатором существенного вклада наземных растений выступает повышенное относительное содержание ретена и особенно кадалена (см. рис. 1), а также присутствующего практически во всех образцах южной зоны симонеллита, который представляет собой частично ароматизированную производную абиетиновой кислоты [2].

Гопан C₃₀ (H) доминирует среди гопанов состава C₂₇–C₃₄ (см. рис. 3) в большинстве исследованных образцов. Отложения северо-запада тангаловской свиты характеризуются близким содержанием гопанов C₂₉ и C₃₀ (см. табл. 2, рис. 3). Континентальный генезис ОВ тангаловской и сортымской свит исследованного участка северных территории Западной Сибири подтверждается составом стеранов (St) и пониженным их количеством по отношению к гопанам (C₂₉St/C₃₀H).

Трициклические терпаны, представленные гомологами C₂₃ и C₂₄, присутствуют только в образце 8. Здесь же обнаружен и тетрациклический терпан C₂₄. В других образцах три- и тетрациклические терпаны отсутствуют.

Среди обнаруженных во всех образцах РОВ пород терпанов наиболее представительным классом являются сесквитерпаны (61–99 %). Только в образце 6 среди цикланов преобладают гопаны, и содержание сесквитерпанов снижается до 32 %. Групповой состав сесквитерпанов исследованных пород представлен изомерами нордримана, дримана и гомодримана, а также бициклическими кадинанами (рис. 4, а).

Распределение дриманов по разрезу нижнего мела (тангаловская и сортымская свиты) представлены на рис. 4, б. Для тангаловской свиты образец с глубины 2743 м, отличающийся от других пород по литологическому составу (мергель), характеризуется отсутствием дримана б. Не обнаружена эта структура и в образце с глубины 3005 м верхов сортымской свиты, представляющем собой породу сложной литологии: переслаивание песчаника и серого алевролита с углистым детритом.

В целом в разрезе меловых отложений наблюдаются значительные вариации в условиях осадконакопления и источнике, поставлявшем в осадок ОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о распределении и особенностях состава рассеянного органического вещества пород разреза меловых отложений четырех разведочных скважин нефтедобывающих площадей Ямало-Ненецкого автономного округа свидетельствуют о преимущественно субокислительных условиях осадконакопления, существовавших в бассейне седиментации. При этом основными биопродуцентами исходного органического вещества наиболее вероятно служили фитопланктон и наземная растительность, которые накапливались вблизи береговой линии моря или в прибрежном водоеме, периодически заливаемом морем. На континентальный генезис органического вещества указывают состав стеранов и их пониженное количество по отношению к гопанам. Отмечено нарастание термической преобразованности органического вещества с севера (от ПК₃ до начала МК₁) на юг (от МК₁ до середины МК₂).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.3), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Красноярова Н. А., Гладких М. А., Курганова Е. В. Характеристика условий осадконакопления по составу углеводородных соединений в рассеянном органическом веществе отложений нижнего мела севера Западной Сибири // *Международ. науч.-исслед. журн.* 2015. № 7 (38), Ч. 4. С. 125–128.
- 2 Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History.* Cambridge: University Press, 2005. 1155 p.

- 3 Organic Geochemistry. Standard Analytic Procedure Requirements and Reporting Guide. Statoil, 1988.
- 4 Krasnoyarova N. A., Serebrennikova O. V., Sobolev P. N. Geochemical investigation of organic matter of Riphean deposit rocks of the Ust'-Mayskaya well (Aldan antecline) // Book of Abstracts of International Symposium on Hierarchical Materials: Development and Applications for New Technologies and Reliable Structures, Tomsk, Russia, Oct. 1-5, 2018. P. 020147.
- 5 Radke M., Welte D. H. The methylphenantrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons // Adv. Org. Geochem. 1983. Vol. 13. P. 1115-1121.
- 6 Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils // Mar. Petr. Geol. 1998. Vol. 5. P. 224-236.
- 7 Peters K. E., Moldowan J. M. The biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, NJ: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993. 800 p.
- 8 Ильинская В. В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. М.: Недра, 1985. 159 с.
- 9 Waples D. W., Machihara T. Application of sterane and triterpan biomarkers in petroleum exploration // Bull. Can. Pet. Geol. 1990. Vol. 38, No. 3. P. 357-380.
- 10 Kurakolova E. A., Vorobjeva N. S., Burkova V. N., Moskvina V. P. Bioproducts and earlydiagenesis of organic matter at evaporitic environments: Hypersaline lake Karachi, West Siberia // Book of Abstracts of 13th International Sedimentological Congress. Nottingham, August 26-31, 1990. P. 127-128.
- 11 Baker E. W., Louda J. W. Porphyrins in the geological record, in: Biological Markers in the Sedimentary Record, R. B. John (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 125-225.
- 12 Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
- 13 Huang W. Y., Meinschein W. G. Sterols as ecological indicators // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43, No. 5. P. 739-745.