

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 553.988:551.736:551.735 (571.56)

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ БИТУМОИДОВ ТЕРРАГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА БОЛЬШИХ ГЛУБИН (зоны апокатагенеза)

В.А. Каширцев¹, К.В. Долженко¹, А.Н. Фомин^{1,2}, А.Э. Конторович^{1,2}, Н.П. Шевченко¹

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

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

Приводятся новые результаты исследований катагенетических изменений рассеянного органического вещества (РОВ) и индивидуального углеводородного состава битумоидов нижней зоны мезо-катагенеза и апокатагенеза по материалам бурения сверхглубокой скв. СВ-27 (Вилуйская синеклиза), вскрывшей угленосную толщу перми и верхнего карбона. По данным отражательной способности витринита, динамика катагенетических изменений РОВ начинает существенно меняться на глубинах порядка 4 км. Ниже этих глубин биомаркерные показатели катагенеза теряют свою роль, давая числовые характеристики, типичные для стадии мезо-катагенеза. Примерно с этими же глубинами связано начало инверсии показателя пристан/фитан и появление в составе битумоидов серии новых углеводородов, сначала в следовых количествах и дальнейшим ростом их относительных концентраций с увеличением глубины. Среди новообразованных углеводородов присутствуют гомологические ряды алкенов, 2,4- и 2,7-диметилалканов, алкилциклогексанов с преобладанием соединений с нечетными атомами углерода. Вообще следует отметить необычно широкую дифференциацию алифатических и циклических углеводородных соединений с четными и нечетными атомами углерода на максимальной глубине (6458 м). Среди ароматических углеводородов идентифицированы четыре новых диастереомера – 17-десметил – 23-метилмоноароматических стероидов C₂₇.

Авторы полагают, что все наблюдаемые изменения в составе битумоидов зоны апокатагенеза связаны с завершением процессов генерации углеводородов за счет керогена и отражают дальнейший термолит остаточных битумоидов, включая их асфальтеновую составляющую. В этом случае становятся понятными те низкие биомаркерные показатели преобразованности РОВ, поскольку в данном случае они отражают состав окклюдированных и адсорбированных асфальтенами углеводородов начальных стадий их генерации.

Высоко преобразованное органическое вещество и «микронефть» глубоко погруженных горизонтов пермских и каменноугольных отложений зоны апокатагенеза не участвовали в формировании нефтяных оторочек и основных газоконденсатных залежей Вилуйской нефтегазоносной области.

Вилуйская синеклиза, сверхглубокая скв. СВ-27, пермокарбоновая угленосная формация, мезо- и апокатагенез, отражательная способность витринита, биомаркеры, алкены, диметилалканы, окклюдированные асфальтенами углеводороды.

HYDROCARBON COMPOSITION OF BITUMEN FROM DEEPLY BURIED TERRESTRIAL
ORGANIC MATTER (zone of apocatagenesis)

V.A. Kashirtsev, K.V. Dolzhenko, A.N. Fomin, A.E. Kontorovich, and N.P. Shevchenko

We present new results on catagenetic alteration of dispersed organic matter (DOM) and individual hydrocarbon composition of bitumen extracts from the lower mesocatagenesis and apocatagenesis zone, based on the study of core samples from superdeep well SV-27 (Vilui syncline), which penetrated Permian and Upper Carboniferous coal-bearing strata. The vitrinite reflectance data show a progressive increase in the thermal maturity of DOM at a depth of ~4 km. The major biomarker indicators of the thermal history of DOM in the central part of the Vilyui syncline appear to play only a minor role below this depth, thus reflecting the early stages of mesocatagenesis. The pristane/phytane ratios begin to invert at the same depth. Bitumen extracts from core samples collected from this depth contain new hydrocarbons in trace amounts, which increase with depth. The identified compounds include homologous series of alkenes, 2,4- and 2,7-dimethylalkanes, and alkylcyclohexanes with a prevalence of compounds with an odd carbon number predominance. Unusual differentiation of aliphatic and cyclic hydrocarbons with even and odd carbon-numbered chains occurs at the maximum depth (6458 m). Among aromatic hydrocarbons, four new diastereomers are identified: 17-desmethyl-23-methylmonoaromatic

steroids C27. Considerable variations in the composition of bitumen extracts from the apocatagenetically altered core samples appear to reflect the termination of hydrocarbon generation from kerogen and further thermolysis of residual bitumens, including their asphaltene components. This explains the low values of maturity biomarker indicators corresponding to the apocatagenesis grade, since in this case they reflect the composition of hydrocarbons generated during the early stages and later occluded and adsorbed by asphaltenes. Deep-seated “micro-oil” did not participate in the formation of oil rims and major gas condensate pools in the Vilyui petroleum area.

Vilyui syncline, superdeep well SV-27, Permo–Carboniferous coal-bearing strata, meso- and apocatagenesis, vitrinite reflectance, biomarkers, alkenes, dimethylalkanes, asphaltene-occluded hydrocarbons

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия органического вещества на больших глубинах (зона апокатагенеза) в осадочных бассейнах Восточной Сибири изучена крайне слабо и нередко весьма схематично. Наиболее интересные результаты были получены при исследованиях ископаемого органического вещества (ОВ) керна сверхглубокой скв. СВ-27 (Средневилюйская площадь Вилюйской синеклизы), вскрывшей разрез мезозойских и верхнепалеозойских отложений до глубины 6519 м [Конторович и др., 1988; Бодунов и др., 1990]. Современная температура на забое скважины составляет 173 °С, хотя, несомненно, что до начала формирования толщи многолетнемерзлых пород, на этой глубине она существенно превышала эту цифру. Местоположение скважины показано на рис. 1. Стратификация мезозойских и верхнепалеозойских отложений центральной части Вилюйской синеклизы приведена в работах [Граусман, Сластенов, 1978; Голубева и др., 1980].

Изучая особенности литификации пород и катагенетических изменений органического вещества, ряд исследователей наметили переход от зоны мезокатагенеза к зоне апокатагенеза в Вилюйской синеклизе на глубинах 5090—5100 м, а также определили закономерности изменения состава растворимой части РОВ (битумоидов) главным образом на уровне группового и, в меньшей степени, углеводородного состава [Перезио и др., 1981].

Настоящее сообщение посвящено новым результатам исследований катагенетических изменений рассеянного органического вещества (РОВ) и индивидуального углеводородного состава битумоидов нижней зоны мезокатагенеза и апокатагенеза. Исследовано 70 образцов, отобранных в интервале глубин 3370—6458 м из скв. СВ-27, вскрывшей разрез верхнепалеозойских (пермь—верхний карбон) угленосных отложений. По данным отражательной способности витринита, динамика катагенетических изменений РОВ начинает существенно меняться на глубинах около 4 км (рис. 2). Если до этих глубин значения отражательной способности витринита (%) последовательно выросли лишь на единицу, то на последую-



Рис. 1. Местоположение сверхглубокой скв. СВ-27, Средневилюйская площадь.

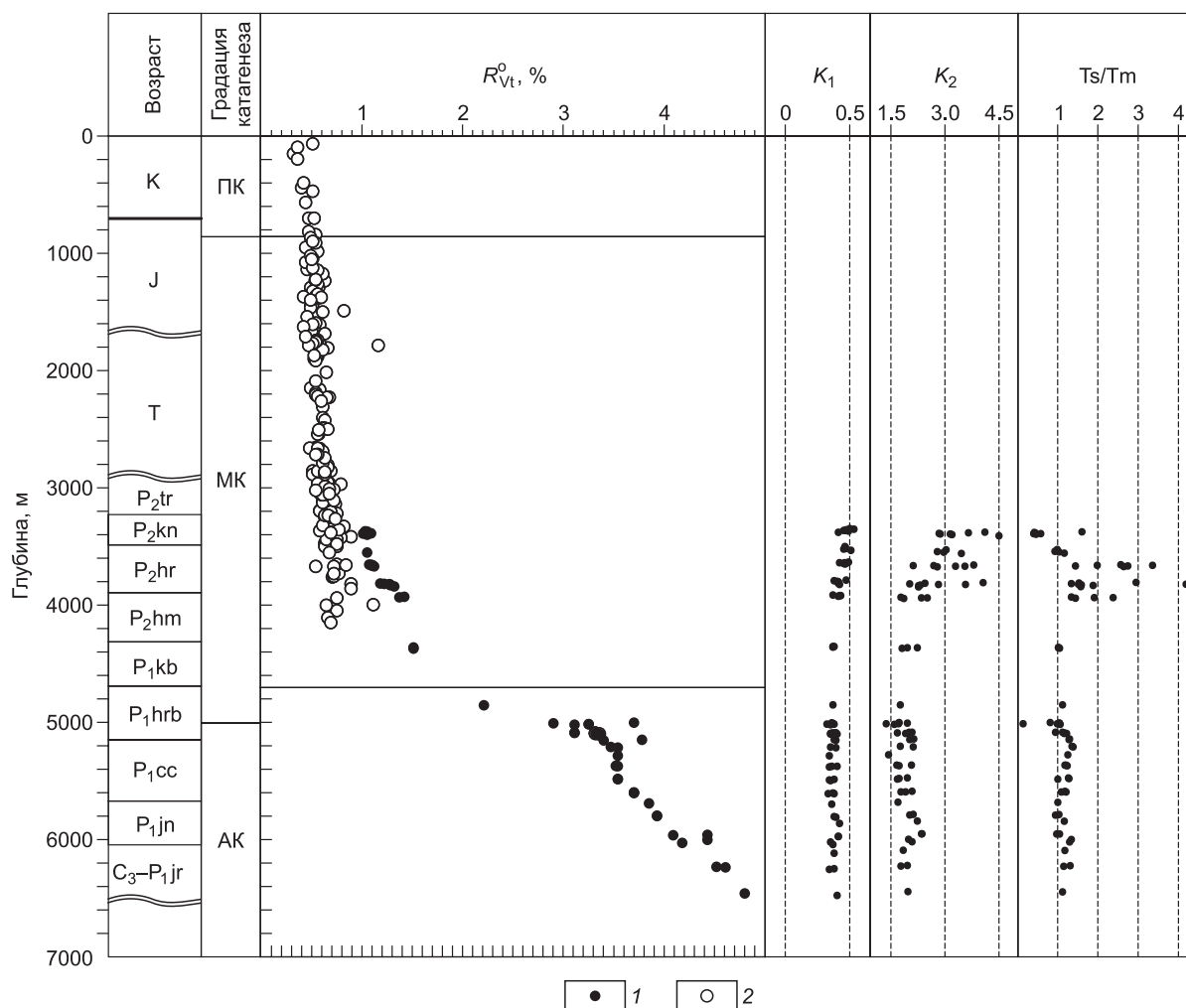


Рис. 2 Схема катагенетической преобразованности органического вещества верхнепалеозойско-мезозойских отложений центральной части Вилуйской синеклизы.

1 — по материалам ИНГТ СО РАН (сверхглубокая скв. СВ-27), 2 — по материалам [Бодунов и др., 1990] и базы данных ИПНГ СО РАН. Показатели степени катагенетической преобразованности РОВ: R_{vt}^0 — отражательная способность витринита; $K_1 = 20S/20(S+R)$ по отношению $\alpha\alpha$ -стеранов C_{29} ; $K_2 = \beta\beta 20(S+R)/\alpha\alpha 20R$ по соотношению эпимеров $\alpha\alpha$ -стеранов C_{29} и $\beta\beta$ -стеранов C_{29} ; Ts/Tm — соотношение $18\alpha(H)$ -22, 29, 30-триснорнеогопана (Ts) и $17\alpha(H)$ -22, 29, 30-трисноргопана (Tm). ПК — протокатагенез, МК — мезокатагенез, АК — апокатагенез.

ших двух километрах прирост этого показателя увеличивается в 2.5 раза. Нужно отметить, что основные биомаркерные показатели катагенеза РОВ в центральной части Вилуйской синеклизы после глубины 4 км практически теряют свою роль, отражая лишь начальные стадии мезокатагенеза (см. рис. 2).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы пород керна экстрагировались хлороформом. Мальтеновая часть битумоидов, полученная после осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира, на хроматографических колонках с силикагелем АСК и окисью алюминия разделялась на фракции насыщенных и ароматических углеводородов, бензольных и спиртобензольных смол. Фракции насыщенных и ароматических 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 (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию индивидуальных углеводородов проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-08, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе.

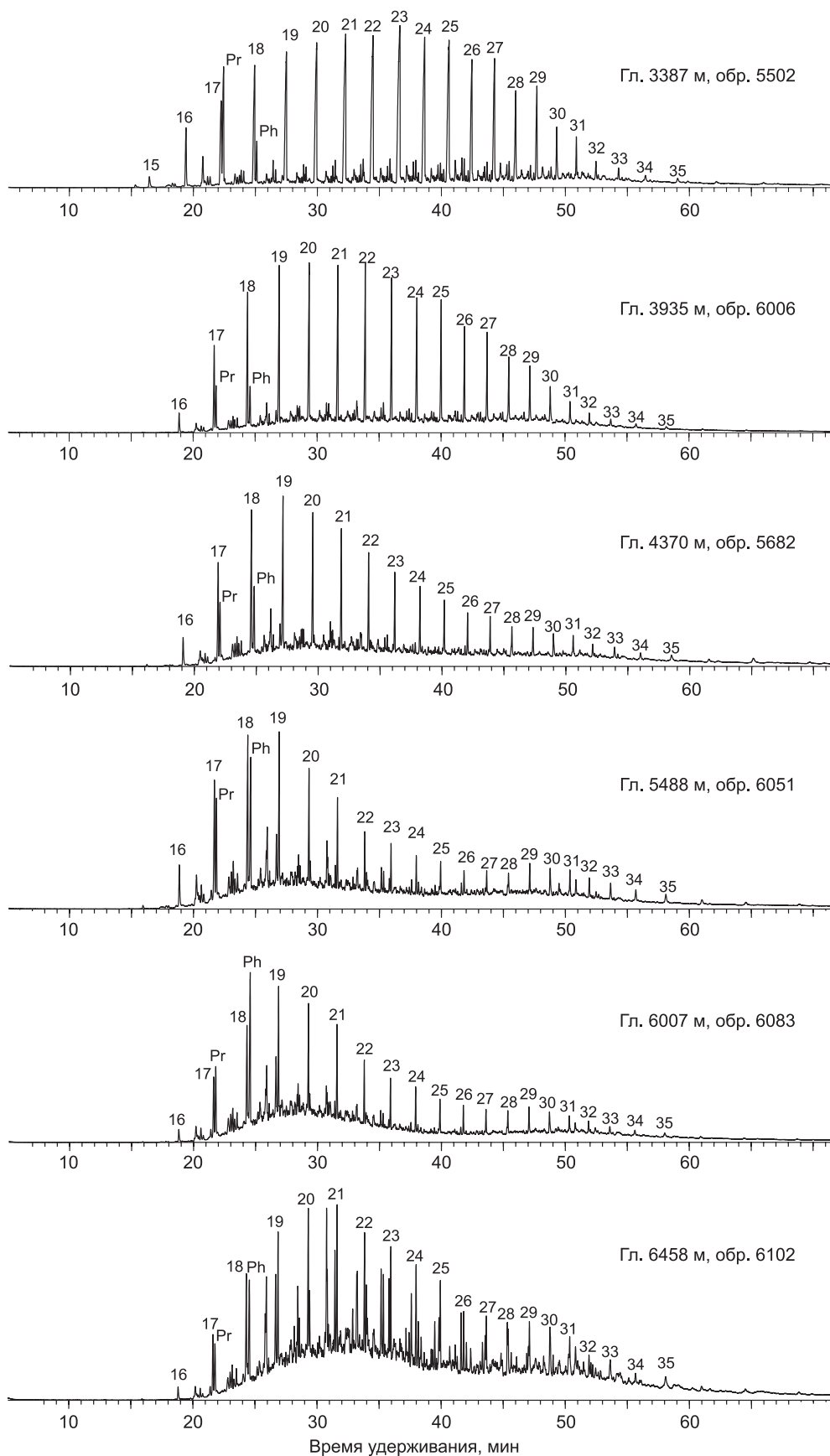


Рис. 3. Масс-хроматограммы по общему ионному току (ТІС) фракций насыщенных углеводородов битумоидов РОВ из зон мезо- и апокатагенеза, Средневилюйская площадь, скв. СВ-27.

ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматограммы фракций насыщенных углеводородов (УВ) битумоидов из образцов, отобранных в интервале глубин 3387—6458 м, показаны на рис. 3. Первое, что бросается в глаза, это смена картины распределения *n*-алканов во фракциях по мере увеличения глубины залегания пород — максимум распределения сдвигается с C_{23} на C_{19} . Также изменяется показатель отношения пристан/фитан с 1.6 до 0.45. «Равновесие» этого показателя в значениях около единицы наблюдается также в районе глубин порядка четырех километров, и затем он последовательно снижается до величин, типичных для акваторного органического вещества.

Примерно с этими же глубинами связано появление в составе битумоидов серии новых углеводородов, сначала в следовых количествах, а затем наблюдается рост их относительных концентраций в пробах с больших глубин. Самые существенные изменения в составе битумоидов приходятся на «последний» обр. 6102 с глубины 6458 м, который в дальнейшем и был детально изучен (рис. 4—6). Следует отметить, что в групповом составе битумоидов на глубине >5 км исчезают асфальтены, смолы продолжают доминировать, оставляя углеводородам от 30 до 40 % фракции.

Сканируя масс-хроматограмму обр. 6102 фракции насыщенных УВ по фрагментным ионам 69 и 97 (см. рис. 4, 5), удалось идентифицировать два гомологических ряда алкенов с двойной связью в положениях 1 и 5, причем в первом случае в гомологическом ряду преобладают соединения с преимущественно нечетным количеством углерода, а во втором — с четным. Это было достаточно неожиданным открытием, хотя в дальнейшем оказалось, что дифференциация на соединения с нечетными и четными атомами углерода характерна и для других алифатических и циклических углеводородов больших глубин, за исключением нормальных алканов. Были идентифицированы 2,4-диметилалканы (m/z 85) с преимущественно нечетным количеством углерода, 2,7-диметилалканы (m/z 127) — с четным (см. рис. 5). Алкилциклогексаны (m/z 83) имеют преимущественно нечетные атомы углерода, тогда как метилалкилциклогексаны (m/z 97) — четные.

Ранее, исследуя битумоиды из неопротерозойских отложений Приенисейского кряжа, также удалось идентифицировать 2,7-диметилалканы с преимущественно четными атомами углерода [Каширцев и др., 2009 а,б]. Но тогда авторы объяснили этот феномен необычным (ледниково-озерным) характером отложений марнинской свиты венда. Скорее всего, что здесь породы также преобразованы до высоких стадий апокатагенеза. Алкены-1 с пилообразным распределением нечет/чет зафиксированы в экстрактах из бурых углей суперкритической водой при температуре 410 °С, хотя при меньших температурах наблюдалось вполне «нормальное» распределение олефинов [Fedyeva et al., 2012].

В ароматических фракциях хлороформенных экстрактов из аргиллитов, достигших зоны апокатагенеза, на масс-хроматограммах по общему ионному току (ТИС) появляются четыре пика неизвестных углеводородов. Сперва они появляются на глубинах ниже 5000 м в незначительных концентрациях, а на глубинах более 6400 м уже занимают доминирующее положение среди других углеводородов ароматической фракции (см. рис. 6).

Как видно из рис. 7, масс-спектры всех четырех соединений практически идентичны, что дает полное основание считать эти углеводороды диастереомерами [Петров, 1984]. Основной (100 %) молекулярный ион m/z 366 позволяет с большой степенью вероятности отнести все четыре соединения к моноароматическим стероидам C_{27} [Петров и др., 1986; Лебедев, 2003]. Вместе с тем характер ионной фрагментации (m/z 281, 309) существенно отличается от «классических» моноароматических стероидов (МАС).

Предшественниками МАС являются различные стеролы, присутствующие в захороненном органическом веществе. Как правило, моноароматические структуры C_{27} , C_{28} и C_{29} образуются при диагенетических преобразованиях осадков на контактах органического вещества с глинами (катализаторами) наряду с образованием регулярных стеранов и диастеранов [Moldowan, Fago, 1986; Riolo et al., 1986; Peters et al., 2005]. Каждая из структур обычно представлена четырьмя диастереомерами, имеющими одинаковые масс-спектры. Геохимическое значение моно- (и триароматических) стероидов связано с определением степени «созревания» нефти и органического вещества. Традиционные моноароматические стероиды хорошо идентифицируются на масс-хроматограммах ароматических фракций по максимальному фрагменту m/z 253, формирующемуся при электронном ударе за счет левой циклической части молекулы и отрыва алкильного заместителя у С-17 (см. рис. 7, А).

В нашем случае отсутствие «классического» для МАС фрагментного иона m/z 253 в анализируемых соединениях дает основание считать, что метильный заместитель из положения С-17 мигрировал к С-23 в область алкильной цепи. Присоединение мигрировавшего метила к С-23 дает вполне логичную картину фрагментации при электронном ударе для всех четырех эписмеров 17-десметил-23-метилмоноароматических стероидов С-27 (см. рис. 7, Б). Предложенная структура вполне адекватно объясняет

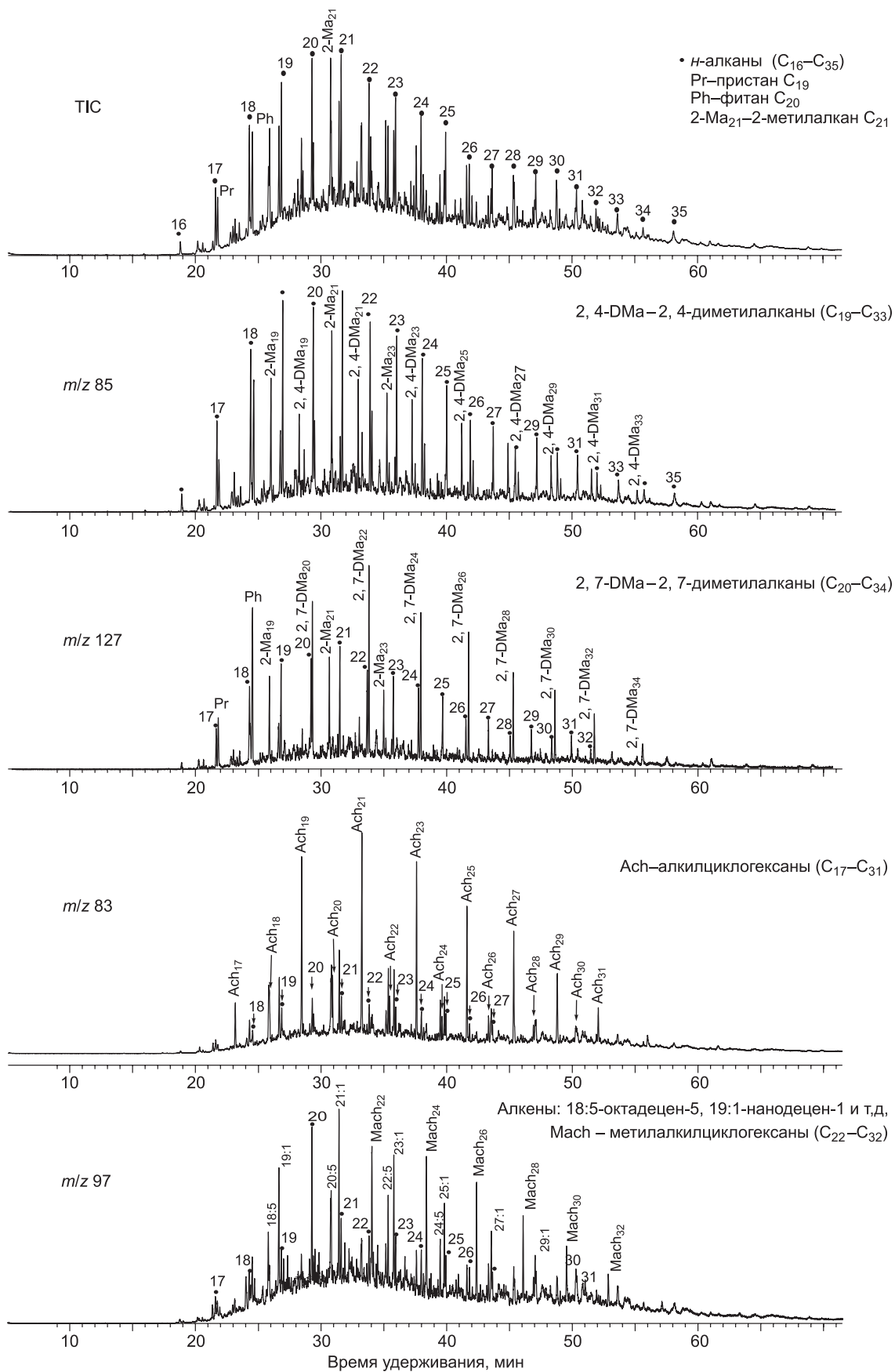


Рис. 4. Масс-хроматограммы фракции насыщенных углеводородов битумоида обр. 6102 (по TIC, m/z 85, 127, 83, 97), Средневилюйская площадь, скв. СВ-27, гл. 6458 м.

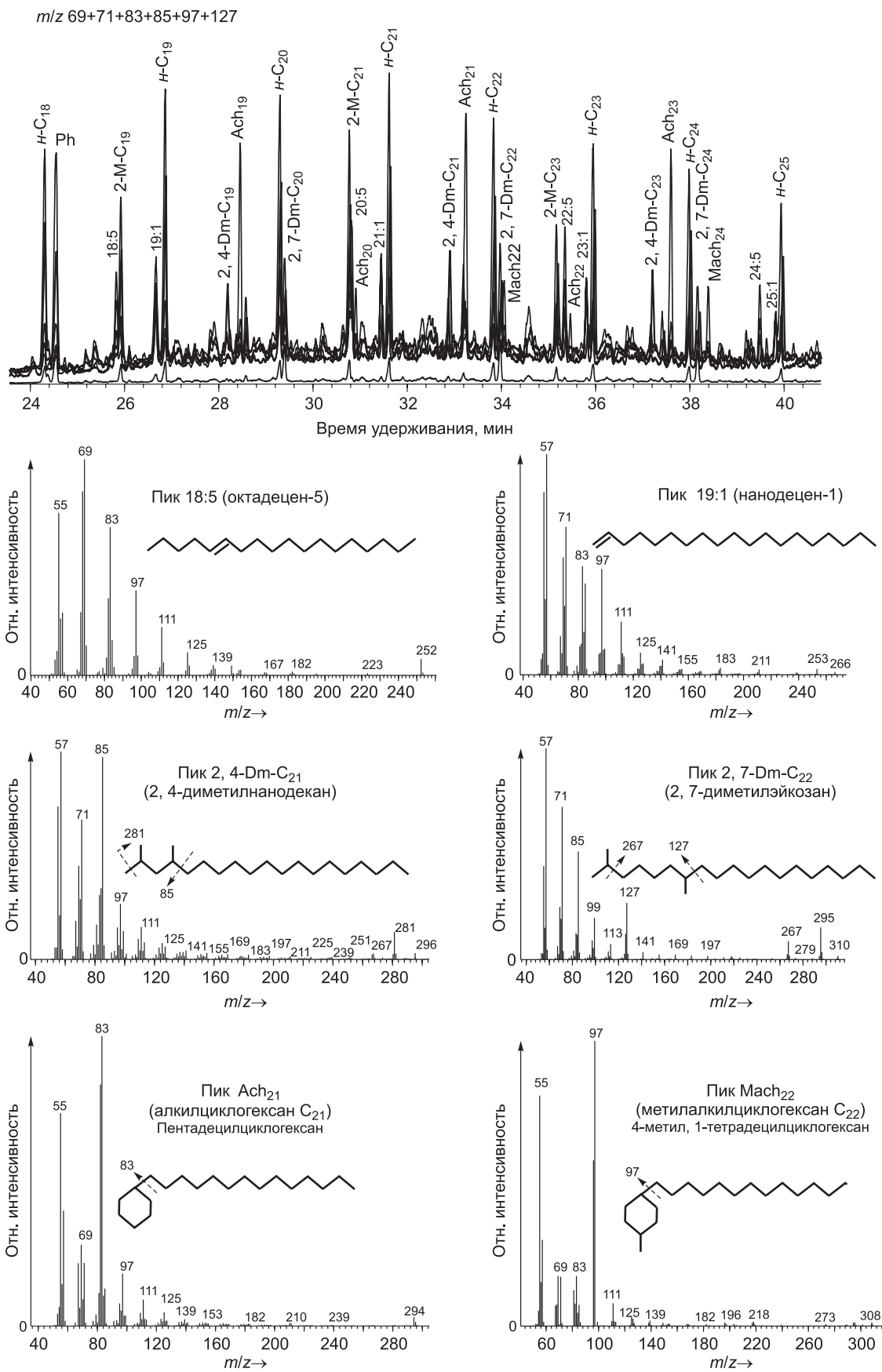


Рис. 5. Масс-хроматограмма и индивидуальные масс-спектры углеводородов, идентифицированных во фракции насыщенных УВ, обр. 6102.

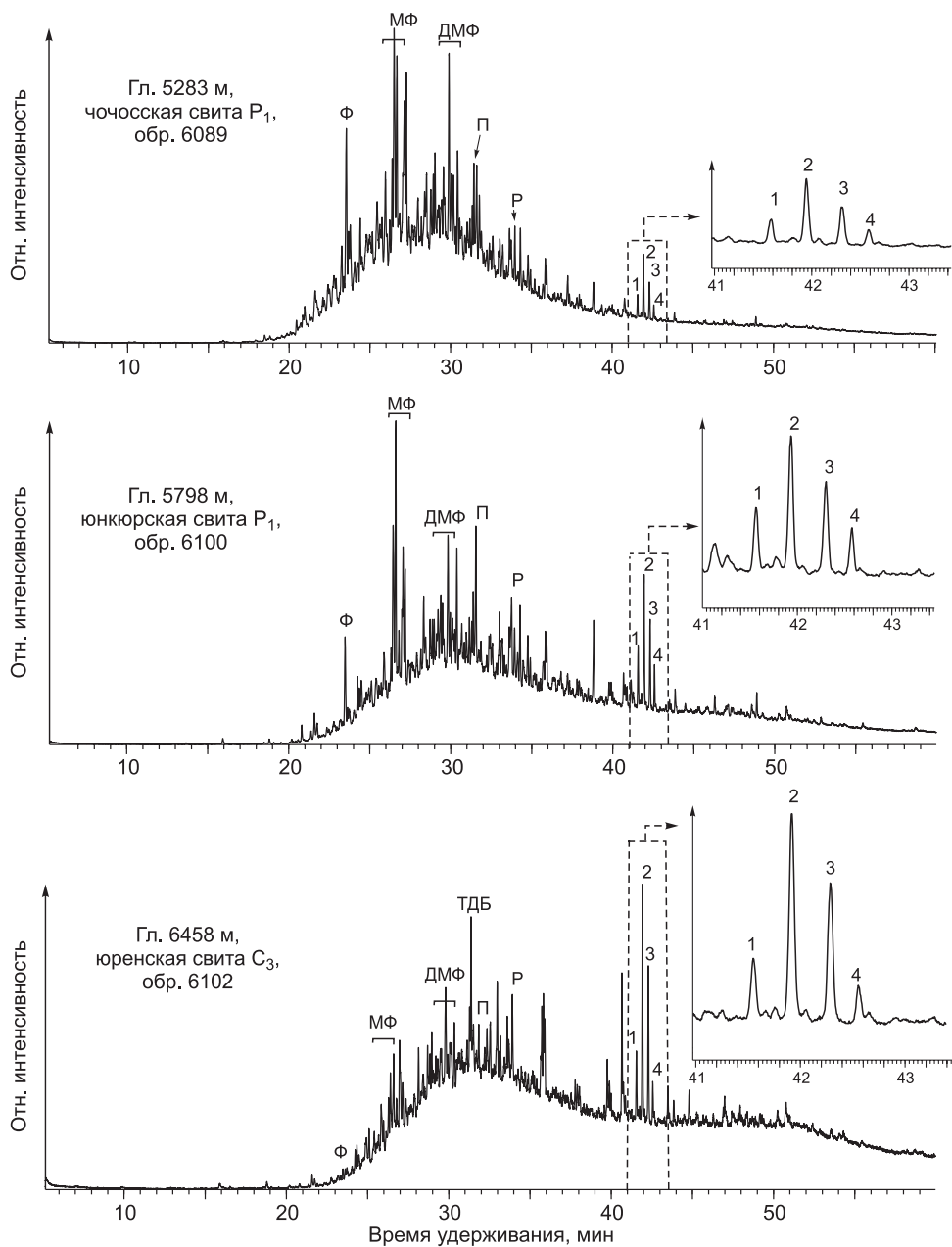


Рис. 6. Масс-хроматограммы по общему ионному току (ТIC) ароматических фракций битумов, экстрагированных из аргиллитов верхнепалеозойских отложений Вилюйской синеклизы, скв. СВ-27.

Ф — фенантрен, МФ — метилфенантрен, ДМФ — диметилфенантрен, ТДБ — тридецилбензол, П — пирен, Р — ретен, 1—4-моноароматические стероиды C_{27} (?)

наличие в масс-спектрах фрагментных ионов m/z 281, 309 и 323, а также высокую интенсивность молекулярного иона m/z 366, поскольку углеродная связь C-17 и C-20 при потере метильного заместителя становится более стабильной и не разрушается при электронном ударе. По всей видимости, подобные структуры являются и наиболее термодинамически-устойчивыми, так как возникают и существуют в области высоких температур и давлений. В литературе описаны триароматические стероиды с метильным заместителем у C-23 [Barbanti et al., 2011]. Но образование этой структуры в диагенезе происходит без потери метильного заместителя у C-17.

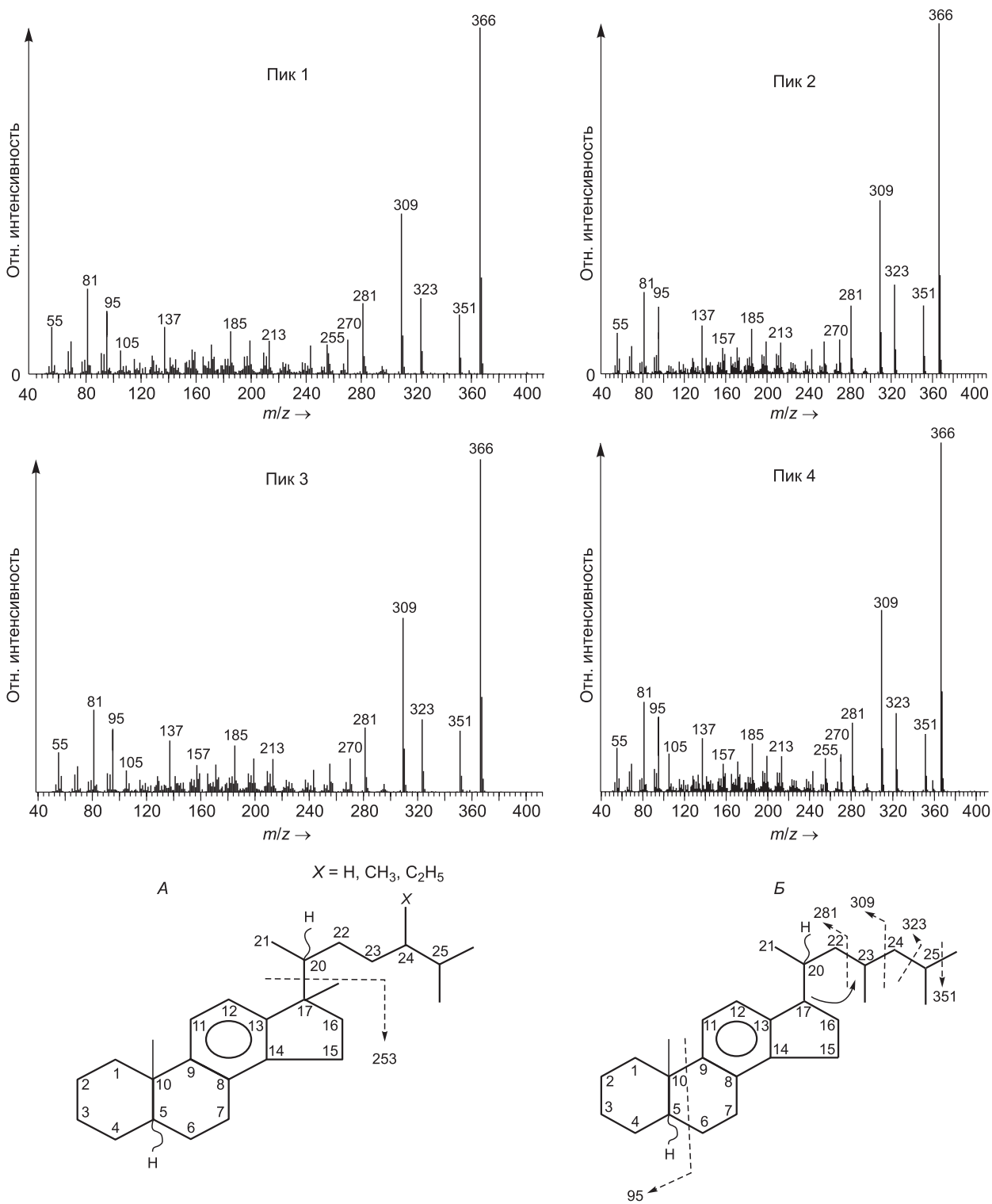


Рис. 7. Масс-спектры индивидуальных углеводородов (пики 1—4 см. рис. 6) и структуры моноароматических стероидов:

А — типичных для нефтей и ископаемого органического вещества, образующихся в диагенезе; Б — 17-дисметил—23-метилмоноароматические стероиды C_{27} , образующихся в зоне апокатагенеза.

Что касается геохимии конденсатов и нефтей Вилюйской синеклизы, то следует отметить, что отношение пристана к фитану в них значительно больше единицы, а среди трициклянов преобладают C_{19} и C_{20} , что не характерно для «углеводородов больших глубин». Также не обнаружено в нефтях олефинов и «новых» моноароматических стероидов [Каширцев и др., 2009б].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зоне перехода от стадии мезокатагенеза к апокатагену в центральной части Вилюйской синеклизы, в разрезе угленосной толщи верхнего палеозоя, наблюдаются существенные изменения состава битумоидов РОВ, которые нарастают по мере углубления термokatалитических процессов. По всей видимости, эти изменения отражают завершение процессов генерации углеводородов за счет керогена и дальнейший термолит остаточных битумоидов, включая их асфальтеновую составляющую. В этом случае становятся понятными низкие биомаркерные показатели преобразованности РОВ на стадии апокатагенеза, поскольку в данном случае они отражают состав окклюдированных и адсорбированных асфальтенами углеводородов начальных стадий их генерации [Gordadze et al., 2015; Snowdon et al., 2016].

Необычная дифференциация на глубине различных алифатических и циклических углеводородных соединений с четными и нечетными атомами углерода нуждается в дальнейших, в том числе в экспериментальных исследованиях.

Геохимическое значение «углеводородов больших глубин» может быть связано с использованием их в качестве признака интенсивного катагенетического преобразования осадочных пород и органического вещества, в том числе в разрезах складчатых сооружений.

Высоко преобразованное органическое вещество и «микронепть» глубоко погруженных горизонтов пермских и каменноугольных отложений зоны апокатагенеза не участвовали в формировании нефтяных оторочек и основных газоконденсатных залежей Вилюйской нефтегазоносной области.

ЛИТЕРАТУРА

Бодунов Е.И., Зуева И.Н., Каширцев В.А., Уткина Н.А. Преобразование органического вещества пермских и каменноугольных отложений Вилюйской синеклизы на больших глубинах // Нефтегазоносность и вопросы освоения месторождений нефти и газа Якутии. Якутск, ЯНЦ СО АН СССР, 1990, с. 58—69.

Голубева И.И., Граусман В.В., Мейен С.В., Петрова Е.К. О стратиграфическом расчленении газоносных отложений перми центральной части Вилюйской синеклизы // Стратиграфия нефтегазоносных отложений Якутии. Якутск, ЯФ СО АН СССР, 1980, с. 36—45.

Граусман В.В., Сластенов Ю.Л. К стратиграфии триасовых отложений Вилюйской синеклизы // БНТИ, сер. «Геология и полезные ископаемые Якутии». Якутск, ЯФ СО АН СССР, 1978, с. 10—13.

Каширцев В.А., Советов Ю.К., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Кучкина А.Ю. Новый геологический ряд молекул-биометок из вендских отложений Бирюсинского Присяянья // Геология и геофизика, 2009а, т. 50 (6), с. 698—702.

Каширцев В.А., Сафронов А.Ф., Изосимова А.Н., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Трущелева Г.С., Лифшиц С.Х., Карелина О.С. Геохимия нефтей востока Сибирской платформы. Якутск, ЯНЦ СО РАН, 2009б, 180 с.

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.

Перозин Г.Н., Полякова И.Д., Богородская Л.И., Соболева Е.И. Закономерности катагенеза органического вещества и вмещающих пород // Геология и геофизика, 1981, (9), с. 11—16.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.

Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М., Недра, 1986, 312 с.

Barbanti S.M., Moldowan J.M., Watt D.S., Kolaczowska E. New triaromatic steroids distinguish Paleozoic from Mesozoic oil // Org. Geochem., 2011, v. 42, p. 409—424.

Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Fedorova N.I., Kashirtsev V.A. Hydrothermolysis of brown coal in cyclic pressurization-depressurization mode // J. Supercritical Fluids, 2012, v. 62, p. 155—164.

Gordadze G.N., Giruts M.V., Roshelev 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.

Moldowan J.M., Fago F.J. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 343—351.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. New York, Cambridge University Press, 2005, v. 1—2, 1155 p.

Riolo J., Hussler G., Albrecht P., Connan J. Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameters // *Org. Geochem.*, 1986, v. 10, p. 981—990.

Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao C., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // *Org. Geochem.*, 2016, v. 91, p. 3—15.

*Рекомендована к печати 16 марта 2016 г.
Н.В. Сенниковым*

*Поступила в редакцию
3 марта 2016 г.*