

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

НОВЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ЗРЕЛОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ
ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Н.С. Бурдельная, Д.А. Бушнев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

Изучение состава ароматической фракции позднедевонских нефтей и органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции позволило выявить в них ряд соединений, соотношение между концентрациями которых зависит от катаненеза. Это 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ) и 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ). Установлено, что 1,1,7,8-ТМГФ преобладает над 1,2,8-ТМФ в незрелом ОВ, пропорция меняется в сторону преобладания 1,2,8-ТМФ с ростом катагенеза. Для нефтей верхнего девона Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции наблюдается та же закономерность. Увеличение величины отношения 1,2,8-ТМФ к 1,1,7,8-ТМГФ с ростом катагенетической преобразованности ОВ, переход одного соединения в другое позволяет использовать данное соотношение в качестве дополнительного показателя зрелости ОВ в доманиковых породах.

Доманиковые отложения, ароматические биомаркеры, катагенез, 1,2,8-триметилфенантрен, 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция

A NEW INDICATOR OF THE MATURITY OF ORGANIC MATTER FROM DOMANIK DEPOSITS

N.S. Burdel'naya, D.A. Bushnev

Study of the aromatic fraction of Late Devonian oils and organic matter from domanik deposits of the Timan–Pechora petroleum province has revealed compounds whose proportion depends on the degree of OM transformation, namely, 1,1,7,8-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene (1,1,7,8-TMHP) and 1,2,8-trimethylphenanthrene (1,2,8-TMP). It has been established that 1,1,7,8-TMHP dominates over 1,2,8-TMP in the immature OM; as the thermal maturation of OM increases, 1,2,8-TMP begins to prevail. The same pattern is observed for the Late Devonian oils. An increase in the ratio of 1,2,8-TMP to 1,1,7,8-TMHP with the growing thermal maturation of OM and the transition of one compound into another permit using this ratio as an additional indicator of OM maturity in domanik rocks.

Domanik deposits, aromatic biomarkers, catagenesis, 1,2,8-trimethylphenanthrene, 1,1,7,8-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene, Timan–Pechora petroleum province

ВВЕДЕНИЕ

Верхнедевонские доманиковые отложения, широко распространенные в Тимано-Печорском и Волго-Уральском бассейнах, представляют собой типичный пример высокопродуктивной нефтематеринской толщи России. Важнейшей особенностью данных отложений является то, что они характеризуются и как нефтематеринские, и как нефтесодержащие.

Широкое разнообразие генетических типов ОВ нефтематеринских пород и нефтей Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПНП), возникающее вследствие сложности и различных геолого-геохимических условий их формирования, а также вариаций состава исходного ОВ и условий его накопления [Баженова и др., 2008], приводит к детальному поиску углеводородов-биомаркеров, позволяющих достоверно произвести отнесение нефтей к нефтематеринской толще [Смирнов и др., 2018]. Уникальность рассматриваемой территории также состоит в том, что здесь присутствуют доманиковые породы, содержащие ОВ разных градаций катагенеза (преимущественно от МК₁ и вплоть до АК), свидетельствуя о неравномерном погружении отложений [Баженова и др., 2008; Клименко, Анищенко, 2010]. Это позволяет проследить процесс преобразования углеводородных компонентов в осадочных отложениях и выявить основные закономерности изменения их структурных особенностей в ходе катагенеза.

Наряду с полициклическими углеводородами-биомаркерами для оценки термической зрелости ОВ и нефтей активно используются показатели, основанные на распределении ароматических соединений [Radke et al., 1982, 1986; Radke, 1988; Schou, Muhr, 1988]. Так, одним из первых таких показателей

является метилфенатреновый индекс [Radke et al., 1982, 1986]. Он достаточно хорошо коррелирует с отражательной способностью витринита, но наиболее корректно работает для терригенного ОВ.

Целью настоящего исследования является анализ ароматической фракции битумоидов доманиковых пород и ряда нефтей ТПНП на предмет выявления необычных соединений, генетически связывающих ОВ доманиковых отложений и нефти, и возможного использования их в качестве индикаторов зрелости.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу данного исследования положена коллекция пород, типичных доманикитов, отобранных из обнажений стратотипических разрезов доманика рек Чуть, Доманик (Ухта-Ижемский вал), Шарью, Дэршор (гряда Чернышева), а также скважин Айювинская-1, Ижемская-1 (Ижма-Печорская впадина), Усинокушшорская-1 (гряда Чернышева), Колвинская-4, Колвинская-64, Помолесьшорская-41, Восточно-Возейская-70, Восточно-Возейская-250 (Хорейверская впадина), Харьягинская-3 (Колвинский мегавал), Командиршорская-12 (Денисовский прогиб). Интервал глубин отбора образцов зерна соответствует 2.2—4.3 км, или дневной поверхности для обнажений. Для ряда образцов, содержащих незрелое ОВ, были выполнены эксперименты по искусственному повышению зрелости при гидротермальном воздействии [Бушнев, Бурдельная, 2013, 2015]. Детальные исследования нефтей ТПНП приведены в работах [Бушнев и др., 2017а, б].

Битумоид был выделен из пород экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета в течение 48 ч. Для удаления элементной серы в приемник была добавлена губчатая медь. Методом осаждения 40-кратным объемом *n*-гексана из хлороформенного битумоида А (ХБА) были удалены асфальтены. Полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия на аполярную (углеводороды, 20 %-й раствор дихлорметана в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 %-й раствор этанола в дихлорметане) фракции. Далее аполярная фракция (масла) была разделена на колонке с силикагелем на фракции насыщенных (элюент — *n*-гексан) и ароматических (элюент — бензол) углеводородов. Анализ углеводородных фракций (насыщенной и ароматической) осуществлялся методами газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Анализ насыщенной фракции битумоидов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-2000М, оснащенный капиллярной колонкой SPB-1 (Supelco) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщина неподвижной фазы составляла 0.25 мкм. Температура термостата колонок программировалась в интервале от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, температура детектора 300 °С. В качестве растворителя использовался бензол. Газ-носитель — гелий.

ХМС выполнялась на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м·0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, детектора 250 °С.

ГХ, ХМС исследования выполнялись в ЦКП «Геонаука».

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» Р.С. Кашаповым на приборе Rock-Eval 6 Turbo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное изучение состава ароматической фракции ОВ доманиковых отложений ТПНП позволило выявить в них ряд соединений — это 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ) и 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ), структура которых, вероятно, имеет реликтовый характер, так как сочленение циклов по типу фенантрена типично и для стеранов, и для гопанов, а доминирование данных углеводородов свойственно незрелым образцам и сглаживается с катагенезом. Химическая структура данных соединений представлена на рис. 1.

1,2,8-ТМФ впервые обнаружен и выделен В. Карутерсом и А. Дугласом [Carruthers, Douglas, 1957] из кувейтской нефти в 1957 г. Известно, что за исключением ряда ароматических аминокислот в соста-

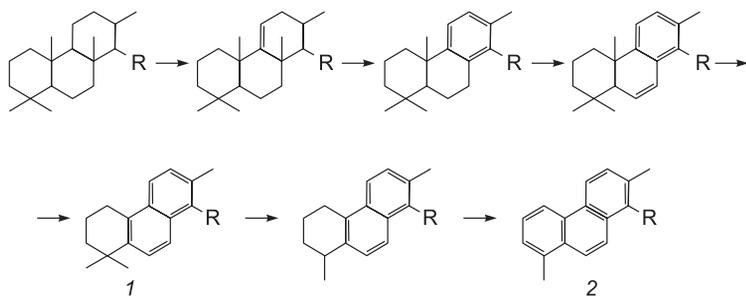


Рис. 1. Предполагаемая схема ароматизации трицикланов, согласно [Revill et al., 1994].

R соответствует H или алкильной цепи. 1 — 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ); 2 — 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ).

в живых организмов отсутствуют соединения, содержащие ароматические структуры (бензольное кольцо), поэтому обнаружение таких компонентов в геохимических объектах свидетельствует о процессах преобразования исходного (живого) ОВ. А. Ревилл совместно с соавторами [Revill et al., 1994] логично предположил, что наличие частично гидрированного триметилзамещенного фенантрена, найденного в незрелых образцах пермских тасманитовых горючих сланцев, доказывает процесс его последовательной ароматизации и образование устойчивого 1,2,8-ТМФ (см. рис. 1). В более зрелом образце идентифицируется только 1,2,8-ТМФ. Данные изотопного состава углерода индивидуальных ароматических соединений подтверждают такой переход [Revill et al., 1994]. Непосредственно в экстрактах незрелых пермских тасманитов, представленных преимущественно водорослями *Tasmanites punctatus*, было обнаружено высокое содержание насыщенных и С-моноароматических трициклических терпанов со схожей структурой углеродного скелета [Azevedo et al., 1992]. При этом диароматические производные также присутствовали, но в существенно меньшей концентрации. Данный факт подтверждает последовательную ароматизацию колец в трициклических терпанах, а их моно- и диароматические производные в составе ароматической фракции геологических образцов являются промежуточными продуктами подобного преобразования. Схема трансформации трициклических терпанов представлена в работе [Revill et al., 1994].

Предположительно другим источником 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ может являться изоарборинол, пентациклический тритерпеноидный спирт, найденный в некоторых древних незрелых и современных осадках озерного происхождения [Jaffé, Hausmann, 1995]. Его присутствие в покрытосеменных растениях может свидетельствовать о терригенном источнике данного соединения. Сами структуры гидрированного фенантрена и триметилзамещенного фенантрена в этом случае образуются в ходе разрушения D-кольца с последующей ароматизацией оставшихся колец, т. е. представляют собой продукты деградации производных изоарборинола [Vorrego et al., 1997]. Не исключен также бактериальный источник изоарборинола [Vorrego et al., 1997]. Среди необычного распределения ароматических компонентов изученных А. Боррего экстрактов из озерных горючих сланцев Испании соединения 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ присутствовали в наибольших концентрациях [Vorrego et al., 1997].

Не так давно рассматриваемые соединения были обнаружены в кембрийских горючих сланцах Сибирской платформы (Юдома-Оленекский бассейн) [Parfenova et al., 2015]. Исследования микрокомпонентного состава керогена показали, что преобладающим компонентом является коллоальгинит с примесью таллоомальгинита (представленного синезелеными водорослями *Gloeocapsamorpha*, зелеными водорослями *Tasmanite* и акритархами). Исследуемые ароматические соединения присутствовали в составе экстракта в концентрациях на уровне *n*-алканов.

В работе В.А. Каширцева с соавторами [2018] производился анализ трехкомпонентной системы 1,1,7,8-ТМГФ, 1,2,8-ТМФ и ретена (1-метил-7-изопропилфенантрен), отражающей генетическую принадлежность к морскому и континентальному ископаемому ОВ на примере нефтей и битумоидов Сибирской платформы. Преобладающим компонентом континентальных фаций юрских и пермских отложений явился ретен, при этом 1,2,8-ТМФ присутствовал в подчиненных концентрациях. В морских отложениях венда и кембрия, а также древних нефтях Сибирской платформы при отсутствии ретена доминирующими компонентами среди алкилзамещенных фенантренов были 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ.

Х. Будзинский с соавторами [Budzinski et al., 1995], изучая распределение триметилфенантренов в нефтях и экстрактах пород методом нелинейного картирования, показали, что содержание 1,2,8-ТМФ в морских нефтях и терригенном ОВ существенно отличается от его концентрации в терригенных нефтях, что является свидетельством того, что источником 1,2,8-ТМФ могут быть как тритерпеноиды (наземный источник), так и гопаиноиды (бактериальный источник) [Budzinski et al., 1995].

Ароматическая фракция ХБА и термобитумоида

Идентификация ароматических соединений — 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ — осуществлялась на основе масс-спектров и опубликованных [Каширцев и др., 2018] индексов удерживания полиароматических углеводородов. В качестве стандартов были использованы фенантрен, индекс удерживания которого установлен как 300, и хризен — индекс удерживания соответствует 400 [Lee et al., 1979].

Исследуемые соединения имеют характерные масс-спектры, в которых присутствует основной фрагментарный и молекулярный ионы [Parfenova et al., 2015]. Для 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена — 223 и 238 соответственно и для 1,2,8-триметилфенантрена — 220 (основной фрагментарный и молекулярный).

Термическая зрелость ОВ исследуемых образцов, определенная ранее по методу Rock-Eval пиролиза, соответствует трем грациям катагенеза (рис. 2) — ПК₃/МК₁ (незрелое ОВ), МК₁/МК₂ и середина—конец МК₂ (зрелое ОВ) [Бурдельная, 2017]. В последнем случае ОВ достигает середины—конца главной фазы нефтеобразования (ГФН). Изучение ароматической фракции битумоидов, выделенных из доманиковых пород, показало, что соотношение содержания соединений 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ

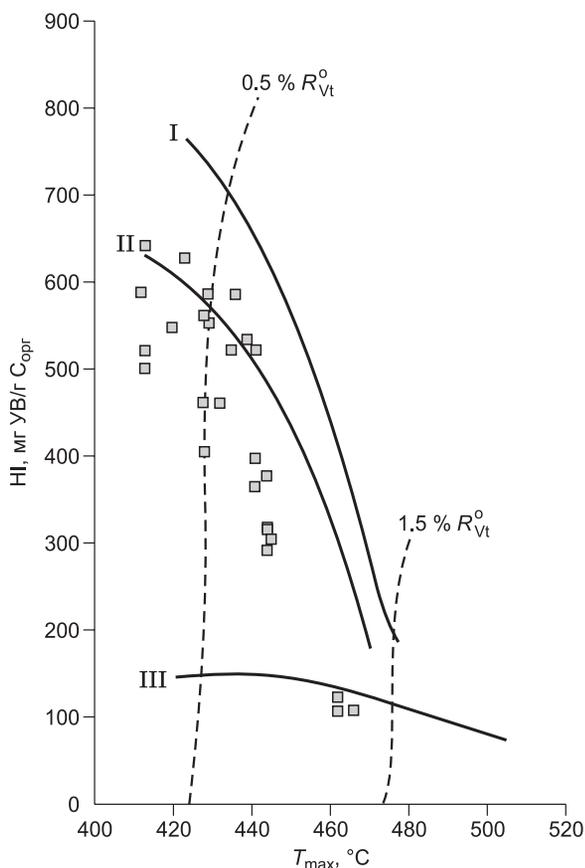


Рис. 2. Зависимость водородного индекса HI от T_{max} , полученной по данным Rock-Eval пиролиза.

Линии отвечают изменению соответствующих типов (I—III) керогена. Штриховые линии — границы градаций катагенеза по отражательной способности витринита, по [Лопатин, Емец, 1987].

изменяется для трех градаций катагенеза (рис. 3). Для пород из разрезов рек Чуть и Шарью, а также из скв. Айювинская-1, содержащих незрелое ОВ, доминирующим компонентом является 1,1,7,8-ТМГФ, сам триметилзамещенный фенантрен намного ниже концентрации его гидрированного аналога. В составе ароматической фракции битумоидов, выделенных из пород скв. Усинокшорская-1, ОВ которых соответствует началу МК₁, соотношение данных соединений изменяется в пользу 1,2,8-ТМФ.

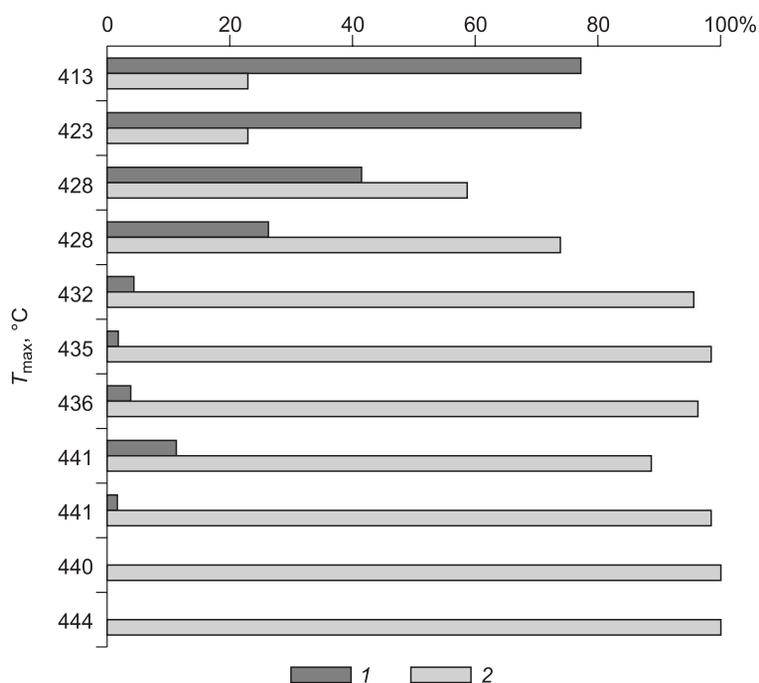
В более зрелом ОВ для двух остальных градаций концентрация гидрированного аналога резко снижается, а затем полностью исчезает, основным компонентом ароматической фракции становится 1,2,8-ТМФ (рис. 4). Для градаций МК₁/МК₂ его концентрация становится в 2—5 раз выше остальных тризамещенных изомеров фенантрена. Далее с ростом катагенеза наблюдается выравнивание соотношения 1,2,8-ТМФ тризамещенных изомеров фенантрена. Возможно, по причине высокой зрелости ОВ в образцах из скважин Ижемская-1 и Командиршор-

ская-12 (градации начало МК₃, МК₄) 1,2,8-ТМФ не выделяется среди изомеров.

Х. Будзинским с соавторами [Budzinski et al., 1993] были произведены расчеты энтальпий образования 33 синтезированных изомеров триметилфенантронов, наиболее термодинамически-устойчивых из 56 возможных изомеров. Кроме того, в трех образцах, отобранных из киммериджской глинистой формации и подвергнутых водному пиролизу при 330, 360 и 420 °C соответственно, были изучены изменения распределения изомеров триметилфенантронов. Значения энтальпии образования и результаты искусственного созревания ОВ киммериджских глин четко указывают на то, что изомеры с β -замещением метильной группы (это 2,3,7-, 2,3,6-, 1,3,6-, 1,3,7- и 2,3,10-триметилфенантроны) термодинамически более устойчивы, чем изомеры с α -замещением. С ростом температуры прогрева пробы содержание таких изомеров резко возрастает. Напротив, содержание 1,2,8-ТМФ, присутствующего в максимальных количествах при 330 °C, резко снижается при 360 °C, и при 420 °C он практически исчезает, хотя значение энтальпии образования данного изомера сопоставимо с энтальпией наиболее термодинамически-устойчивых изомеров.

Рис. 3. Изменение соотношения 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантена и 1,2,8-триметилфенантрена в зависимости от показателя T_{max} .

Для расчета использовалось соотношение площадей пиков по соответствующим характеристическим ионам. 1 — доля 1,1,7,8-ТМГФ, 2 — доля 1,2,8-ТМФ.



Наши экспериментальные данные по водному пиролизу в автоклаве при температурах от 250 до 350 °С с шагом 25 °С с использованием кусочков горючего сланца, отобранного по рекам Чуть и Шарью, показали, что до 300 °С в ОВ сланца доминирует 1,1,7,8-ТМГФ, при 300 °С происходит выравнивание концентраций 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ. T_{\max} , измеренная по методу Rock-Eval, возрастает при

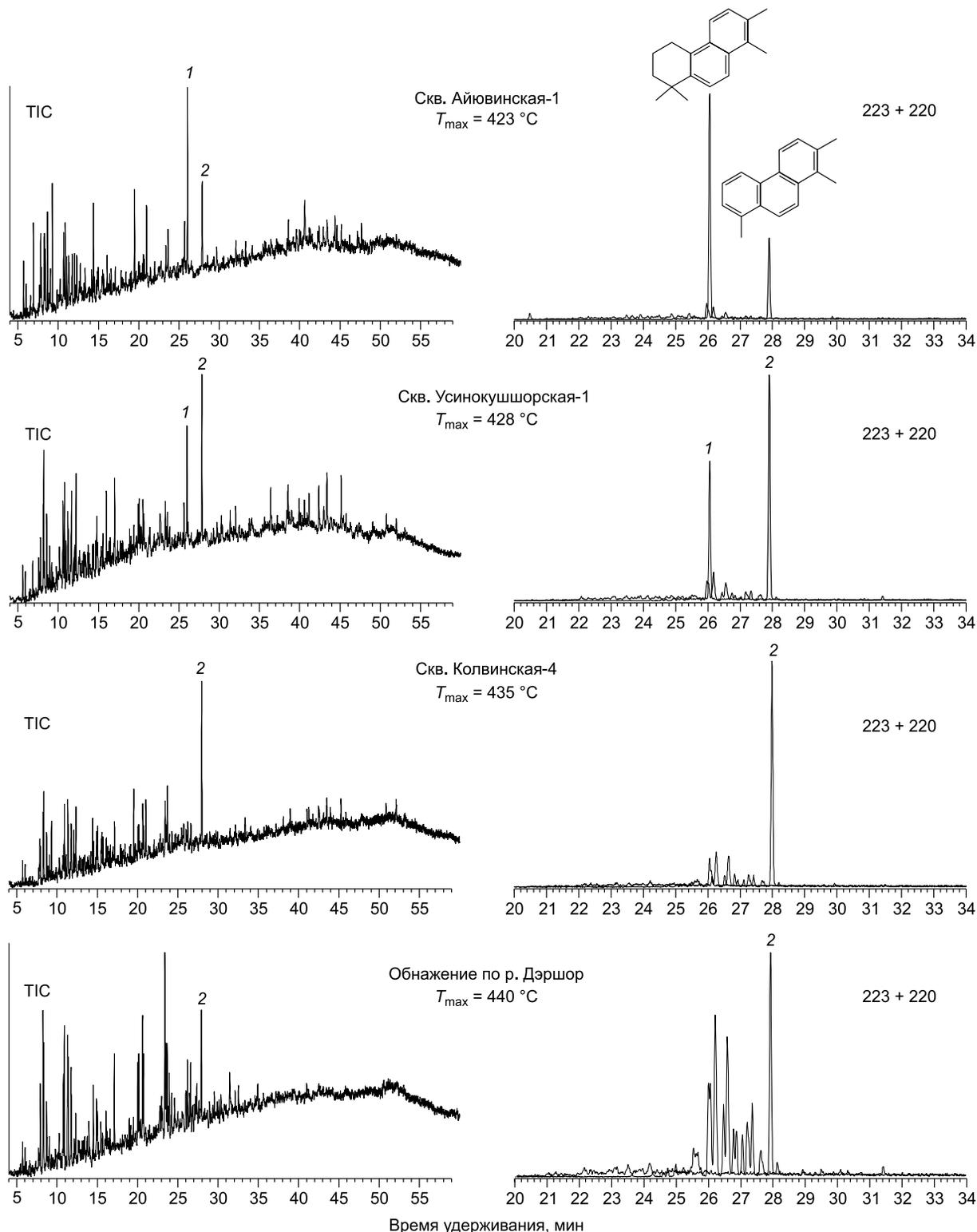


Рис. 4. Масс-хроматограммы ароматической фракции битумоидов доманиковых пород, построенные по общему ионному току (слева) и по сумме ионов с $m/z = 223 + 220$ (справа):

1 — 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен; 2 — 1,2,8-триметилфенантрен.

Геохимическая характеристика ОВ доломитовых пород ТППП

Место отбора пробы (сважина, № образца)	Возраст/глубина, м	Литология	Битуминологические показатели		Данные по Rock-Eval пиролизу		Данные по полициклическим биомаркерам					
			C _{орг} ¹	ХБА ²	β _{ХВ} ³	T _{max} , °C	HI, мг УВ/г C _{орг}	S ₂ , мг УВ/г породы	Ts/Tm	22S/(22S+R) C ₃₁	αββ/(αββ+ααα), C ₂₉	20S/(20S+R) ααα C ₂₉
Чуль-устье	D ₃ dm/обнажение	Горючий сланец	19.5	2.16	11.1	413	641	125.3	0.04	0.41	0.27	0.21
Шарью, обр. 38-39	»	»	32.8	2.17	6.6	420	547	185.4	0.12	0.56	0.51	0.49
Шарью, обр. 40-41	»	Глинистый известняк	12.0	0.88	7.3	429	552	84.9	—	0.57	0.51	0.51
Айовинская-1	D ₃ dm/1256.5—1260.7	Аргиллит	11.37	1.05	9.2	423	627	79.4	0.42	0.50	0.25	0.17
Усинокшорская-1, обр. d26/1	D ₃ dm/2198—2242	Известняк глинистый темно-серый	5.37	0.42	7.8	428	560	32.8	0.36	0.36	0.22	0.25
Усинокшорская-1, обр. d25/1	D ₃ dm/2198—2242	Аргиллит темно-серый, слабоизвестковистый	4.90	0.29	5.9	428	461	23.5	0.31	0.31	0.25	0.24
Колвинская-64	D ₃ dm/3580—3590	Известняк глинистый темно-серый	8.97	1.91	21.3	436	585	56.6	0.82	0.57	0.50	0.45
Колвинская-20	D ₃ fm/3608—3621	»	6.47	0.80	12.4	432	460	26.7	1.02	0.59	0.25	0.40
Колвинская-4	D ₃ dm/3585	Известняк глинистый черно-коричневый	6.93	0.90	13.0	435	521	40.4	0.72	0.57	0.56	0.42
Харьятинская-3	D ₃ vt—D ₃ dm/3448.9—3452.9	»	5.12	1.86	36.3	441	521	39.8	0.31	0.59	0.55	0.44
Помолесьшорская-41	D ₃ dm/3733	»	9.43	2.63	27.9	441	365	45.6	0.42	0.58	0.51	0.38
Дэршор	D ₃ sg-dm/обнажение	Кремнисто-глинистый карбонатный сланец	2.67—3.48 3.16 (4)	0.25—0.30 0.28 (4)	8.0—9.4 8.8 (4)	439—442 440(4)	282—323 301 (4)	8.69—12.7 9.9 (4)	2.31—3.52 2.71(4)	0.56	0.48—0.54	0.44—0.47
Ижемская-1, обр. d-61/1	D ₃ dm/2265.9—2272.6	Битуминозный мергель	4.96	1.34	27.0	444	291	12.9	4.03	0.50	0.59	0.48
Восточно-Возейская-250	D ₃ dm/3553	Известняк глинистый черный	5.99	0.59	9.8	444	377	18.9	1.97	0.58	0.55	0.41
Ижемская-1, обр. d-59/2	D ₃ dm/2245.3—2252.3	Битуминозный мергель	8.94	2.43	27.2	445	304	32.0	3.33	0.55	0.61	0.47
Командиршорская-12	D ₃ dm	Глинистый известняк	1.37—3.35 2.1 (9)	0.05—0.20 0.11 (9)	2.7—8.2 5.5 (9)	462—466 (3)	106—122	2.16—3.87	—	—	—	—

Примечание. Над чертой — даны значения, в пределах которых изменяется указанный параметр, под чертой — среднее значение параметра, в скобках — количество образцов.

¹ Содержание органического углерода в породе.

² Хлороформенный битумоид А.

³ Битумоидный коэффициент.

этом от 412 до 439 °С, что свидетельствует о протекании процесса термического преобразования ОВ, аналогичного природному катагенезу [Бушнев, Бурдельная, 2013, 2015]. При достижении температуры автоклавирования 350 °С наблюдается резкое возрастание концентрации 1,2,8-ТМФ, т. е. при достижении ГФН происходит процесс ароматизации замещенного тетрагидрофенантрена.

Таким образом, с одной стороны, изменение соотношения содержания 1,2,8-триметилзамещенного фенантрена и его гидрированного «предшественника» с ростом катагенетической преобразованности ОВ подтверждает взаимный переход одного соединения в другое, т. е. их генетическое единство, с другой стороны, позволяет использовать данное соотношение в качестве дополнительного показателя зрелости ОВ в доманиковых породах.

Анализ состава полициклических биомаркеров стеранового и гопанового ряда, присутствующих в битумоидах и термобитумоидах осадочных пород, показал соответствующие катагенетическим преобразованиям изменения. Так, широко используемыми биомаркерными коэффициентами, отражающими степень преобразованности ОВ, являются отношения $18\alpha(\text{H})$ -триснорнеогопана (Ts) к $17\alpha(\text{H})$ -трисноргопану (Tm) и $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ для C_{31} гомогопана, а также соотношения $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов (т. е. геостерана к сумме гео- и биостерана) и $20\text{S}/(20\text{S} + \text{R})$ регулярных стеранов [Peters et al., 2005]. Именно эти коэффициенты были рассмотрены нами в представленной работе и сопоставлены с данными Rock-Eval пиролиза (таблица). Можно отметить, что наиболее контрастные изменения полученных значений коэффициентов наблюдаются при переходе от незрелого ОВ, соответствующего T_{max} до 430 °С, т. е. началу МК₁, к ОВ ранней и активной генерации нефтяных компонентов (т. е. ОВ, соответствующему середине МК₁—МК₂). Для незрелого ОВ пород отношения $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ C_{31} гомогопана, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов и $20\text{S}/(20\text{S} + \text{R})$ C_{29} стеранов существенно ниже равновесных значений, при этом изменение R-конфигурации атома C22 в S-конфигурацию в гомогопане происходит гораздо быстрее, чем эпимеризация атома C20 стерановых УВ. Так, для ряда образцов начальных градаций катагенеза значения коэффициента $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ C_{31} гомогопана колеблются от 0.31 (битумоид из скв. Усинокушшорская-1, обр. d26/1) до 0.56 (битумоид, выделенный из пород разреза по р. Шарью). В битумоиде пород, T_{max} которых превышает 430 °С, значения коэффициентов соответствуют равновесным и оказываются малоинформативными для детальной градации катагенеза [Peters et al., 2005]. Соотношение Ts/Tm постепенно изменяется с ростом T_{max} , и, даже когда процесс эпимеризации в циклах и алкильной цепи стеранов и гопанов практически завершается, оно не достигает значимой величины. Высокие значения Ts/Tm (2—4) характерны для пород доманика, ОВ которых соответствует середине ГФН.

Анализ битумоида и термобитумоидов ухтинского сланца (обр. Чуть-устье), полученных в процессе лабораторного эксперимента по искусственному созреванию ОВ, показал почти полное отсутствие $\alpha\beta\beta$ стеранов. Прогрев сланца в автоклаве при температурах до 325 °С не позволяет достичь значительных изменений в составе полициклических биомаркеров — отношения $22\text{S}/(\text{S} + \text{R})$ гомогопанов и $20\text{S}/(20\text{S} + \text{R})$ регулярных стеранов не достигают равновесных значений [Бушнев, Бурдельная, 2013]. При повышении температуры автоклавирования до 350 °С наблюдается интенсивное образование $\alpha\beta\beta$ стеранов (отношение $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов соответствует 0.44), а отношение $22\text{S}/(\text{S} + \text{R})$ гомогопанов приближается к равновесной величине (0.54) [Бушнев, Бурдельная, 2015].

В целом можно наблюдать соответствие между изменениями показателей зрелости, полученных по полициклическим биомаркерам, и изменением соотношения представленных ароматических соединений. В тех образцах, где значения коэффициентов зрелости не достигают равновесия, а максимальная температура генерации нефтяных компонентов, полученная в результате Rock-Eval пиролиза, ниже 435 °С, максимальную концентрацию составляет 1,1,7,8-ТМГФ. Образование более термодинамически устойчивых эпимеров стеранового и гопанового рядов происходит в довольно узком интервале термического преобразования ОВ, до ГФН, при этом с такой же скоростью происходит ароматизация следующего кольца в 1,1,7,8-ТМГФ, и концентрация 1,2,8-триметилзамещенного фенантрена резко возрастает. Модельные эксперименты по искусственному созреванию ОВ свидетельствуют о мгновенном переходе 1,1,7,8-ТМГФ в 1,2,8-ТМФ при 350 °С, как и в случае процесса эпимеризации хиральных центров стерановых и гопановых углеводородов, где при максимальной температуре автоклавирования значения коэффициентов $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ C_{31} гомогопана, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов и $20\text{S}/(20\text{S} + \text{R})$ C_{29} стеранов достигают равновесия.

Ароматическая фракция нефтей ТПНП

Для рассмотрения изменения соотношения данных ароматических компонентов в нефтях были подобраны нефти позднего девона Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции, генетически наиболее близкие к органическому веществу доманиковых отложений. Сходный с ОВ доманиковых отложений состав углеводородных биомаркеров, состав ароматической фракции нефтей, а также близкий изотопный состав отдельных фракций и индивидуальных *n*-алканов установлены для нефтей из верхнедевонских коллекторов резервуаров Тимано-Печорского бассейна, включающих месторождения Печоро-Кол-

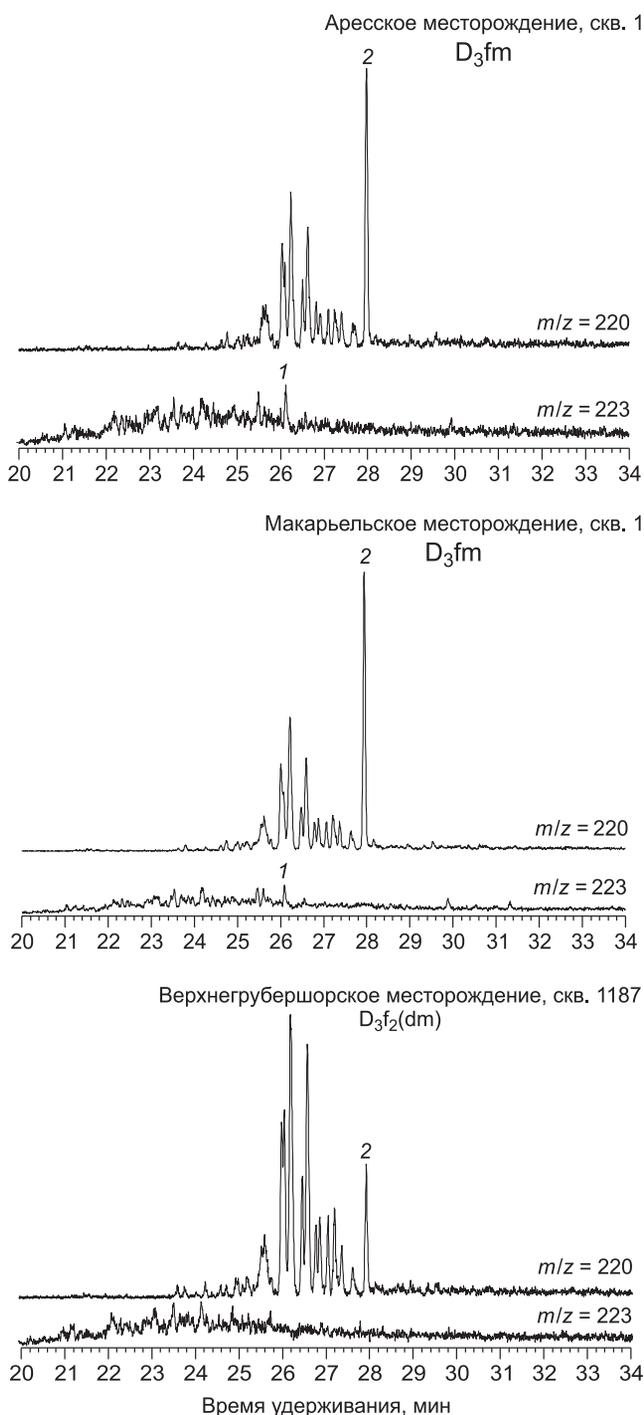


Рис. 5. Масс-фрагментограммы ароматической фракции нефтей ТПНП, построенные по сумме ионов с $m/z = 223 + 220$:

1 — 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, 2 — 1,2,8-триметилфенантрен.

винского авлакогена, Ижма-Печорской синеклизы, Тиманской гряды, а также нефти Шапкина-Юрьяхинского вала (Южно-Юрьяхинское и Верхнегубершорское месторождения) [Бушнев и др., 2017а,б]. Среди этих нефтей можно выделить две группы, в первой — среди интересующих нас соединений доминирующим является 1,2,8-ТМФ, его концентрация среди триметилзамещенных изомеров максимальна (рис. 5). Во второй группе нефтей — это нефти Шапкина-Юрьяхинского вала, характеризующейся более высокой зрелостью, наблюдается равномерное распределение триметилзамещенных фенантренов, 1,2,8-ТМФ в данных нефтях не выделяется по концентрации в сравнении с изомерами.

Сравнительный анализ коэффициентов зрелости этих двух групп нефтей, рассчитанных по полициклическим биомаркерам, среди которых соотношения стеранов $20S/(20S + R)$, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ для углеводородов состава C_{29} , отношения гопанов $22S/(22S + R)$ (C_{32}), показал, что они находятся в близких пределах значений и соответствуют равновесным. Значительные отличия наблюдаются в значениях коэффициента Ts/Tm , где для первой группы оно не превышает 0.5, а для второй значительно больше 1.0 [Бушнев и др., 2017б]. Таким образом, достижение равновесных значений коэффициентов зрелости полициклических биомаркеров в нефтях указывает на то, что данные нефти претерпели существенные изменения и вошли в ГФН, а в составе ароматических фракций данных нефтей наблюдается уже полное отсутствие гидрированного предшественника 1,2,8-ТМФ, и на фоне триметилфенантренов выделяется 1,2,8-ТМФ. Дальнейший тренд приводит к изменению соотношения менее стабильных изомеров триметилфенантренов к наиболее термодинамически устойчивым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе ароматических фракций битумоида доманиковых отложений ТПНП были обнаружены ароматические соединения: 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ) и 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ), соотношение концентраций которых зависит от степени преобразованности ОВ. В незрелом ОВ 1,1,7,8-ТМГФ преобладает над 1,2,8-ТМФ, пропорция меняется в сторону преобладания 1,2,8-ТМФ с ростом катагенеза. В позднедевонских нефтях ТПНП, состав которых наиболее близок к составу ОВ доманиковых пород, а их уровень зрелости соответствует началу—середине главной фазы нефтеобразования, идентифицируется преимущественно 1,2,8-ТМФ как основной компонент среди триметилзамещенных фенантренов, в более зрелых нефтях его концентрация сглаживается относительно других изомеров.

Увеличение величины отношения 1,2,8-ТМФ к 1,1,7,8-ТМГФ с ростом степени зрелости ОВ и переход одного соединения в другое позволяют использовать данное соотношение в качестве дополнительного показателя зрелости ОВ в доманиковых породах и являются критерием отнесения градации катагенеза ОВ к главной фазе нефтеобразования. Поскольку изменение данного соотношения происходит в довольно узком интервале термического созревания ОВ, оно будет уместно при исследовании состава ОВ низких и средних градаций катагенеза, а также при анализе генетических особенностей битумоидов доманиковых пород.

Авторы глубоко признательны чл.-кор. В.А. Каширцеву (ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск) за ценные советы, д.г.-м.н. И.В. Гончарову за возможность выполнения Rock-Eval пиролиза (ТомскНИПИ-нефть, г. Томск) и д.г.-м.н. Т.К. Баженовой (ВНИГРИ, г. Санкт-Петербург) за часть предоставленной коллекции доманиковых пород.

ЛИТЕРАТУРА

Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И., Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб, ВНИГРИ, 2008, 164 с.

Бурдельная Н.С. Моделирование химической структуры керогена и ее трансформации при катагенезе средневожских и доманиковых углеродистых пород Восточно-Европейской платформы: Автореф. дис.... д.г.-м.н. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2017, 37 с.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия, 2013, т. 53, № 3, с. 163—170.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия, 2015, т. 55, № 5, с. 375—382.

Бушнев Д.А., Смирнов М.Б., Бурдельная Н.С., Валяева О.В. Молекулярные и структурно-групповые особенности нефтей верхнего девона Тимано-Печорской провинции // Геохимия, 2017а, № 9, с. 811—823.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика, 2017б, т. 58 (3—4), с. 410—422.

Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головкин А.К., Никитенко Б.Л., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Биомаркеры-фенантрены в органическом веществе докембрийских и фанерозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (10), с. 1720—1729.

Клименко С.С., Анищенко Л.А. Особенности нафтидогенеза в Тимано-Печорском нефтегазоносном бассейне // Изв. Коми НЦ УрО РАН, 2010, т. 2 (2), с. 61—69.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой химии. М., Наука, 1987, 143 с.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров // Геохимия, 2018, № 8, с. 774—790.

Azevedo D.A., Aquino Neto F.R., Simoneit B.R.T., Pinto A.C. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite // Org. Geochem., 1992, v. 18, № 1, p. 9—16.

Borrego A.G., Blanco C.G., Püttmann W. Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain // Org. Geochem., 1997, v. 26, № 3—4, p. 219—228.

Budzinski H., Garrigues Ph., Radke M., Connan J., Oudin J.-L. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons // Org. Geochem., 1993, v. 20, № 7, p. 917—926.

Budzinski H., Garrigues Ph., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M., Oudin J.L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, № 10, p. 2043—2056.

Carruthers W., Douglas A.G. The constituents of high-boiling petroleum distillates. Part IV. Some polycyclic aromatic hydrocarbons in a Kuwait oil // J. Chem. Soc., 1957, p. 278—281.

Jaffé R., Hausmann K.B. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake // Org. Geochem., 1995, v. 22, № 1, p. 231—235.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons // Anal. Chem., 1979, v. 51, № 6, p. 768—773.

Parfenova T., Shevchenko N., Kashirtsev V. Occurrence of unusual aromatic biomarkers in Cambrian oil shales of the Siberian platform, Russia [Электронный ресурс] // 27th International meeting on organic

geochemistry (IMOG 2015) (Prague, Czech Republic, September 13—18, 2015): Book of abstracts, 2015, p. D0308-308.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Second ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, v. I, II, 1155 p.

Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils // Mar. Petrol. Geol., 1988, v. 5, p. 224—236.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, № 1, p. 1—10.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of organic matter type // Org. Geochem., 1986, v. 10, № 1, p. 51—63.

Revill A.T., Volkman J.K., O'Leary T., Summons R.E., Boreham C.J., Banks M.R., Denwer K. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, № 18, p. 3803—3822.

Schou L., Myhr M.B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters // Org. Geochem., 1988, v. 13 № 1—3, p. 61—66.

*Рекомендована
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию 20 марта 2019 г.,
принята в печать 10 февраля 2020 г.*