

УДК 552.578.3:551.733.31(470.26)

Баженова Т.К., Шапиро А.И., Васильева В.Ф., Отмас А.А. (старший)Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт» (ФГУП «ВНИГРИ»), Санкт-Петербург, Россия, ins@vnigri.ru

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ГЕНЕРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В НИЖНЕСИЛУРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Рассматриваются особенности органической геохимии отложений нижнего силура Калининградской области. На основании остаточного потенциала органического вещества пород и модельных данных рассчитан компонентный состав исходного органического вещества, а также определены удельные масштабы генерации и эмиграции углеводородов.

***Ключевые слова:** нижний силур, граптолиты, органическое вещество, углеводороды, низкокипящие углеводороды, катагенез, масштабы генерации и эмиграции.*

Исследовались геохимические особенности нижнесилурийских отложений Балтийской синеклизы в пределах Калининградской области. Коллекция представлена темноцветными известковыми аргиллитами, часто алевритистыми, в той или иной мере обогащёнными органическим веществом (ОВ) и содержащими фауну граптолитов. Образцы взяты в основном из нижней части силурийского разреза; общий диапазон глубин 1285-2486 м. По концентрации $C_{нк}$ они относятся к доманикоидному (0,59-1,97 %) и реже доманикитному (8,13-12,11 %) типу ОВ. Образцы отобраны по профилю скважин с востока на запад вдоль Калининградского вала. Всего было исследовано 15 образцов; в 4-х образцах проводились детальные битуминологические исследования, включая индивидуальный состав нормальных алканов и изопренанов и состав низкокипящих углеводородов (УВ).

По данным люминесцентного анализа содержание синбитумоидов (ХБА) в доманикоидах – $0,02 \div 0,08$ % ($\beta_{C_{нк}}^{люм} - 3,04 \div 9,19$ %); в доманикитах – $0,64 \div 1,28$ % ($\beta_{C_{нк}}^{люм} - 7,51 \div 10,56$ %). При всей «приблизительности» люминесцентных данных (хотя при средних концентрациях ХБА – $n \cdot 0,01$ % - люминесцентные данные обычно хорошо совпадают с весовыми) в целом наблюдается прямая связь между содержанием $C_{нк}$ и ХБА; относительно пониженные значения степени битуминизации ОВ (β) отмечаются в породах, имеющих наименьшие глубины залегания (менее 2 км), то есть с наименее преобразованными ОВ.

В породах определялись пиролитические параметры ОВ методом Rock-Eval (ФГУП «ВНИГНИ», зав. лаб. М.В. Дахнова, аналитик С.В. Можегова). Значение S_I - свободные УВ в породе - в доманикоидах – $0,1 \div 0,74$ %; в доманикитах – $3,27 \div 5,36$ %. Прямая связь S_I с $C_{нк}$ отмечается только в доманикитах; в доманикоидах четкой связи между этими же

параметрами нет, а наименьшие значения S_1 соответствуют и наименьшим глубинам. Значение S_2 (остаточный нереализованный потенциал породы) в доманикоидах $1,67 \div 6,07$ ‰, в доманикитах – $47,97 \div 80,59$ ‰. В целом можно заметить прямую связь этой величины с концентрацией ОВ и слабую обратную – с глубиной (естественно, чем больше глубина, а стало быть, и катагенез ОВ, тем более остаточным становится потенциал породы *ceteris paribus*, и величина его меньше).

В совокупности доманикоидов и доманикитов величина HI (остаточный потенциал ОВ; $HI = \frac{S_2 \cdot 100}{C_{нк}}$ ‰) возрастает в 1,5-2 раза от первых к последним: в доманикоидах – $164 \div 295$ ‰; в доманикитах – $432 \div 509$ ‰. В пределах каждого из названных типов концентрации ОВ тенденция прямой зависимости HI от $C_{нк}$ наблюдается, но не очень четко; на этом фоне наибольшими значениями обладают породы с наименьшими глубинами залегания.

В образцах нижнего силура встречаются остатки граптолитов, часто видимые невооруженным глазом. Однако породы, даже высокообогащенные ОВ (доманикиты), не представляют собой собственно «граптолитовых сланцев», где ОВ нацело или в подавляющей части представлено граптолитами, то есть зоопланктоном. Такие породы известны в некоторых разрезах нижнего силура S_1 Сибирской платформы и пакерортского горизонта нижнего ордовика O_1 Эстонии и Ленинградской области. Для таких пород характерна своеобразная, ни на что не похожая люминесценция (цвет растворов битумоидов в хлороформе, цвет и характер вытяжек), что не наблюдалось ни в одном из образцов исследуемой коллекции. Вероятно, ОВ имеет смешанный генезис и, соответственно, тип – фито-зоопланктонный, при этом доля граптолитовой составляющей в различных разрезах неодинакова. Прежде чем «увязать» тип ОВ с УВ-потенциалом попробуем вывести заключение о катагенезе ОВ. Диапазон колебания значений T_{max}^0 составляет в $424-445$ °С, при этом четкой прямой связи с глубинами не наблюдается, хотя наименьшее значение (424 °С) соответствует второму сверху образцу (инт. $1520,0-1527,6$ м), а наибольшее (445 °С) как самому глубокому силурийскому образцу (инт. $2477,3-2486,0$ м), так и не самому глубокому (инт. $2352,2-2357,6$ м). Принципиально такие значения T_{max}^0 отвечают грациям катагенеза ОВ $МК_1-МК_2$, а иногда и выше (даже $МК_1-МК_2$ диапазон весьма широкий, куда «укладывается» вся главная фаза нефтеобразования - ГФН); в целом T_{max}^0 не является абсолютно надежным показателем катагенеза ОВ. В разрезах скважин, откуда взяты исследуемые образцы, отложения юры и мела (+ четвертичные) залегают на триасе и перми, а те - непосредственно на силуре. Для древних платформ (Восточно-Европейской и

Сибирской) характерна сокращенная, так называемая «субдонецкая» зональность катагенеза ОВ, обусловленная термоградиентом в допалеозое – палеозое – триасе, равным $\sim 5^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$. Однако в юре с падением теплового потока термоградиент уменьшился и образование УВ прекратилось, если юрско-меловое погружение не превышало 1 км.

Суммарные мощности J-Q в исследуемых разрезах составляют 365-600 м, то есть с точки зрения катагенеза ОВ они не значимы. Однако если вычесть эти мощности из разрезов, глубины будут слишком малы от ~ 900 до 1900 м, что соответствует катагенезу ОВ ПК₂ – начало МК₁. В то же время, судя по геохимическим показателям (степени битуминизации, данным Rock-Eval) катагенез ОВ в породах несколько выше – скорее всего ПК₃ – конец МК₁ и даже начало МК₂¹. Скорее всего, они связаны с допермскими девонско-каменноугольными погружениями. Суммарные мощности размытых отложений D-C составляли, вероятно, около 1000 м., то есть максимальные глубины погружения должны быть или чуть выше современных (на востоке), или равны им, или чуть ниже (на западе), но это были глубины палеозойского погружения с максимальным термоградиентом.

И хотя высказанная точка зрения – о наличии здесь в допермское время отложений девона и карбона (по крайней мере, нижнего) – может показаться «экзотической», тем не менее, она вполне имеет «право на существование»: в северной половине Калининградской области, в пределах большей части Литвы, в Латвии, в северной и восточной частях Белоруссии отложения девона присутствуют, а в Латвии – и отложения нижнего карбона; их суммарная мощность более 1000 м, так что вероятность наличия этих отложений в исследуемых разрезах весьма высока [Геологическое строение..., 1985]. Иного объяснения степени катагенеза ОВ не просматривается.

Вернемся к типу ОВ. Начальный УВ-потенциал альгинита с цианофитной основой по нашим модельным расчетам – 685 ‰, аналогичная величина для граптолитового ОВ – 485 ‰. *HI* в образце 1 аргиллита *S*₁ – 509 ‰; градация катагенеза \sim ПК₃/МК₁. В случае чисто альгинитового ОВ *HI* было бы немногим более 600 ‰, а в случае чисто граптолитового ОВ – не более 300 ‰ (вследствие быстрой катагенетической реализации УВ-потенциала граптолитовым ОВ, о чем свидетельствуют модельные расчеты, основанные на многих анализах граптолитового ОВ). В нашем случае значение *HI* равно 509 ‰, что характеризует смешанное ОВ. И в доманикитах, и в доманикоидах, чем ниже значение *HI* – при равных палеоглубинах и, соответственно, катагенезе ОВ, – тем должна быть выше доля граптолитов в сумме ОВ.

Для типичных граптолитовых сланцев характерно высокое содержание масел в групповом составе битумоидов (как правило, более 50 %) и низкое – асфальтенов (от менее 1 до 3 %); в составе УВ содержание насыщенной фракции 70-80 % и более; среди ароматических УВ минимум падает на биароматику; характерно также низкое содержание изопренанов; максимум н-алканов отвечает C_{18} и C_{19} ; отношение пристан/фитан – 1,2÷1,5. Надо отметить, что приведенные характеристики – прежде всего относительная «лёгкость» и «алкановость» битумоидов – наблюдаются не только на максимуме ГФН, но и в её начале, т.е. в начале градации катагенеза МК₁. А что же имеется в исследуемых прибалтийских образцах? В образце известкового аргиллита (обр. 1) 1520,0-1527,6 м при содержании $C_{нк}$ – 10,65 % (доманикит) и градации катагенеза ПК₃/МК₁ содержание масел 23,32 %, асфальтенов 22,33 %, насыщенной фракции в составе УВ 38,14 % и распределение ароматики иное (снижение концентрации по мере укрупнения молекул). Отношение пристан/фитан 2,93. Максимум н-алканов C_{15} и C_{17} . В образце известкового аргиллита (обр. 2) 2063,0-2070,7 м при концентрации $C_{нк}$ 12,11% (также доманикит) и градации катагенеза МК₁ (примерно середина) содержание масел в групповом составе битумоидов 32,17 % и асфальтенов 17,79 %, т.е. масел немного больше, а асфальтенов немного меньше, чем в образце 1, но тем не менее групповой состав в данном случае также не соответствует типично граптолитовому битумоиду. Однако в этом образце более высокая доля насыщенной фракции в составе УВ (63,25 %) и соответственно меньше ароматики; характер распределения ароматики аналогичен предыдущему образцу, т.е. отличается от такового в «чисто» граптолитовом битумоиде. Отношение пристан/фитан здесь также достаточно высокое – 2,82; максимум н-алканов – в интервале C_{15} - C_{17} . Более высокое содержание насыщенной фракции в данном образце – по сравнению с предыдущим, – вероятно, связано с несколько более высоким уровнем катагенеза ОВ.

В более западных образцах – 3 (мергель, 2352,2-2357,6 м) и 4 (известковый аргиллит, 2477,3-2486,0 м) - концентрация $C_{нк}$ представлена доманикоидным типом – 1,14 % и 1,47 % соответственно; катагенез ОВ соответственно конец МК₁ – начало МК₂¹. В этих образцах групповой и УВ-состав битумоидов имеет больше сходства с таковым битумоидов граптолитовых сланцев: содержание масел соответственно 64,94 % и 60,54 %; асфальтенов – 3,89 % и 3,39 %; насыщенной фракции в составе УВ – 78,53 % и 79,76 %. Характер распределения ароматических УВ соответствует таковому в битумоидах граптолитовых сланцев, то есть минимум падает на биароматику. Максимум н-алканов здесь в более широком диапазоне по сравнению с УВ доманикитов – C_{15} ÷ C_{19} , что также сближает

битумоиды описываемых доманикоидов с битумоидами граптолитовых сланцев. Правда, отношение пристан/фитан здесь также достаточно высокое – 2,31 и 2,35, хотя и несколько ниже, нежели в доманикитах. Чтобы в дальнейшем к этому не возвращаться, сразу скажем, что высокие значения этого параметра во всех 4-х образцах имеют неясную пока для нас природу, т.к. при планктонном ОБ, представленном сине-зелёными водорослями (цианеями) и акритархами, отношение пристан/фитан никогда не достигает 2, так же как и в граптолитовом ОБ. Возможно, альгинитовая составляющая ОБ нижнего силура в данном районе представлена – кроме цианей – и какими-то другими группами фитопланктона. Однако достоверно об этом судить можно лишь при исследовании керогена, т.е. нерастворимой части ОБ.

Все четыре образца нижнего силура последовательно с востока на запад при увеличении глубины и соответственно катагенеза ОБ имеют следующие значения величины остаточного УВ-потенциала (*HI*): 509 ‰; 495 ‰; 190 ‰; 245 ‰, таким образом, эти значения последовательно уменьшаются с некоторым «провалом» в образце 3. Взятые образцы расположены в первой, верхней половине ГФН, выше её максимума, максимальная разница в глубинах между крайними образцами около 1 км. При однородном ОБ и доманикитно-доманикоидных концентрациях наблюдаемых изменений в значениях *HI* быть не должно, стало быть, образцы со смешанным ОБ, причём смешанным в различных пропорциях.

Поставленная задача – определить генерацию УВ в исследуемых породах. Количество жидких УВ, содержащихся ныне в породах определить очень просто: есть данные о содержании битумоидов в них; также о наличии в них лёгких фракций, теряемых при стандартном анализе. К сожалению, количество летучих УВ в ‰ на породу не определяется, для этого необходимы специальные исследования. Однако такие исследования ранее проводились во ФГУП «ВНИГРИ» и их результаты использовались ранее для построения генерационно-эмиграционных моделей для разных типов ОБ, то есть используются поправки на лёгкие летучие УВ из выполненных ранее моделей.

Но: кроме подсчета ныне содержащихся в породах жидких УВ, остаточного их количества, интересно определить их общую генерацию и количество эмигрировавших УВ. В используемом арсенале имеются модели и для альгинитового, и для граптолитового ОБ. Модельные расчеты, основанные на многочисленных химических исследованиях растворимой и нерастворимой фракций ОБ различных фациально-генетических типов, показывают, что УВ-потенциал альгинитового ОБ – и суммарный (50,89 ‰)¹, и нефтяной

¹ ‰ на исходное ОБ начала катагенеза.

(35,16 %) примерно в 1,5 раза выше, нежели УВ-потенциал граптолитового ОБ (35,51 % и 21,32 % соответственно). К тому же, динамика генерации УВ в процессе катагенеза в обоих типах ОБ различна. Если в альгинитовом типе генерация битумоидов заканчивается в начале градации МК₃, то в граптолитовом типе – к концу МК₁ [Баженова и др., 1993; Баженова, Гембицкая, 2000].

Всё это должно с неизбежностью отразиться на смешанном типе ОБ. В связи с этим первой задачей было определение количественных соотношений разных типов ОБ в каждом из образцов. Сначала – исходя из модельных данных – находились расчётные величины НИ для «чистых» разностей того и другого типа ОБ для каждого из четырёх уровней катагенеза. Затем по фактическому аналитическому значению НИ для данного образца и уравнению среднего взвешенного находилась доля каждого типа ОБ в каждом образце. Например, для образца 1 на границе ПК₃/МК₁ расчётное НИ для альгинитов 611‰, а для граптолитов 250‰; фактическое значение НИ 509‰. Доля граптолитов $x\%$, альгинитов $100\%-x$, отсюда:

$$\frac{250x + 611(100 - x)}{100} = 509; x=28\%.$$

И так для каждого образца. В результате получилось, что для образца 2 доля граптолитового ОБ – 18 %, для образца 3 – 80 %; для образца 4 – 75 %. Возможно, снижение фактического значения НИ в последних двух образцах связано не только с катагенезом и граптолитовой долей, но и с какими-то другими факторами, хотя битумоиды этих образцов наиболее близки к граптолитовому типу. В связи с этим дальнейшие расчёты по этим двум образцам (доманикоидам) проводились в двух вариантах: для граптолитовой доли 80 % и 75% (как получилось из расчёта) и для таковой 50 % в каждом из этих двух образцов.

Далее, исходя из модельных данных для каждого уровня, находилось количество генерированных битумоидов для каждого «чистого» типа ОБ, то есть величина β исходного в % на $C_{нк}$ данной градации, затем - средневзвешенная величина $\beta_{исх}$, после чего по известной формуле - количество генерированной нефти на км² на 1 м мощности, то есть удельная плотность генерации.

$$Q^n = \delta^n \cdot C_{нк} \cdot \rho \cdot \beta_{исх} \cdot 10^2, \text{ т/км}^2/\text{м};$$

где δ^n – поправка на летучие УВ (из моделей); $C_{нк}$ – содержание в породе, %; ρ - плотность пород, т/м³; взята 2,5; $\beta_{исх}$ – рассчитывается из моделей 2-х типов ОБ и по среднему взвешенному.

Величина β остаточная имеется, по разности находится величина β эмигрировавшую и по аналогичной формуле получается количество эмигрировавших жидких УВ.

Исходя из модельных данных, также рассчитывается генерация углеводородных газов (УВГ), по той же формуле, только вместо величины $\beta_{исх}$ (в % на $C_{нк}$ данного уровня) подставляется величина γ , представляющая собой количество УВГ, генерированное к данному уровню катагенеза в % на $C_{нк}$ данного уровня.

Основные исходные данные и полученные величины представлены в табл. 1. Величины находящихся в породах жидких УВ (удельные плотности остаточной нефти) выделены жирным шрифтом.

Много это или мало? Конечно, немного для доманикитов - 1,1-1,2 % породы (количество битумоидов с поправкой на летучие УВ); при таком количестве притока не получишь. Но: из доманикитов образца 2 половина нефти покинула место своего рождения (коэфф. эмиграции 0,53, см. табл. 1) и при существовании внутри доманикитно-доманикоидной формации нижнего силура коллекторов наличие скоплений нефти, что, вероятно, наблюдается в доманиковой формации D_3 Тимано-Печорского бассейна и в пиленгской свите кайнозоя Сахалина.

Литература

Баженова Т.К., Боровая Г.М., Гембицкая Л.А., Фадеева Н.П. Нерастворимое органическое вещество осадочных пород – объект органической геохимии. - М.: Геоинформмарк, 1993. - 55 с.

Баженова Т.К., Гембицкая Л.А. Закономерности генерации углеводородов различными типами ОВ // Геохимическое моделирование и материнские породы нефтегазоносных бассейнов России и стран СНГ. - СПб.: ВНИГРИ, 2000. - С. 23-27.

Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т.1. Русская платформа / Под ред. В.Д. Наливкина, К.Э. Якобсон. - Л.: Недра, 1985. - 355 с.

Таблица 1

Удельные масштабы генерации и эмиграции углеводородов в отложениях нижнего силура Калининградской области

№ образца	Геологический возраст	Глубина (интервал), м	Порода	Градация катагенеза	$C_{нк}$, %	Соотношение типов исходного ОВ АС/ЗС*, %	Удельная плотность генерации нефти, тыс. т/км ² /м	Удельная плотность остаточной нефти, тыс. т/км ² /м	Удельная плотность эмиграции нефти, тыс. т/км ² /м	Коэфф. эмиграции нефти	Удельная плотность генерации УВ-газа, млн. нм ³ /км ² /м	нефть/газ генер.	Нефть/газ эмигр.
1	S ₁	1520,0-1527,6	аргиллит известк.	ПК ₃ /МК ₁	10,05	72/28	33,0	24,0	9,0	0,27	9,1	3,62	0,98
2	S ₁	2063,0-2070,7	аргиллит известк.	МК ₁	12,08	82/18	59,7	27,9	31,8	0,53	22,6	2,64	1,40
3	S ₁	2352,2-2357,6	мергель	МК ₁ конец	1,14	50/50	8,7	6,2	2,5	0,29	3,9	2,23	0,64
						20/80	10,1		3,9	0,39	4,3	2,35	0,91
4	S ₁	2477,3-2486,0	аргиллит известк.	МК ₂ начало	1,47	50/50	13,45	7,1	6,35	0,47	5,2	2,59	1,22
						25/75	14,6		7,5	0,51	5,6	2,61	1,34

*АС – альгосапропелиты; ЗС – зоосапропелиты (грантолиты).

Bazhenova T.K., Shapiro A.I., Vasil'eva V.F., Otmas A.A. (Senior)

All-Russia Petroleum Research Exploration Institute (VNIGRI), Saint Petersburg, Russia, ins@vnigri.ru

GEOCHEMISTRY OF ORGANIC MATTER AND HYDROCARBON GENERATION IN THE LOWER SILURIAN DEPOSITS OF THE KALININGRAD REGION

The features of the organic geochemistry of the Lower Silurian deposits of the Kaliningrad region are analyzed. Component structure of the initial organic matter is described on the basis of the residual potential of rocks' organic matter and model data. Specific scope of the hydrocarbon generation and migration is identified.

Key words: *Lower Silurian, graptolites, organic matter, hydrocarbons, low-boiling hydrocarbons, catagenesis, scope of generation and migration.*

References

Bazhenova T.K., Borovaya G.M., Gembitskaya L.A., Fadeeva N.P. *Nerastvorimoe organicheskoe veshchestvo osadochnykh porod – ob"ekt organicheskoy geokhimii* [Insoluble organic matter in sedimentary rocks as an object of organic geochemistry]. Moscow: Geoinformmark, 1993, 55 p.

Bazhenova T.K., Gembitskaya L.A. *Zakonomernosti generatsii uglevodorodov razlichnymi tipami OV* [Patterns of hydrocarbon generation by various types of organic matter]. Geokhimicheskoe modelirovanie i materinskie porody neftegazonosnykh basseynov Rossii i stran SNG. Saint Petersburg: VNIGRI, 2000, pp. 23-27.

Geologicheskoe stroenie SSSR i zakonomernosti razmeshcheniya poleznykh iskopaemykh. T.1. Russkaya platforma [Geological structure of the USSR and distribution patterns of minerals. Volume 1. Russian platform]. Editor V.D. Nalivkin, K.E. Yakobson. Leningrad: Nedra, 1985, 355 p.

© Баженова Т.К., Шапиро А.И., Васильева В.Ф., Отмас А.А. (старший), 2012