

ГЕОХИМИЯ И ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 550.4:552.578.3(551.732+571.5)

КЕРОГЕН КУОНАМСКОЙ СВИТЫ КЕМБРИЯ
(северо-восток Сибирской платформы)

Т.М. Парфенова, А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.Н. Меленевский

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Керогены куонамской свиты нижнего и среднего кембрия северо-востока Сибирской платформы изучены современными аналитическими методами. Определены содержания углерода, водорода, серы, азота, кислорода, стабильного изотопа углерода, пиролитические характеристики нерастворимого органического вещества (ОВ). Дана оценка типа и катагенеза ОВ, генерационного потенциала нефтепроизводящих пород. Установлено, что на состав керогенов из образцов, отобранных на обнажении р. Молодо, оказали влияние процессы гипергенеза. Степень изменения керогенов связана с количеством органического вещества в породах и их структурными особенностями.

Кероген, элементный анализ, пиролиз, изотопия углерода, геохимия, кембрий, Сибирская платформа.

KEROGEN FROM THE CAMBRIAN DEPOSITS OF THE KUONAMKA FORMATION
(northeastern Siberian Platform)

T.M. Parfenova, A.E. Kontorovich, L.S. Borisova, and V.N. Melenevskii

Kerogens from the Lower and Middle Cambrian deposits of the Kuonamka Formation in the northeastern Siberian Platform have been analyzed by modern methods. We have determined the pyrolytic characteristics of insoluble organic matter and the contents of C, H, S, N, O, and the stable C isotope. The type and catagenesis of organic matter have been estimated, as well as the generating potential of oil source rocks. It has been found that the composition of kerogens taken from the Molodo River outcrops was affected by supergene processes and that the degree of their alteration is related to the organic content of rocks and their structure.

Kerogen, elemental analysis, pyrolysis, carbon isotopy, geochemistry, Cambrian, Siberian Platform

ВВЕДЕНИЕ

В разрезе палеозоя на Сибирской платформе выделяют обогащенные аквагенным органическим веществом кембрийские толщи [Савицкий и др., 1972; Геология..., 1981; Баженова и др., 1981]. Региональное распространение имеют углеродистые глинистые, карбонатные и кремнистые породы куонамской свиты, ее фациальных и возрастных аналогов (синская, иниканская, шумнинская свиты) нижнего и среднего кембрия [Конторович, Савицкий, 1970]. В них масса органического вещества в 4—6 раз выше, чем в других палеозойских комплексах [Геология..., 1981].

На северо-востоке платформы в обнажениях наблюдаются разрезы куонамской свиты. Один из них расположен на правом берегу р. Молодо в 25 км ниже руч. Далдын [Бахтуров и др., 1988]. В 2001 г. начато детальное геохимическое исследование пород и органического вещества из этого разреза (рис. 1) [Парфенова и др., 2004], изучены фракции битумоидов [Конторович и др., 2005; Парфенова, 2006]. Настоящая работа посвящена анализу керогена куонамской свиты.

Изучение свойств, состава и структуры керогена началось в 1930—1940-х годах, уже в середине 1950-х обсуждались вопросы его происхождения и эволюции, а также первые генетические классификации [Успенский и др., 1958; Forsman, Hunt, 1958]. И сегодня исследование керогена остается надежным инструментом для познания природы органического вещества (ОВ), степени его диагенеза и катагенеза [Конторович, 1964, 1976; Конторович и др., 1971; Тиссо, Вельте, 1981]. История исследования, классические и современные методы изучения, применение результатов анализа керогенов представлены в крупных работах [Богородская и др., 2005; Vandembroucke, Largeau, 2007].

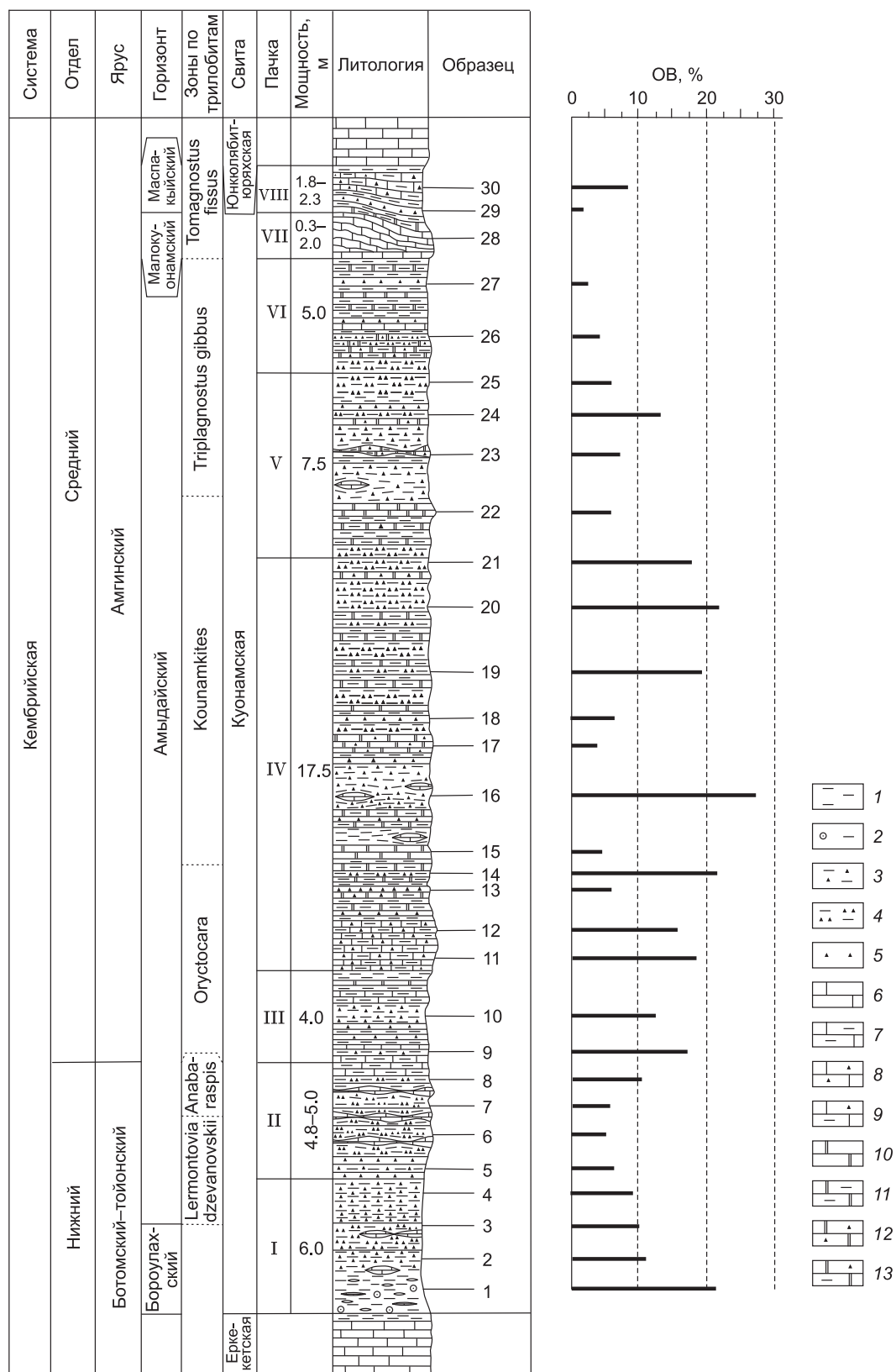


Рис. 1. Литолого-стратиграфическая колонка (составлена С.Ф. Бахтуровым и Ю.Я. Шабановым [Парфенова и др., 2004]):

1 — аргиллиты, 2 — аргиллиты с желваками фосфоритов, 3 — глинисто-кремнистые породы, 4 — глинистые кремни, 5 — черные кремни, 6—13 — известняки: 7 — глинистые, 8 — кремнистые, 9 — глинисто-кремнистые, 10 — доломитовые, 11 — глинисто-доломитовые, 12 — кремнисто-доломитовые, 13 — глинисто-кремнисто-доломитовые.

Таблица 1. Характеристика керогенов пород куонамской свиты (северо-восток Сибирской платформы, коллекция из обнажения на р. Молодо)

Группа	Под-группа	№ обр. пород	C _{орг} %	№ обр. керогенов	Влажность, %	Зольность, %	Элементный состав, % на кероген						δ ¹³ C, ‰	
							C	H	S	N	O	(H/C) _{ат}		(O/C) _{ат}
I	Ia	1, 11, 12, 16, 19–21	12.1–20.9	1, 11, 16, 19, 20	3.5–5.0	1.1–5.8	75.0–78.9	5.8–6.1	0.5**–4.1	0.9–1.3	11.4–14.9	0.89–0.94	0.11–0.15	–30.2...–27.4
			15.3		4.0	3.5	77.4	5.9	2.5	1.0	13.1	0.92	0.13	–28.8
II	Iб	10, 14, 24, 30	6.7–17.4	14, 24	0.9–1.8	4.7–10.5	80.3–81.7	7.1–7.3	1.1–2.5	0.9–1.1	7.6–10.4	1.06–1.07	0.07–0.10	–31.3...–28.6
			11.2		1.3	7.6	81.0	7.2	1.8	1.0	9.0	1.07	0.08	–30.0
II	IIa	2–9, 23, 25, 26	3.1–9.5 (14.2*)	3–9, 23, 26	0.6–1.9	2.2–15.5	79.3–82.8	7.2–7.9	2.1–3.3	0.5–1.1	5.3–9.8	1.07–1.18	0.05–0.09	–32.4...–28.6
			6.9		1.2	8.3	81.3	7.6	2.5	1.0	7.6	1.12	0.07	–30.4
II	IIб	15, 17, 22	2.9–5.0	22	0.9	5.1	80.9	7.1	4.2	1.1	6.8	1.05	0.06	–30.8
			3.8		1.7	12.0	79.8	6.7	3.9	1.2	8.5	1.0	0.06–0.09	–29.5
II	IIв	13, 18, 27, 29	1.5–5.1	13, 18, 27, 29	0.8–3.7	1.3–22.6	78.6–80.4	4.9–7.4	1.8–6.4	1.1–1.4	6.5–9.9	0.73–1.12	0.06–0.09	–30.3...–28.7
			3.2		1.7	12.0	79.8	6.7	3.9	1.2	8.5	1.0	0.06–0.09	–29.5

Примечание. В числителе — разброс значений, в знаменателе — среднее.

* Обр. 9 — единственный образец из подгруппы IIa с C_{орг} более 10 %, среднее рассчитано без него.

** Без учета в анализе обр. 1 с пониженным содержанием серы 0.5 %, среднее значение этого параметра для подгруппы Ia равно 3.0 %.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛ

Кероген — основная часть рассеянного органического вещества, нерастворимая в органических растворителях. Кероген выделяли путем последовательного обогащения порошка породы после экстракции битумоида хлороформом при комнатной температуре. Сначала навеску (50–100 г) обрабатывали соляной кислотой, разрушали карбонатные минералы. Далее кипятили остаток породы с ОВ в плавиковой кислоте, таким образом растворяли силикатные компоненты пробы и получали нерастворимое органическое вещество (НОВ), аксессуарные минералы пород (сфен, рутил, пирит, марказит и др.), битумоид, который оставался связанным с органическим и неорганическим веществом породы. От остаточного растворимого ОВ образец освобождали с помощью повторной экстракции горячим хлороформом. После этого кероген с оставшимися минеральными компонентами высушивали до постоянного веса [Методические рекомендации..., 1986].

Для получения керогена было обработано 20 проб пород куонамской свиты, определены его зольность и влажность. Содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода в нерастворимом органическом веществе изучали с использованием прибора EA1110-CHNS-анализатор. Коллекцию керогена исследовали методом пиролиза типа Rock-Eval. Измерения изотопного состава углерода ОВ проб выполняли на масс-спектрометре МИ 1201В относительным методом, который состоит в попеременном измерении ионных токов двух масс (44, 45) — образца и стандарта, представляющих собой газ (CO₂).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ содержания органического углерода и минерального состава с учетом результатов исследования углеводородов позволил выделить группы и подгруппы пород в куонамской свите [Парфенова и др., 2004]. Первая группа (I) глинистых и глинисто-кремнистых пород включает тонкослоистые горючие сланцы (табл. 1), среднее содержание органического углерода (C_{орг}) в которых равно 15.3 % (подгруппа Ia), и плотные плитчатые породы (подгруппа Iб) с концентрацией C_{орг} преимущественно более 10 % (среднее — 11.2 %). Во вторую группу (II) были отнесены плитчатые и массивные породы, содержащие обычно C_{орг} менее 10 % (смешанного состава — IIa, доломитовых известняков — IIб и черных силицитов — IIв). В изученном разрезе куонамской свиты наблюдается чередование высокоуглеродистых и углеродистых пород групп I и II соответственно (см. рис. 1).

Исследование элементного состава керогенов показало, что содержание углерода в НОВ изменяется от 75.0 до 82.8 % (рис. 2, см. табл. 1). Самые низкие в выборке концентрации этого элемента

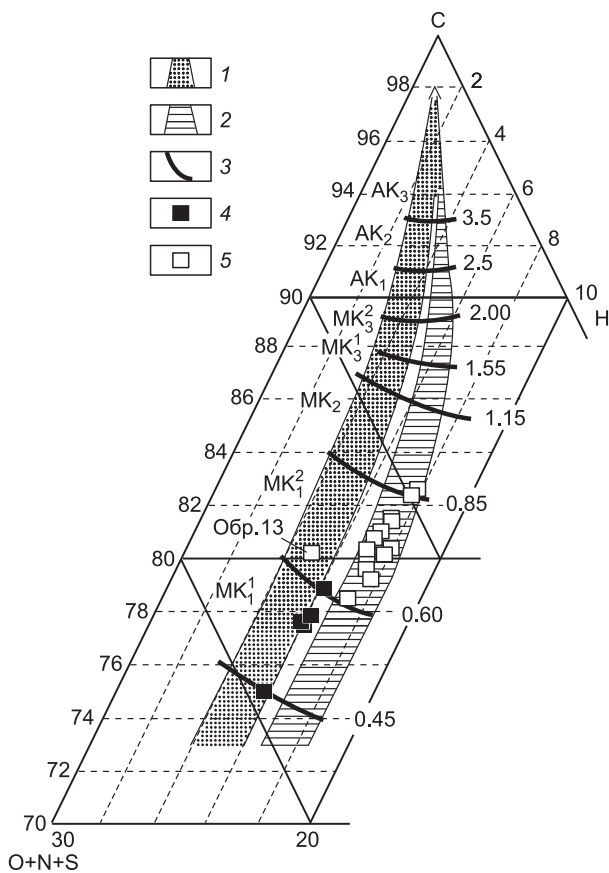


Рис. 2. Тригонограмма элементного состава керогена куонамской свиты (%).

Образцы нанесены на модель эволюции элементного состава керогена основных генетических типов в катагенезе, разработанную А.Э. Конторовичем [1964] и Л.И. Богородской с соавторами [2005]. 1, 2 — поля эволюции элементного состава: 1 — углей и керогена террагенного типа, 2 — керогена аквагенного типа; 3 — границы зон катагенеза: R_{Vt}^0 — 0.85; 4 — образцы горючих сланцев подгруппы Ia, 5 — образцы подгруппы Ib и группы II.

(75.0—78.9 %) установлены в образцах высокоуглеродистых тонкослоистых черных сланцев подгруппы Ia. Средние содержания в породах других подгрупп находятся на уровне 80.0—81.0 %.

Концентрации водорода в нерастворимом органическом веществе варьируют от 5.8 до 7.3 % (см. табл. 1, рис. 2). Обращает на себя внимание пониженное содержание водорода в керогенах тонкослоистых высокоуглеродистых сланцев. Оно изменяется в пределах 5.8—6.1 %. Более плотные породы подгруппы Ib и группы II характеризуются повышенными концентрациями водорода, обычно более 7.0 %. Аномально низкое содержание водорода (4.9 %) имеет обр. 13 нерастворимого органического вещества трещиноватого силицита.

Керогены коллекции куонамской свиты содержат от 5.3 до 14.9 % кислорода (см. табл. 1), высокие его концентрации (11.4—14.9 %) свойственны горючим сланцам. В НОВ глинисто-кремнистых пород,

известняков и кремней подгруппы Ib и группы II содержание кислорода меньше (5.3—10.4 %). Средние концентрации органической серы в керогенах выделенных подгрупп пород достаточно высокие (2.0—4.0 %). Содержание серы в керогенах кремней достигает 6.4 % (см. табл. 1). Аномально низкая концентрация серы (0.5 %) отмечается для тонкочешуйчатого покрытого ярозитом обр. 1 подгруппы Ia из бороулахского горизонта. В самых низких концентрациях из керогенообразующих элементов в них содержится азот: от 0.5 до 1.4 % (см. табл. 1).

С использованием элементного анализа керогена было рассчитано общее содержание органического вещества в породе. Оно пропорционально концентрации органического углерода:

$$OB = k \cdot C_{орг}, \text{ где } k = 100/C_{кер} \text{ (} C_{кер} \text{ — содержание углерода в керогене).}$$

Для определения концентрации OB в породах образцов, из которых кероген не выделяли, было использовано среднее значение коэффициента подгруппы. Анализ показал, что содержание автохтонного органического вещества в разрезе куонамской свиты на р. Молодо изменяется от 1.9 до 26.9 % (см. рис. 1).

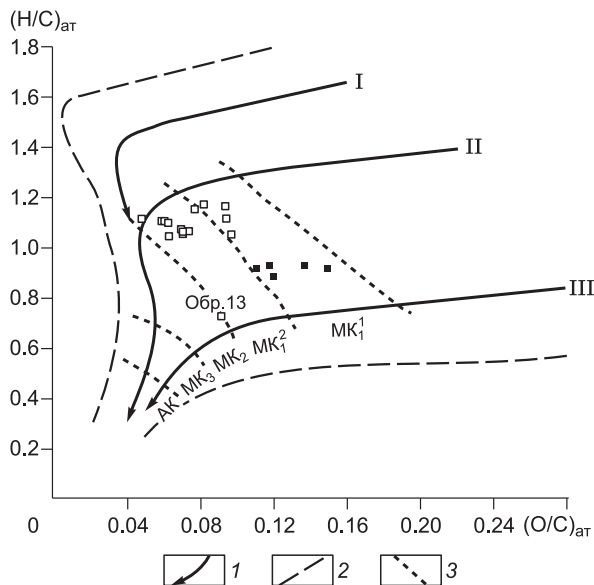
Отношение атомарных водорода и углерода, как правило, варьирует в интервале 0.89—1.07. Самое низкое значение этого параметра (0.73) имеет место в керогене силицита (обр. 13). Отношение $(O/C)_{ат}$ в керогенах изменяется от 0.05 до 0.15.

Впервые в России на основе сопоставления элементного состава гумусовых и сапропелевых углей с составом керогенов основы классификации типов рассеянного органического вещества и шкал катагенеза предложили В.А. Успенский с соавторами [1958]. Подобные разработки проводились в СССР [Конторович, 1964, 1976], Америке и Европе [Forsman, Hunt, 1958; Vandembroucke, Largeau, 2007]. Классификации керогенов получили развитие в работе Г.М. Парпаровой [1967]. Помимо сведений об элементном анализе она использовала результаты углепетрографического изучения керогенов. Физико-химические исследования керогенов с применением рентгенографических и метода окислительной деструкции для изучения химического состава основных фациальных типов органического вещества проводились О.П. Четвериковой с соавторами [1969, 1974].

Углекимический подход к классификации типов и градаций катагенеза рассеянного органического вещества развивался в работах [Конторович, 1964; Конторович и др., 1971]. Для классификации керогенов по их элементному составу было предложено использовать тригонограммы в координатах C—H—(N+S+O). Эта методика многократно опробовалась и дала положительные результаты, что подтверждает достоверность ее использования [Богородская и др., 2005]. Распространение характеристик

Рис. 3. Распределение характеристик элементного состава керогенов куонамской свиты на диаграмме эволюции основных генетических типов в катагенезе Ван-Кревелена.

1 — линии эволюции основных генетических типов (I—III) керогенов, по [Тиссо, Вельте, 1981]; 2 — граница поля распространения характеристик керогена; 3 — ориентировочные границы градации катагенеза, по [Конторович, 1964, 1976; Методические рекомендации..., 1986; Богородская и др., 2005]. Ост. усл. обозн. см. рис. 2.



элементного состава керогенов куонамской свиты из коллекции р. Молодо на тригонограмме показывает, что основная масса проб уверенно диагностируется как кероген аквагенного типа. По уровню катагенеза он соответствует начальному мезокатагенезу (см. рис. 2). На тригонограмме видно, что пробы нерастворимого ОВ пород подгруппы Ia, аномально обогащенных органическим углеродом, образуют отдельную совокупность, по своим свойствам близкую керогенам террагенного типа.

Б. Тиссо и Д. Вельте [1981] для диагностики генетических типов и уровня катагенеза ОВ предложили модифицированную диаграмму Ван-Кревелена. Позже она была усовершенствована Л.И. Богородской с соавторами [Богородская и др., 2005]. Распределение соотношений атомарных водорода и кислорода к углероду керогенов куонамской свиты из разреза р. Молодо (рис. 3) соответствует полям, характеризующим аквагенный тип органического вещества (тип II по западной классификации) и начальный этап мезокатагенеза МК₁, по [Конторович, 1976].

Катагенные изменения ОВ и нефтеобразование в кембрийских осадочных толщах изучались в работах [Баженова и др., 1972; Конторович, 1976]. Из-за недостатка анализов элементного состава керогенов и возможности проводить прямые замеры отражательной способности витринита для оценки стадии катагенеза ОВ кембрия авторами была выбрана методика определения его температурного преобразования путем моделирования максимальных палеоглубин погружения осадочных толщ и расчета палеотермических градиентов. Для восточной территории платформы отмечена длиннопламенная стадия (МК₁) преобразования ОВ. На тригонограмме А.Э. Конторовича, так же как и на диаграмме Тиссо, Вельте [1981], видно, что полученные нами новые аналитические данные подтверждают прежние результаты исследований керогенов куонамской свиты в разрезах на берегах рек Оленек, Некекит, междуречье Маиынды и Сенкю на северо-востоке Сибирской платформы (табл. 2). Следует обратить внимание, что про-

Таблица 2. Состав керогена куонамской свиты нижнего и среднего кембрия (северо-восток Сибирской платформы)

Место отбора образца	Порода	Влажность, %	Зольность, %	Элементный состав, % на кероген					Источник данных
				С	Н	S	N	O	
Обнажение на правом берегу р. Оленек в 5 км вниз по течению от пос. Оленек	Глинисто-доломитово-кремнистая порода	0.60	6.08	77.57	7.07	1.33	1.76	12.26	[Биккенина, 1966]
Обнажение на р. Оленек близ устья р. Арга-Салы	Черный плитчатый сланец	2.32	5.44	78.51	8.24	2.26	1.56	9.43	[Богородицкая, 1966]
»	Черный тонкоплитчатый листоватый сланец	1.70	7.50	78.05	7.75	2.44	4.69	10.47	»
Междуречье Маиынды и Сенкю в 6 км от дайки	Трещиноватый плитчатый сланец	4.00	3.00	74.74	4.69	2.30	2.19	16.08	»
Междуречье Маиынды и Сенкю на контакте с дайкой	Черный графитизированный сланец	1.60	1.20	92.31	1.23	1.03	1.13	3.93	»
Обнажения на правом берегу р. Некекит в 5.5 и 3.5 км от ее устья	Аргиллит	0.84	11.00	76.77	8.16	3.29	1.88	9.90	[Савицкий и др., 1972]
Обнажение на р. Оленек	»	1.63	1.01	74.81	7.01	2.02	1.84	14.32	»
»	»	2.17	0.26	73.62	6.56	2.15	1.85	15.83	»
»	»	—	—	74.2	6.8	2.00	1.80	15.20	[Богородская и др., 2005]

бы нерастворимого ОВ высокоуглеродистых пород подгруппы Ia (см. рис. 3), как и на тригонограмме, обособлены в отдельную совокупность, занимающую место ближе к области распространения террагенного ОВ (тип III по западной классификации) и уровня катагенеза МК₁¹. Близкими характеристиками обладают некоторые пробы из обнажений на р. Оленек, междуречье Маиынды и Сенкю (см. табл. 2). Образцы подгруппы Ib и группы II имеют повышенные содержания углерода (около 80.0—81.0 %), что указывает на более высокую стадию катагенеза ОВ, соответствующую МК₁².

В керогенах пород из разреза р. Молодо (кроме обр. 13) отмечается пропорциональное увеличение содержания углерода и водорода (см. табл. 1). Авторы публикаций [Успенский и др., 1958; Конторович, 1964; Парпарова, 1967; Радченко, Успенский, 1972; Богородская и др., 2005] показали, что концентрация водорода в керогене при прочих равных условиях определяется содержанием в его структуре липидно-липоидных компонентов. Чем их больше, тем больше концентрации водорода в органическом веществе. Формально, согласно классификации подтипов ОВ по О.А. Радченко и В.А. Успенскому [1972] с уточнениями А.Э. Конторовича [Богородская и др., 2005], большинство проб из коллекции р. Молодо соответствуют гумоидно-липоидному типу.

Исключительными свойствами обладает нерастворимое органическое вещество обр. 13 из подгруппы Пв силицитов (см. рис. 2, 3).

Отмеченные существенные отличия в элементном составе керогенов куонамской свиты одного исследуемого разреза могут быть обусловлены двумя причинами. Первая — биохимические различия в составе исходного аквагенного органического вещества кембрийских морей и особенности диагенеза захороненного ОВ. Вторая — вероятно, связана с тем, что анализируемые пробы пород были отобраны из обнажения. Это позволяет предположить окисление органического вещества пород в гипергенезе. Геохимическая интерпретация состава и структуры керогена хорошо разработана для обоснования формирования нерастворимого ОВ, его низкотемпературного в осадке и высокотемпературного в породах превращения [Богородская и др., 2005; Vandenbroucke, Largeau, 2007]. Диагностика экзогенного изменения керогена редко встречается в научной литературе [Riboulleau et al., 2003].

Результаты анализа серосодержащих ароматических соединений показали, что дибензотиофенами существенно обогащены битумоиды высокоуглеродистых пород [Конторович и др., 2005]. Их образование, по нашему мнению, происходило в диагенезе. Следовательно, предположение о насыщении кислородом химической структуры ОВ осадков, из которых образовались высокоуглеродистые горючие сланцы, должно быть отклонено.

Рассмотрим несколько нетрадиционных диаграмм, характеризующих свойства керогенов куонамской свиты на северо-востоке Сибирской платформы.

Отметим следующие закономерности в составе керогенов.

— По соотношению между влажностью керогенов и относительному содержанию в них кислорода множество изученных образцов разделяется на две совокупности точек (рис. 4).

— Влажность керогенов куонамской свиты из разреза на р. Молодо (за исключением обр. 14) повышается с ростом содержания вторичной сульфатной серы в породах (рис. 5), которая образовалась, по-видимому, при окислении сульфидов серы (например, пирита). Полученная закономерность подтверждается высоким коэффициентом корреляции ($R = 0.91$). С увеличением содержания сульфатной серы повышаются и относительные концентрации кислорода в керогенах (рис. 6).

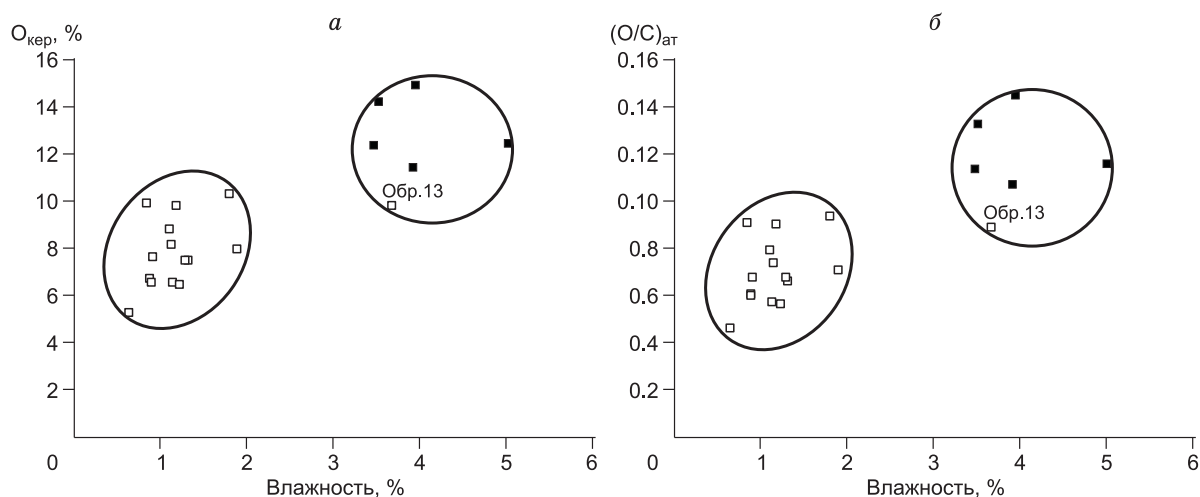
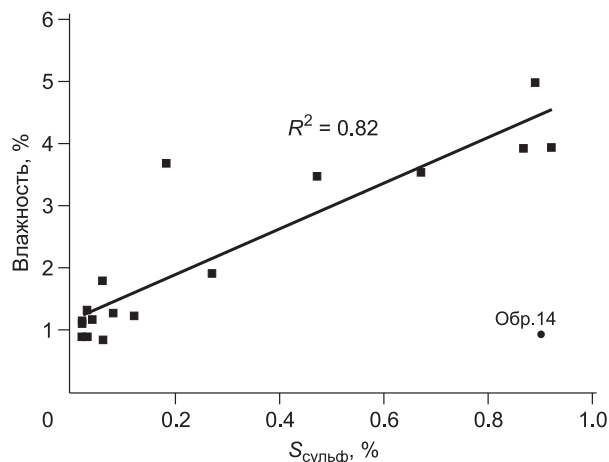


Рис. 4. Диаграммы зависимости от концентрации влажности в керогенах куонамской свиты:

а — относительного содержания кислорода; *б* — атомного отношения кислорода к углероду. Усл. обозн. см. рис. 2.

Рис. 5. Диаграмма, показывающая связь между концентрацией влажности в керогенах и содержанием сульфатной серы в породах куонамской свиты.

R^2 рассчитан без учета обр. 14.



Таким образом, высокая влажность керогенов, изменяющаяся от 3.5 до 5.0 %, а также повышенные концентрации кислорода в пробах высокоуглеродистых пород куонамской свиты (см. табл. 1, рис. 4, 6) свидетельствуют об экзогенном окислении ОВ. Возможно, степень вторичного преобразования в зоне гипергенеза обусловлена структурой пород. Чем меньше была их плотность, тем активнее протекали процессы окисления органического и неорганического веществ. ОВ тонкослоистых черных сланцев подгруппы Ia и трещиноватого силицита сильнее окислено в гипергенезе, чем других глинисто-кремнистых, карбонатных или кремневых более плотных пород куонамской свиты нижнего и среднего кембрия. За счет внедрения в структуру керогена кислорода и окисления углерода в нем до CO_2 , водорода до H_2O и серы до SO_3 относительная концентрация углерода и особенно водорода и серы снижалась, ОВ приобретало псевдогумусовый состав.

Комплекс описанных выше косвенных признаков, позволяющих идентифицировать вторичные изменения керогена в гипергенезе, дает возможность выделить дополнительные диагностические области на диаграммах, предложенных в работах [Конторович и др., 1971; Тиссо, Вельте, 1981; Богородская и др., 2005]. Если образцы по элементному составу керогенов попадают в зону между аквагенным и террагенным типом ОВ или, имея досилурийский возраст пород, тяготеют к террагенному ОВ и соответствуют протокатагенезу, начальной, средней стадиям мезокатагенеза, то следует проверить гипотезу о гипергенном/палеогипергенном окислении органического вещества и пород. Опыт прежних исследований аквагенного морского органического вещества показывает, что оно может занимать промежуточное положение между двумя типами ОВ или областью распространения террагенного ОВ в случае, если накапливалось в окислительных условиях. Водород органического вещества в азируемых обстановках интенсивно расходовался на редукционные процессы (псевдофузенизация), таким образом, ОВ приобретало псевдогумусовый облик [Конторович, 1970, 1976].

Представленные доказательства экзогенного преобразования керогенов куонамской свиты указывают, что содержания углерода, водорода и серы в керогенах, вероятно, не соответствуют первоначальным концентрациям этих элементов после этапов диагенеза и катагенеза. Это подтверждается и незаконномерным изменением содержаний форм серы (рис. 7). Обычно для углеродистых толщ характерна прямая зависимость между этими параметрами. Следовательно, содержания серы в НОВ подгруппы Ia, по-видимому, существенно понижены во время преобразования органического вещества в гипергенезе.

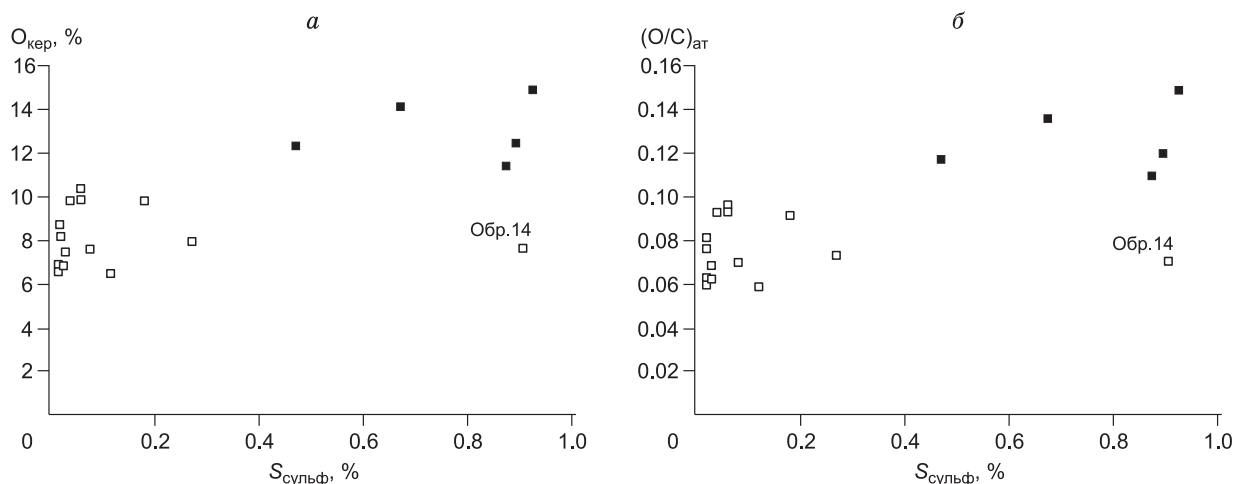


Рис. 6. Диаграммы зависимости от концентрации серы сульфатной в породах куонамской свиты:

а — относительного содержания кислорода; б — отношения атомарного кислорода к углероду. Усл. обозн. см. рис. 2.

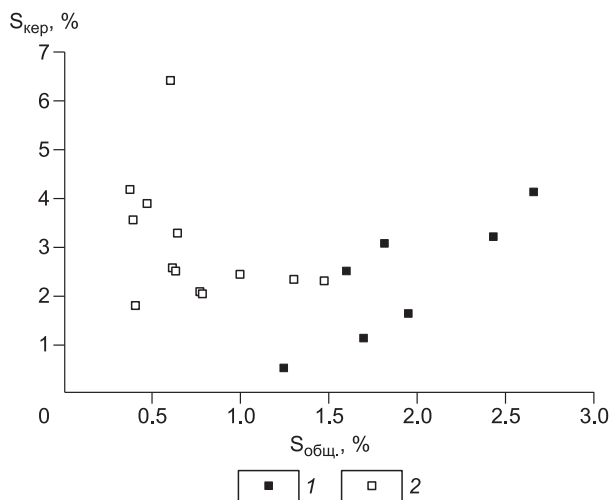


Рис. 7. Изменение концентрации серы в керогене по мере увеличения общего содержания серы ($S_{\text{общ}}$) в породах куонамской свиты.

1, 2 — пробы групп: 1 — I, 2 — II.

зывать на существенные потери углеводородов при окислении ОВ в гипергенезе. С помощью пиролиза получены дополнительные подтверждения аквагенного преимущественно полимерлипидного типа органического вещества куонамской свиты.

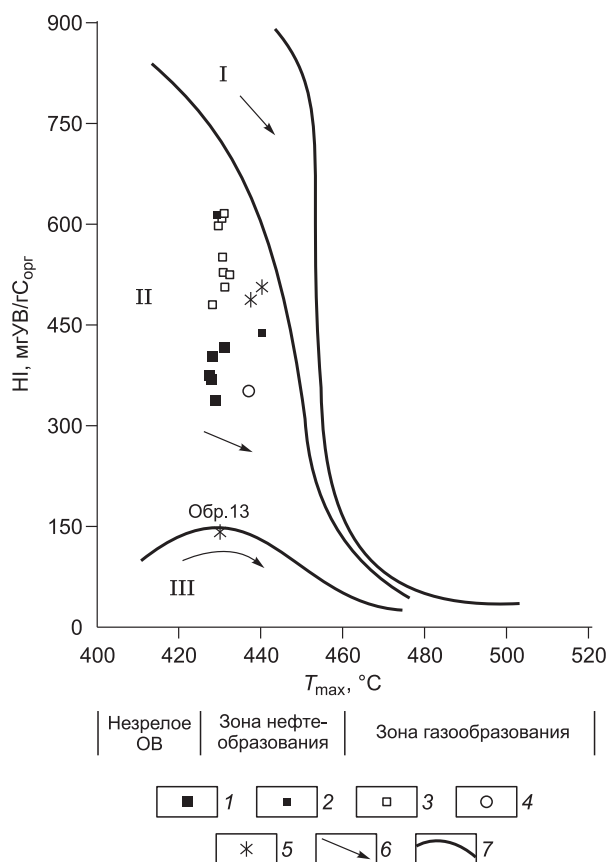
Температуры максимальных выходов углеводородов (T_{max}), фиксируемые при пиролизе керогенов пород из разреза р. Молодо, изменяются от 428 до 441 °С, в основном они лежат в интервале 428—432 °С (см. рис. 8). Такие значения характеризуют ОВ пород главной зоны нефтеобразования. Образцы кремневых и карбонатных пород (Пб и Пв) (см. рис. 8) имеют наибольшие значения T_{max} . Близкие значения этого параметра для керогенов показывают, что оценки, полученные для пород [Парфенова и др., 2004], искажены, вероятно, из-за вклада тяжелых фракций битумоидных составляющих.

Содержание стабильного изотопа углерода (СИУ $\delta^{13}\text{C}$) в изученных керогенах изменяется от -32.4 до -27.4 ‰ (рис. 9, см. табл. 1). Относительные концентрации СИУ керогенов высокоуглеродистых пород варьируют от -31.3 до -27.4 ‰. Этот параметр для углеродистых пород, содержащих менее 10 % органического углерода, лежит в интервале -32.4 ... -28.6 ‰. На гистограмме (см. рис. 9) видно, что распределение СИУ керогенов бимодальное. Чаше встречаются значения от -31 до -30 ‰ и от -29 до -27 ‰. Известно [Конторович и др., 1985; Конторович, 2004], что для органического углерода пород и керогенов протерозоя характерно изменение $\delta^{13}\text{C}$ от -36 до -27 ‰, значения в пределах -29 ... -27 ‰ встречаются сравнительно редко. В изученной нами коллекции керогенов 50 % образцов имеют $\delta^{13}\text{C}$ от -29.5 до -27.4 ‰. Вероятно, в состав липидов биоты куонамского моря существенный вклад вносили водорослевые организмы с повышенным содержанием $\delta^{13}\text{C}$. Для образцов нерастворимого органического вещества из разрезов на реках Оленек и Куота $\delta^{13}\text{C}$ равны -28.1 и -34.1 ‰ соответственно [Баженова и др., 1981].

Для сравнения рассмотрим содержание изотопа углерода исследованных автохтонных битумоидов (28 проб). Его значения лежат в интервале -34.4 ... -29.9 ‰. Основная масса образцов характеризуется

Рис. 8. Диаграмма $\text{HI}-T_{\text{max}}$ для керогенов куонамской свиты.

1—5 — пробы пород подгрупп: 1 — Ia, 2 — Ib, 3 — IIa, 4 — IIb, 5 — Пв; 6 — направленность изменений величин HI и T_{max} в катагенезе; 7 — линии, ограничивающие максимальные значения водородного индекса для трех типов органического вещества (I — аквагенного озерного, II — аквагенного морского, III — террагенного, связанного с высшей наземной растительностью).



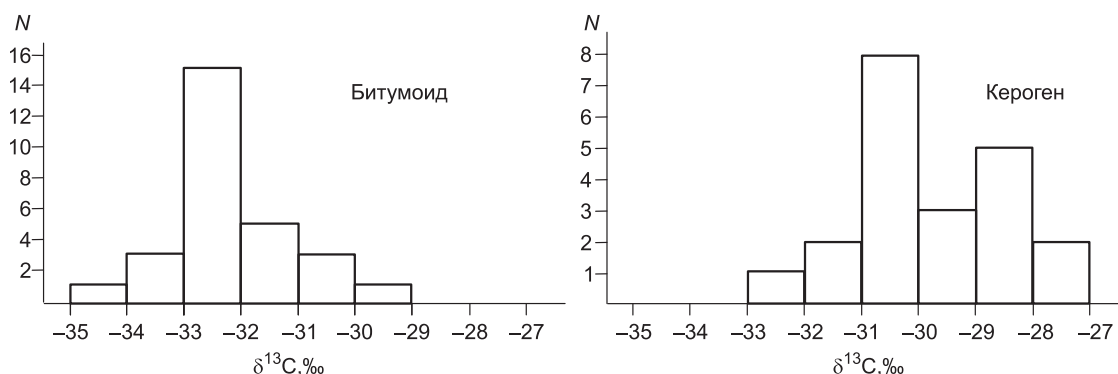


Рис. 9. Гистограммы распределений стабильного изотопа некарбонатного углерода в компонентах пород куонамской свиты.

N — количество образцов.

$\delta^{13}C$ от -33 до -32 ‰ (см. рис. 9). На этом же уровне зафиксированы изменения СИУ битумоидов и битумов прежде изученной коллекции куонамской свиты [Каширцев, 2003, 2004]. Близкие значения -28.2 и -33.2 ‰ приведены для синбитумоидов пород Анабарской антеклизы [Баженова и др., 1981].

При переходе от керогенов к битумоидам содержание более легкого изотопа углерода, как правило, возрастает (см. рис. 9). Разница между $\delta^{13}C$ керогенов и битумоидов отдельных образцов изменяется от 0.1 до 4.8 ‰. Генерированная углеродистой толщей битумоидная компонента ОБ обогащена легким изотопом углерода по сравнению с нерастворимым органическим веществом. В единичных образцах $\delta^{13}C$ битумоидов наблюдается обратный эффект. Такие отклонения в сторону либо изотопного облегчения, либо утяжеления автохтонного битумоида по сравнению с углеродом керогенов описаны для осадочных чехлов Сибирской и Русской платформ [Галимов, 1973; Баженова и др., 1981]. Фактический материал, полученный во время работы с коллекцией пород из обнажения р. Молодо, дополняет известные данные об изотопном составе углерода [Савицкий и др., 1972; Баженова и др., 1981; Конторович и др., 1985; Меленевский и др., 1997; Тимошина, 2000; Каширцев, 2003, 2004] и подтверждает полимерлипидную природу аквагенного ОБ куонамской свиты нижнего и среднего кембрия на северо-востоке Сибирской платформы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Элементный состав, данные пиролиза и изотопного анализа керогенов из коллекции р. Молодо подтверждают высокий нефтегенерационный потенциал куонамской свиты, который не был целиком исчерпан на северо-востоке Сибирской платформы.

Количественная оценка стадии катагенеза нерастворимого органического вещества получена для разных литологических разностей пород на территории северо-востока Сибирской платформы. По элементному составу, используя диаграммы и тригонограммы эволюции характеристик керогенов в катагенезе, и температуре максимального выхода углеводородов авторами показано, что органическое вещество куонамской свиты соответствует более высокому уровню мезокатагенеза по сравнению с прежними интерпретациями. Это следует учитывать при оценке нефтегазоносности на территории востока Сибирской платформы.

Кроме этого, показано, что керогены аномально обогащены органическим веществом тонкослоистых пород были, как правило, существенно окислены в гипергенезе. Это повлияло на их геохимические параметры. Диагностика экзогенного превращения нерастворимого ОБ актуальна для Сибирской платформы, где углеродистые отложения часто анализируют по материалам из обнажений.

Работа выполнена при поддержке НШ-1011.2006.5 «Системные исследования фундаментальных проблем размещения ресурсов нефти и газа в земной коре и их использования человечеством» и РФФИ (грант 06-05-64209).

ЛИТЕРАТУРА

Баженова Т.К., Дробот Д.И., Евтушенко В.М., Кащенко С.А., Конторович А.Э., Макаров К.К., Неручев С.Г. Катагенные изменения рассеянного органического вещества и нефтеобразование в кембрийских осадочных толщах // Геохимия нефтегазоносных толщ кембрия Сибирской платформы. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1972, с. 19—41 (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 139).

Баженова Т.К., Белецкая С.Н., Беляева Л.С., Биккенина Д.А., Гурко Н.Н., Ивановская А.В., Ипатов Ю.И., Кичуева У.О., Макаров К.К., Неручев С.Г., Парпарова Г.М., Рогозина Е.А., Рудаевская В.А., Соловьева И.Л., Файзулина Е.М., Шапиро А.И., Шиманский В.К., Шуменкова Ю.М., Арефьев О.А., Гуляева Н.Д., Кулибакина И.Б., Работнов В.Т., Прохоров В.С., Шадский И.П. Органическая геохимия палеозоя и допалеозоя Сибирской платформы и прогноз нефтегазоносности. Л., Недра, 1981, 211 с.

Бахтуров С.Ф., Евтушенко В.М., Переладов В.С. Куонамская битуминозная карбонатно-сланцевая формация. Новосибирск, Наука, 1988, 160 с.

Биккенина Д.А. О некоторых результатах изучения органического вещества пород и битумов куонамской свиты южного склона Анабарской антеклизы // Геология и нефтегазоносность Западной Якутии. Л., Недра, 1966, с. 264—279 (Тр. ВНИГРИ, вып. 249).

Богородицкая Н.И. К вопросу о составе органического вещества и происхождении битума в отложениях куонамской свиты южного склона Анабарской антеклизы // Геология и нефтегазоносность Западной Якутии. Л., Недра, 1966, с. 280—290 (Тр. ВНИГРИ, вып. 249).

Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005, 254 с.

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтяной геологии. М., Недра, 1973, 384 с.

Геология нефти и газа Сибирской платформы / Под ред. А.Э. Конторовича, В.С. Суркова, А.А. Трофимука. М., Недра, 1981, 552 с.

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 159 с.

Каширцев В.А. Генетические семейства верхнедокембрийских и кембрийских нефтей (нафтидов) на востоке Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 895—900.

Конторович А.Э. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1964, 20 с.

Конторович А.Э. Теоретические основы объемно-генетического метода оценки потенциальных ресурсов нефти и газа // Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1970, с. 4—51 (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 95).

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 229).

Конторович А.Э. Эволюция нафтидогенеза в истории Земли // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 784—802.

Конторович А.Э., Савицкий В.Е. К палеографии Сибирской платформы в раннюю и среднюю кембрийские эпохи // Вопросы литологии и палеографии Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1970, с. 95—108 (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 106).

Конторович А.Э., Трушков П.А., Данюшевская А.И., Казаринов В.В., Парпарова Г.М. Катагенетические изменения органического вещества в мезозойских депрессиях Сибири // Геохимия мезозойских отложений нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1971, с. 40—50 (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 118).

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седидахитах // Геология и геофизика, 1985 (9), с. 34—42.

Конторович А.Э., Парфенова Т.М., Иванова Е.Н. Ароматические углеводороды-биомаркеры и дибензотиофены в битумоидах куонамской свиты (северо-восток Сибирской платформы) // Докл. РАН, 2005, т. 402, № 6, с. 804—806.

Меленевский В.Н., Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Изосимова А.Н., Гишинская Л.Г. Анализ генезиса желваковых фосфоритов на основе изучения органического вещества (на примере куонамской свиты кембрия Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (6), с. 1088—1095.

Методические рекомендации по рациональному комплексу химических методов исследования нерастворимого органического вещества / Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1986, 74 с.

Парпарова Г.М. Характеристика рассеянного органического вещества пород по данным углепетрографических исследований // Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 78—82.

Парфенова Т.М. Смолы и асфальтены битумоидов куонамской свиты (северо-восток Сибирской платформы) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2006, № 7, с. 38—41.

Парфенова Т.М., Бахтуров С.Ф., Шабанов Ю.Я. Органическая геохимия нефтепроизводящих пород куонамской свиты кембрия (восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 911—923.

Радченко О.А., Успенский В.А. Об основах классификации органического вещества сапропелевого типа (в аспекте проблемы нефтеобразования) // Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 4, с. 962—965.

Савицкий В.Е., Евтушенко В.М., Егорова Л.И., Конторович А.Э., Шабанов Ю.Я. Кембрий Сибирской платформы (Юдомо-Оленекский тип разреза. Куонамский комплекс отложений). М., Недра, 1972, 200 с. (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 130).

Тимошина И.Д. Биогеохимия отложений куонамской свиты Сибирской платформы // Среда и жизнь в геологическом прошлом: тезисы докладов Всероссийского симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения проф. Р.Ф. Геккера. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 2000, 23 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.

Успенский В.А., Инденбом Ф.Б., Чернышова А.С., Сенникова В.Н. К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества // Вопросы образования нефти. Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 221—314. (Тр. ВНИГРИ, вып. 128).

Четверикова О.П., Родионова К.Ф. Остаточное органическое вещество // Современное состояние исследований органических веществ осадочных пород. М., Недра, 1969, с. 150—170.

Четверикова О.П., Пентина Т.Ю., Дубовик В.И. О строении (основной части) рассеянного органического вещества осадочных пород // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., Наука, 1974, с. 268—276.

Forsman J.P., Hunt J.M. Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks // Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, v. 15, p. 170—182.

Ribulleau A., Baudin F., Deconinc J.-F., Derenne S., Largeau C., Tribouvillard N. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia) // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 2003, v. 197, p. 171—197.

Vandenbroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure // Org. Geochem., 2007, v. 38, p. 719—833.

*Рекомендована к печати 26 декабря 2008 г.
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию
8 октября 2008 г.*