

## УГЛЕВОДОРОДЫ, ОККЛЮДИРОВАННЫЕ АСФАЛЬТЕНАМИ

В.А. Каширцев

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

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия*

*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

В разрезе верхнепалеозойских отложений Вилюйской синеклизы (сверхглубокая скв. СВ-27) на глубинах ниже 5 км в составе хлороформных экстрактов из органического вещества пород идентифицированы гомологические ряды *n*-алкенов и диметилалканов с преимущественно нечетным или четным количеством атомов углерода в молекуле. Предположение, что эти необычные углеводороды являются результатом разрушения асфальтеновых окклюдий в жестких термобарических условиях больших глубин, а зоной зарождения — начало генерации углеводородов в области постдиагенетических преобразований осадков, было проверено на разрезах отложений, органическое вещество которых претерпело различные уровни катагенетических преобразований. В результате выделены зоны: зарождения, транзита и разрушения окклюдий.

*Битумоид, углеводороды, асфальтены, окклюдирование.*

## HYDROCARBONS OCCLUDED BY ASPHALTENES

V.A. Kashirtsev

Homologous series of alkenes and dimethylalkanes mostly with the odd or even number of carbon atoms in the molecule have been identified in chloroform extracts from the organic matter of the Upper Paleozoic deposits of the Vilyui syncline, penetrated by the superdeep well SV-27 at depths below 5 km. It is assumed that these unusual hydrocarbons resulted from the destruction of asphaltene occlusions under severe *P–T* conditions at great depths and that the hydrocarbon generation began in the zone of postdiagenetic transformations of sediments. This hypothesis was tested in the sections of deposits whose organic matter underwent catagenesis of different grades. On the basis of these results, zones of emergence, transition, and destruction of occlusions have been recognized.

*Bitumen, hydrocarbons, asphaltenes, occlusion*

## ВВЕДЕНИЕ

На своде Хапчагайского поднятия Вилюйской синеклизы пробурена сверхглубокая скв. СВ-27, вскрывшая разрез мезозойских и верхнепалеозойских отложений до глубины 6519 м. Современная температура на забое скважины составляет 173 °С. Первые геохимические сведения по исследованию керна скважины приведены в работе [Конторович и др., 1988]. В настоящее время при дополнительном цикле исследований получены новые результаты по геохимии как алифатических, так и ароматических фракций углеводородов [Каширцев и др., 2016, 2017], которые сводятся к следующему: начиная с глубин 5 км, в битумоидах сменяется распределение *n*-алканов (максимум распределения сдвигается в сторону относительно низкомолекулярных соединений C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub>), отношение пристан/фитан становится меньше единицы, несмотря на то, что фациальные особенности угленосной толщи практически не меняются. Методами хромато-масс-спектрометрии (ХМС) обнаружено появление серии ранее неизвестных углеводородов, сначала в следовых количествах, с дальнейшим ростом их относительных концентраций по мере увеличения глубины отбора проб. Среди «новых» углеводородов идентифицированы два гомологических ряда ненасыщенных углеводородов *n*-алкенов (*m/z* 55, 69), в одном случае с исключительно нечетными, а в другом — с четными номерами атомов углерода. Установлены два гомологических ряда 2,4- и 2,7- диметилалканов (*m/z* 85 и *m/z* 127) также с исключительно нечетными номерами атомов углерода, в первом случае и с четными — во втором, выявлены алкилциклогексаны с преобладанием нечетных атомов углерода. Среди ароматических углеводородов идентифицированы четыре новых диастереомера (17-десметил, 23-метил) моноароматических стероидов C<sub>27</sub>. Высказано предположение, что появление «малозрелых» и «новых» углеводородов на больших глубинах в зоне апокатагенеза Вилюй-

ской синеклизы связано с разрушением асфальтенов и отражает состав окклюдированных и адсорбированных асфальтенами компонентов, которые были захвачены на начальных стадиях их генерации.

Изучению структур асфальтенов их агрегатов, а также окклюдированных и адсорбированных асфальтенами углеводородов посвящено достаточно много работ, большинство из них связано с экспериментами разрушения асфальтенов различными методами мягкого термоллиза, пиролиза и химической деградации [Aref'ev et al., 1980; Ekweozor, 1985; Конторович и др., 1987; Liao et al., 2002; Борисова, 2009, 2016; Меленевский и др., 2009; Yang et al., 2009; Tian et al., 2012; Zhao et al., 2012; Derakhshesh et al., 2013; Gordadze et al., 2015]. По сложившимся представлениям, макромолекулярные структуры асфальтенов и асфальтеновых агрегатов содержат химические фрагменты, которые могут быть извлечены из материнской молекулы с помощью различных методов пиролиза и химической деградации, при которых разрушаются ковалентные связи. Экспериментальные результаты показывают, что эти фрагменты могут предоставлять ценную информацию об углеводородах, которые отражают характер исходного органического вещества на ранних стадиях его термической эволюции, а также могут защищать окклюзии от вторичных изменений, в том числе процессов биodeградации [Snowdon et al., 2016]. Настоящая статья посвящена процессам естественного разрушения асфальтенов в жестких термобарических условиях больших глубин, а также сравнению углеводородов-окклюзий с аналогичными компонентами ранних стадий генерации углеводородов.

### ОБЪЕКТЫ И МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЙ

На территории Сибирской платформы и в окружающих ее краевых депрессиях нет других глубоких скважин, которые бы вскрыли осадочный чехол на глубину 5 км и более, поэтому в качестве одного из объектов для сравнительного изучения были выбраны разрезы складчатых сооружений Хараулахского антиклинория (рис. 1), где органическое вещество (ОВ) морских каменноугольных и пермских отложений испытало уровень высоких катагенетических преобразований в грациях апокатагенеза. Было изучено 45 экстрактов органического вещества, главным образом из аргиллитов.

Другими объектами исследований, где, по мнению автора, должен наблюдаться уровень зарождения и окклюдации асфальтенами «необычных» углеводородов, явились разрезы юрских—нижнемеловых отложений, вскрытых в естественных обнажениях Анабарского залива и р. Оленек, где, судя по отражательной способности витринита ( $R_0 = 0.4$ ), органическое вещество находится на грациях протокатагенеза—раннего мезокатагенеза. Изучены экстракты ОВ 63 проб. Биогеохимическая характеристика разрезов приведена в работе [Kashirtsev et al., 2018].

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы пород керна скважин и из естественных обнажений экстрагировались хлороформом. Мальтеновая часть битумоидов, полученная после осаждения асфальтенов избытком петролейного эфи-



Рис. 1. Схема расположения изученных разрезов скважин и естественных обнажений.

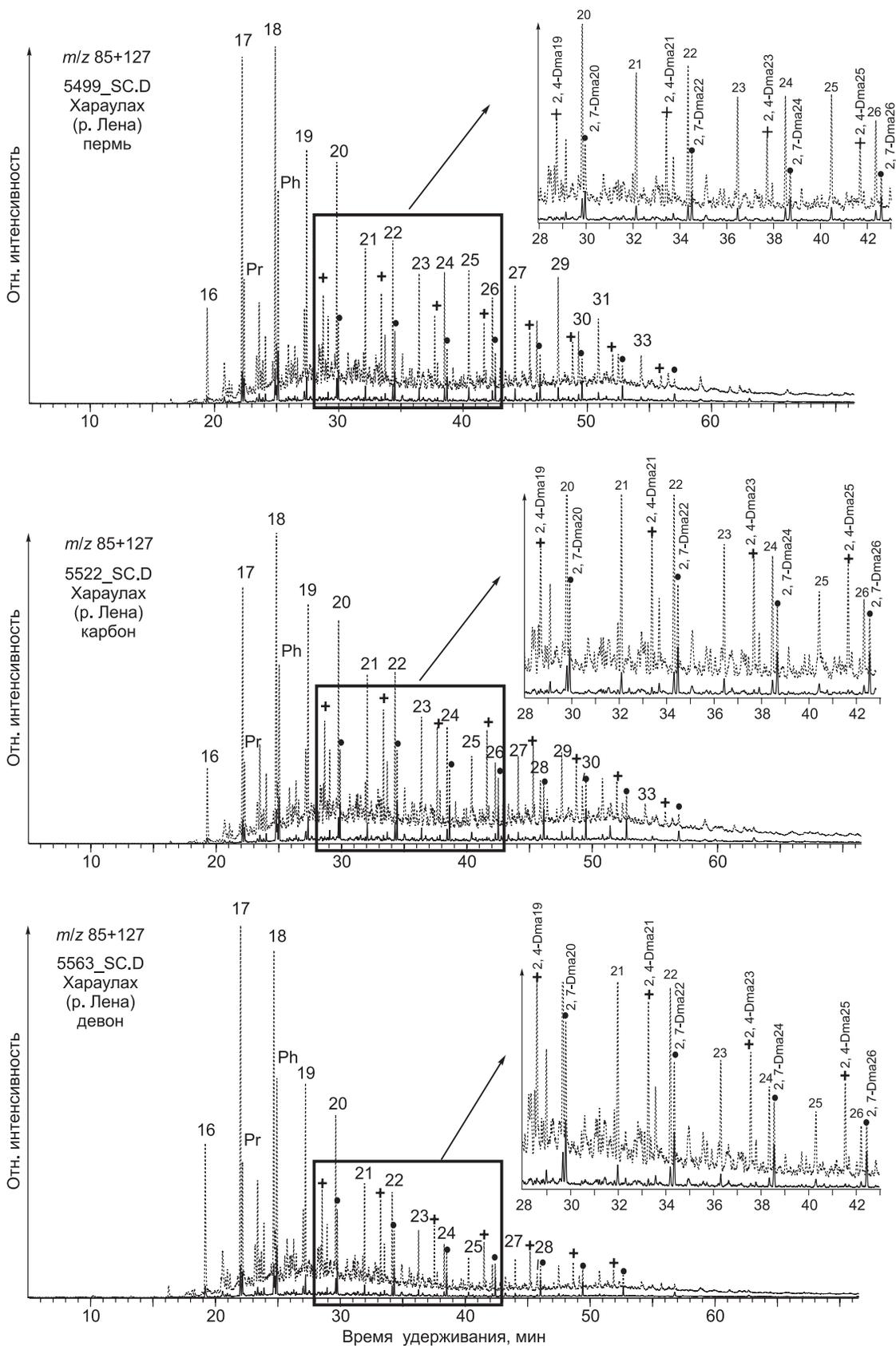
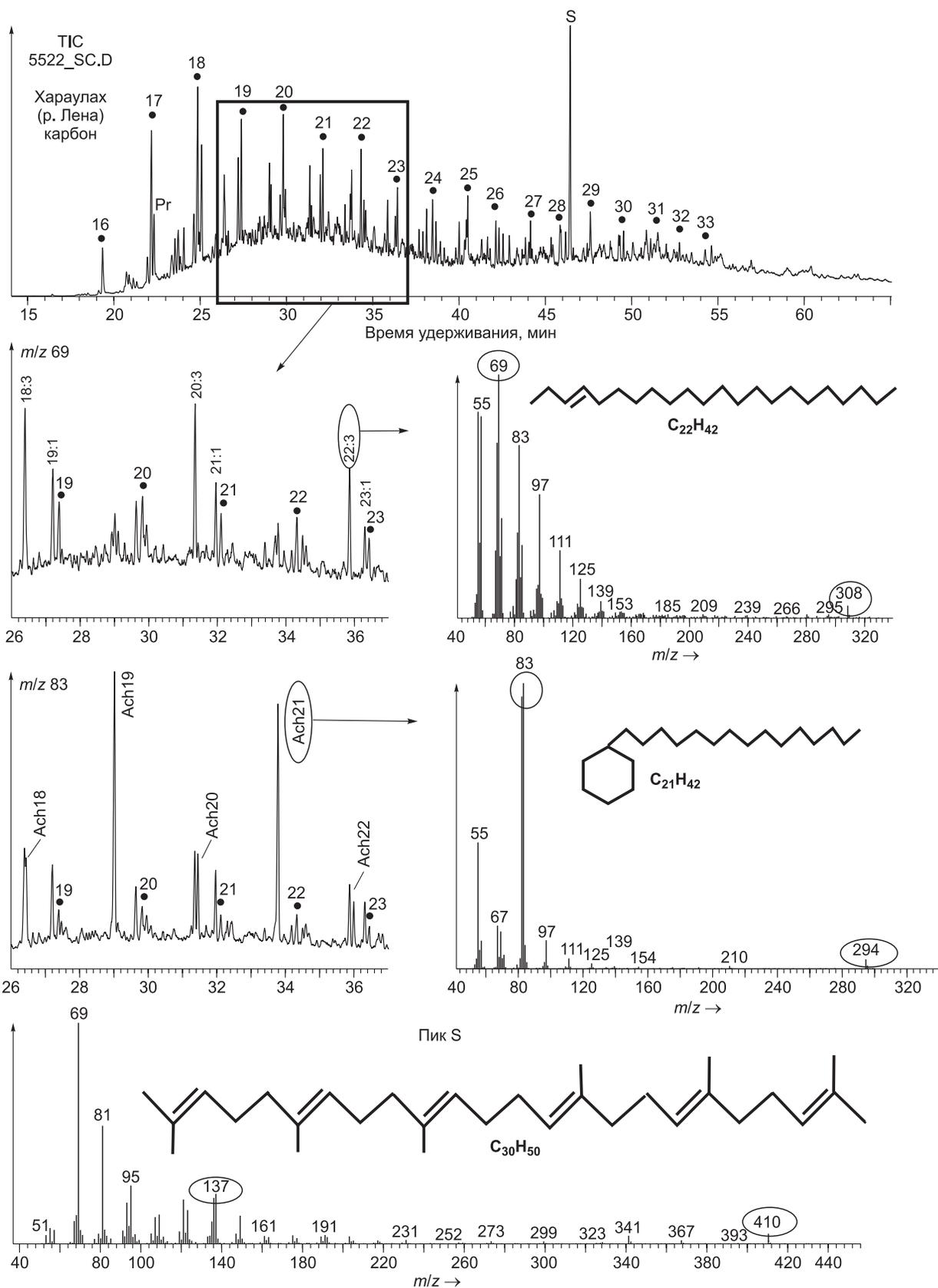


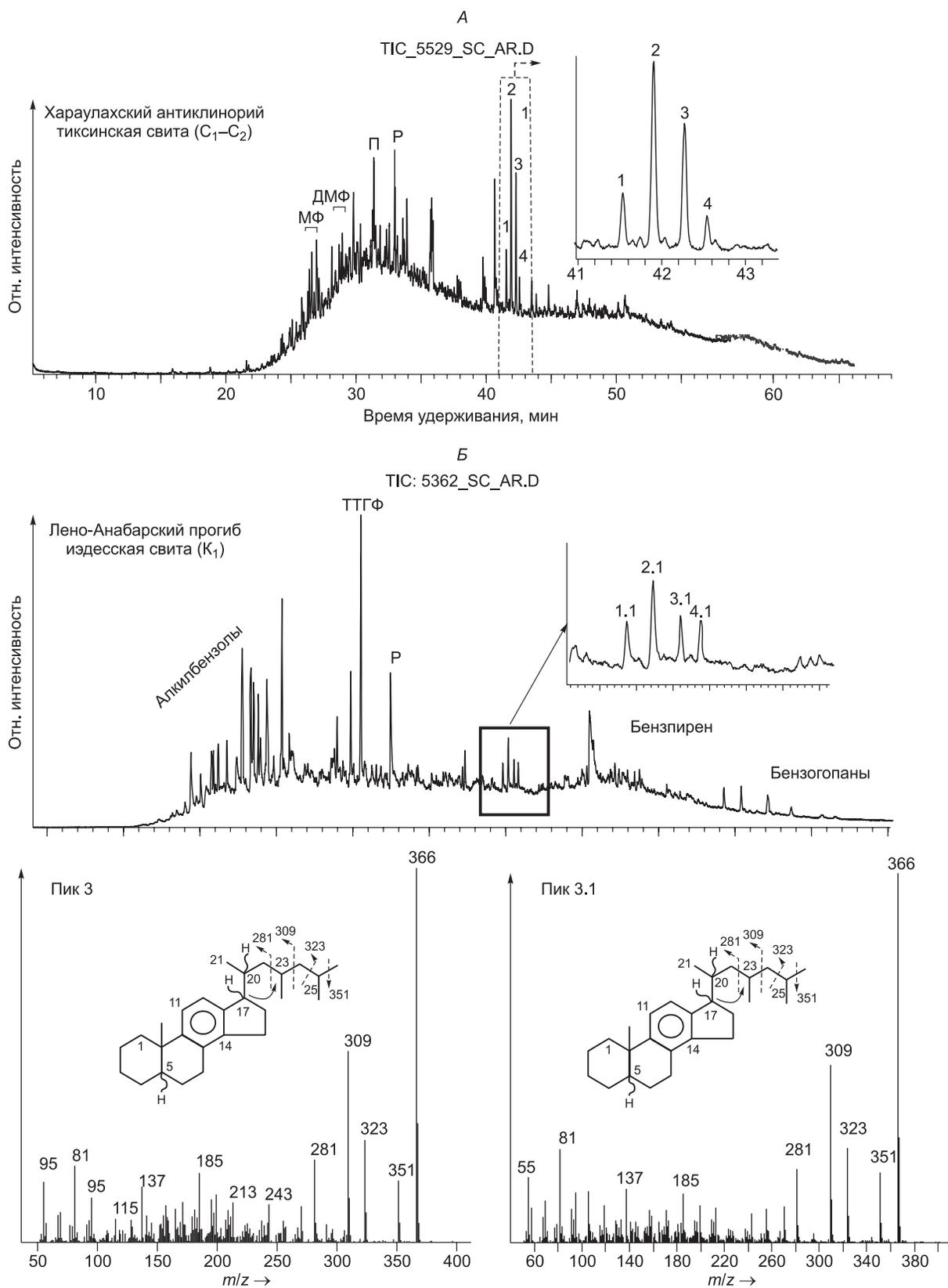
Рис. 2. Композитные масс-хроматограммы, сканированные по  $m/z$  85 и 127 фракций алифатических углеводородов битумоидов из девонских каменноугольных и пермских аргиллитов Хараулахского антиклинория.

15-33 – нормальные алканы, Pr — пристан, Ph — фитан, 2,4-Dma-2,4-диметилалканы, 2,7-Dma-2,7-диметилалканы.



**Рис. 3. Масс-хроматограмма по общему ионному току фракции алифатических углеводородов битумоида из каменноугольных отложений Хараулахского антиклинория.**

Масс-фрагментограммы по  $m/z$  69,83 и масс-спектры алкена-3 и алкилциклогексана C<sub>21</sub>.  
Внизу масс-спектр и структура сквалена (пик S) на хроматограмме TIC.



**Рис. 4. Масс-хроматограммы ароматических фракций битумоидов из каменноугольных отложений Хараулахского антиклинория (А) и меловых отложений Лено-Анабарского прогиба (Б).**

Масс-спектры 17-дисметил-, 23-метилароматического стероида C<sub>27</sub>. МФ — метилфенантрены, ДМФ — диметилфенантрены, П — пирен, Р — ретен, ТТГФ — 1,1,7,8-тетраметил-, 2,3,4-тетрагидрофенантрэн.

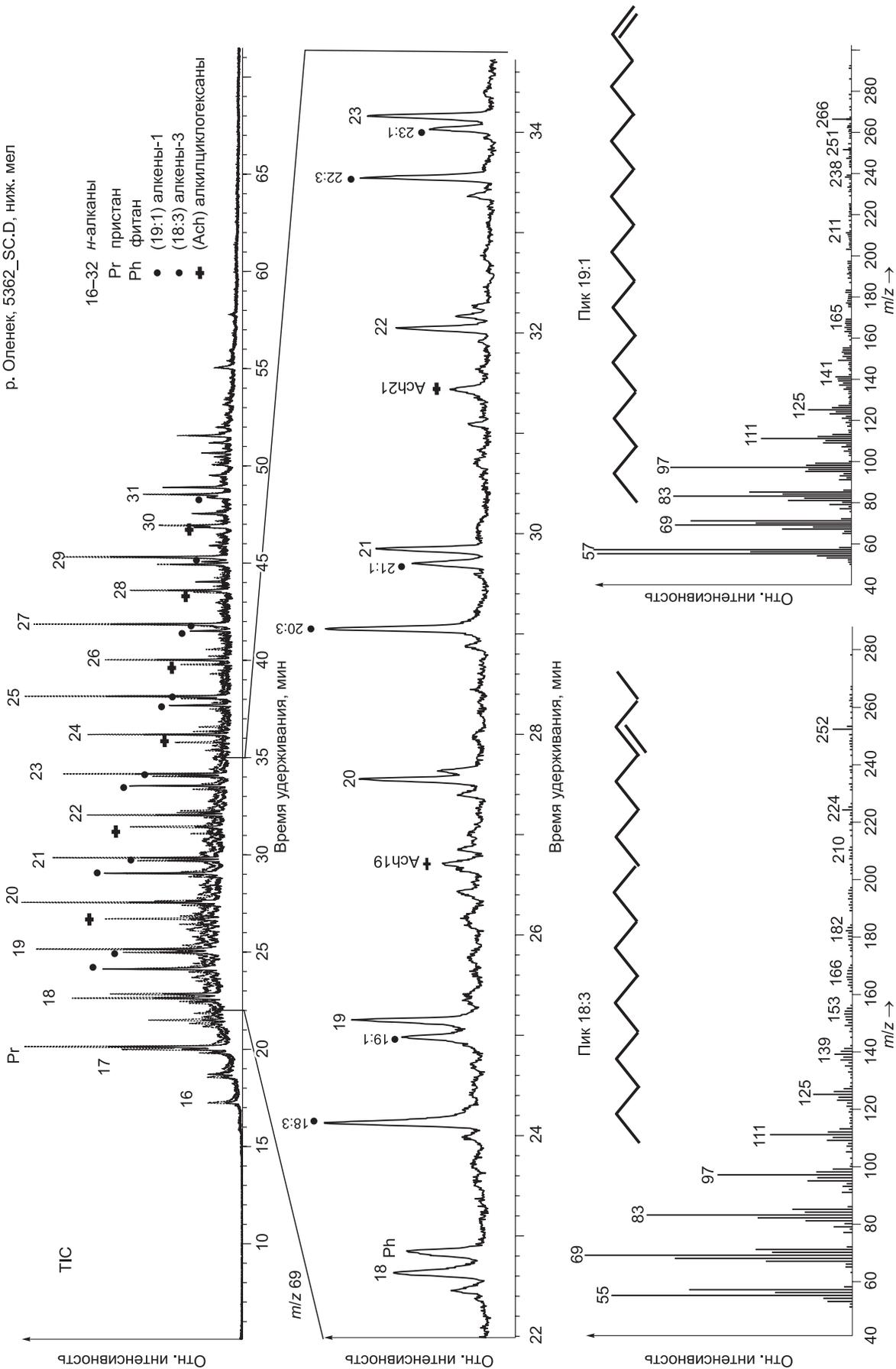


Рис. 5. Масс-хроматограмма алифатической фракции битумола из меловых глин Лено-Анабарского прогиба, фрагментограмма  $m/z$  69 и масс-спектры октацена-3 и нандецена-1.

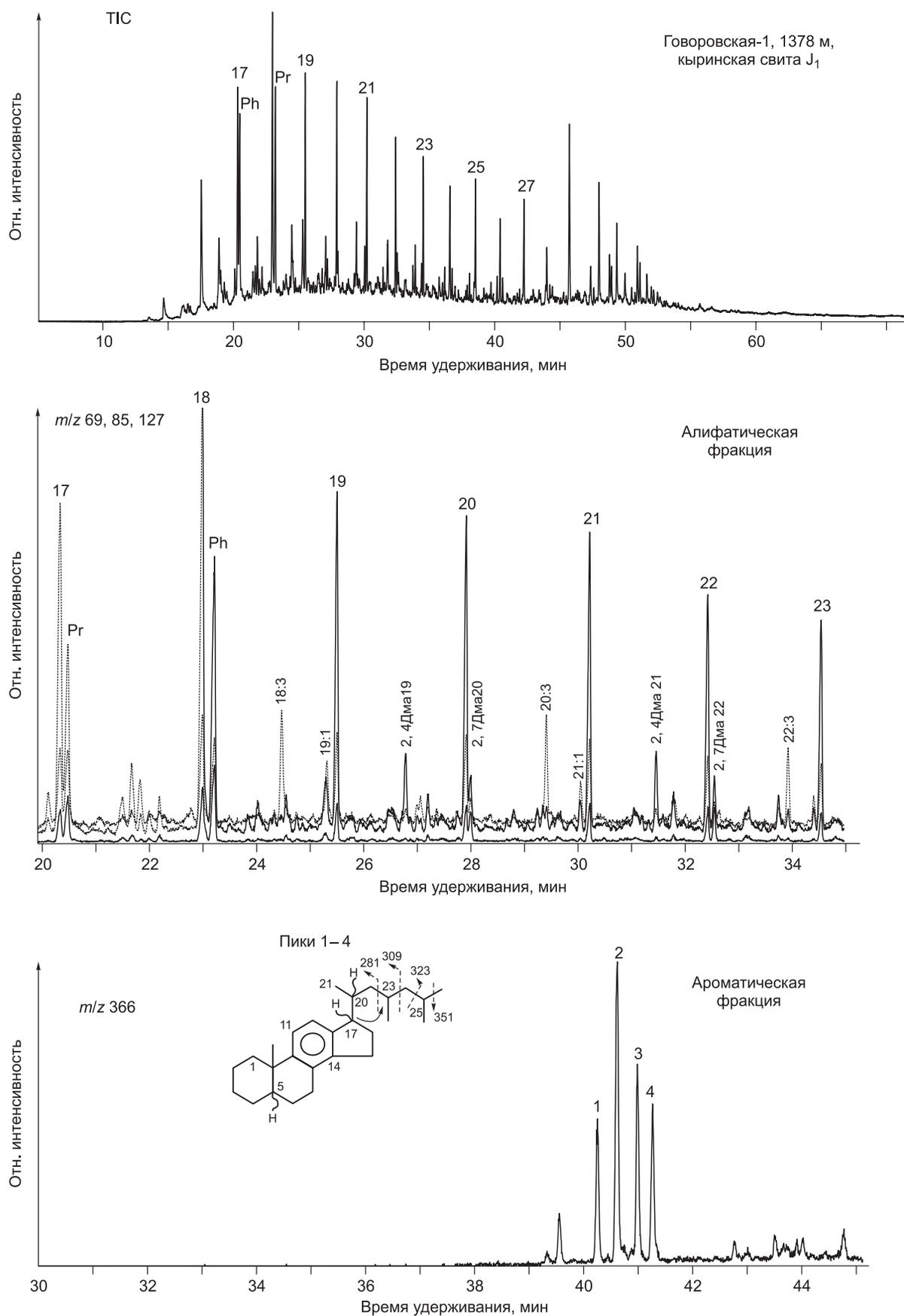


Рис. 6. Масс-хроматограмма ТИС и фрагментограммы алифатической ( $m/z$  69, 85, 127) и ароматической фракций ( $m/z$  366) из нижнеюрских аргиллитов Говоровской скважины.

ра, на хроматографических колонках с силикагелем АСК и окисью алюминия разделялась на фракции алифатических и ароматических углеводородов, бензольных и спиртобензольных смол. Фракции углеводородов исследовались хромато-масс-спектрометрическим методом на системе, включающей газовый хроматограф 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Масс-хроматограммы получены по общему ионному току (ТIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификация индивидуальных углеводородов осуществлялась компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-08, по литературным данным и, главным образом, реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе [Петров и др., 1986; Лебедев, 2003].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-хроматограммы битумоидов по общему ионному току (ТIC) практически всех проб Хараулахского антиклинория (градации апокатагенеза) оказались однотипными и близкими по характеру распределения углеводородов, полученных из «глубинных» образцов Виллойской синеклизы [Каширцев и др., 2017]. Сканирование по фрагментным ионам позволило идентифицировать в алифатических фракциях тот же спектр «необычных» УВ: гомологические ряды 2,4 — диметилалканов ( $m/z$  85) с исключительно нечетными атомами углерода в молекулах и 2,7 диметилалканов ( $m/z$  127) — с четными (рис. 2). Гомологические ряды олефинов с положением двойной связи у первого (алкены-1) и третьего (алкены-3) определены по иону  $m/z$  69 (рис. 3) также с нечетными и четными атомами углерода. Следует отметить, что среди углеводородов-окклюзий таримских нефтей Китая идентифицированы *n*-алкены с исключительно четными атомами углерода [Tian et al., 2012]. Среди алкилциклогексанов ( $m/z$  83) в хараулахских битумоидах преобладают структуры с нечетным углеродом, а с четным присутствуют в подчиненном количестве. Практически во всех экстрактах установлен сквален, причем в ряде проб относительные его концентрации настолько существенны, что хорошо выделяются на масс-хроматограммах по общему ионному току (см. рис. 3).

В ароматических фракциях хараулахских битумоидов (рис. 4, *a*), как и в виллойских экстрактах, идентифицированы четыре диастереомера 17-дисметил-, 23-метилмоноароматического стероида  $C_{27}$  (для краткости 17-ДСМ,23ММАС).

В разрезах Анабарского залива и р. Оленек, где тонкозернистые породы верхней юры—нижнего мела представлены главным образом пластичными глинами, а преобразованность органического вещества находится на переходе градаций прото- и мезокатагенеза, первоначальный поиск еще не окклюдированных соединений в битумоидах осуществлялся по молекулярно-массовому иону  $m/z$  366, чтобы не пропустить наш «новый» стероид. Поиск увенчался успехом: на границе юры и мела была зафиксирована целая серия проб с 17-ДСМ,23ММАС (см. рис. 4, *b*). В алифатических фракциях идентифицированы гомологические ряды алкенов-1 и алкенов-3, с теми же свойствами и особенностями, описанными ранее. В них также определены 2,4- и 2,7-диметилалканы и алкилциклогексаны с преобладанием нечетных атомов углерода (рис. 5).

Возник вопрос — на каких глубинах (градациях катагенеза) завершается окклюдирование (захват) нетипичных углеводородов, обнаруженных на уровне прото- и мезокатагенеза. В Говоровской скважине (рис. 1, *b*), еще не захваченные асфальтенами алкены, диметилалканы и 17-ДСМ,23ММАС, встречаются на глубине 1380 м (градация МК<sub>1</sub><sup>1</sup>). Незначительные количества перечисленных компонентов наблюдаются на глубинах до 1800 м (МК<sub>1</sub><sup>1</sup>). Ниже этих глубин в экстрактах органического вещества «окклюдантов» пока не встречено, а после глубины 5 км (СВ-27, АК) в жестких термобарических условиях асфальтены разрушаются и вновь появляются специфические углеводороды. Таким образом, предварительно можно выделить три зоны: зарождения (ПК-МК<sub>1</sub><sup>1</sup>), транзита (МК<sub>1</sub><sup>1</sup> — АК<sub>1</sub>) и разрушения (> АК<sub>1</sub>) окклюзий.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Весь спектр «необычных» углеводородов, установленных в разрезе сверхглубокой скв. СВ-27 на глубинах выше 5 км и в палеозойских отложениях Верхоянской складчатой области, является результатом разрушения асфальтеновых макромолекул в жестких термобарических условиях и «выбросом» углеводородов — окклюзий, захваченных на ранних стадиях генерации углеводородов.

Судя по катагенетической зональности зарождения, транзита и разрушения окклюдированных углеводородов, роль их в формировании нефтяных месторождений весьма невелика.

### ЛИТЕРАТУРА

Борисова Л.С. Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири // Геология нефти и газа, 2009, № 1, с. 76—80.

- Борисова Л.С.** Асфальтены — наследники генетического кода керогена // Геология нефти и газа, 2016, № 6, с. 75—78.
- Каширцев В.А., Фомин А.Н., Шевченко Н.П., Долженко К.В.** Новые моноароматические стероиды в органическом веществе зоны апокатагенеза // ДАН, 2016, т. 469, № 4, с. 465—469.
- Каширцев В.А., Долженко К.В., Фомин А.Н., Конторович А.Э., Шевченко Н.П.** Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (6), с. 869—879.
- Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пещевицкая Е.Б., Фурсенко Е.А.** Биохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела Анабарского залива моря Лаптевых // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (4), с. 481—501.
- Конторович А.Э., Борисова Л.С., Меленевский В.Н.** Некоторые важнейшие черты геохимии асфальтенов нефтей // Геохимия, 1987, № 10, с. 1423—1432.
- Конторович А.Э., Полякова И.Д., Колганова М.М., Соболева Е.И.** Превращения органического вещества в мезо- и апокатагенезе // Советская геология, 1988, № 7, с. 26—36.
- Лебедев А.Т.** Масс-спектрометрия в органической химии. М., Изд-во «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2003, 493 с.
- Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С.** Биомаркеры в продуктах пиролиза асфальтенов древних нефтей Восточной Сибири — индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений // Нефтехимия, 2009, т. 49, № 4, с. 1—8.
- Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В.** Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М., Недра, 1986, 312 с.
- Aref'yeu O.A., Makushina V.M., Petrov A.A.** Asphaltenes as indicators of the geochemical history of oil // Int. Geol. Rev., 1980, v. 24, p. 723—728.
- Derakhshesh M., Gray M.R., Dechaine G.P.** Dispersion of asphaltene nanoaggregates and the role of Rayleigh scattering in the absorption of visible electromagnetic radiation by these nanoaggregates // Energy & Fuels, 2013, v. 27, p. 680—693.
- Ekweozor C.M.** Characterisation of the non-asphaltene products of mild chemical degradation of asphaltenes // Org. Geochem., 1985, № 10, p. 1053—1058.
- Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.** Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields) // Petrol. Chem., 2015, v. 55, p. 22—31.
- Liao, Z., Geng, A.,** Characterization of nC7-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes // Org. Geochem., 2002, v. 33, p. 1477—1486.
- Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao T.G., Peng Liu** The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // Org. Geochem., 2016, v. 91, p. 3—15.
- Tian Y., Yang C., Liao Z., Zhang H.** Geochemical quantification of mixed marine oils from Tazhong area of Tarim Basin, NW China // J. Petrol. Sci. Engin., 2012, v. 90—91, p. 96—106.
- Yang C., Liao Z., Zhang L., Creux P.** Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates // Energy & Fuels, 2009, v. 23, p. 820—827.
- Zhao J., Liao Z., Chrostowska A., Liu Q., Zhang L., Graciaa A., Creux P.** Experimental studies on the adsorption/occlusion phenomena inside the macromolecular structures of asphaltenes // Energy & Fuels, 2012, v. 26, p. 1746—1755.

*Рекомендована к печати 25 апреля 2018 г.  
А.Э. Конторовичем*

*Поступила в редакцию  
25 апреля 2018 г.*