

DOI: 10.17353/2070-5379/11_2023

УДК 550.42:553.98(470.4/.5)

Орлова А.Ю.ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг»; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, Alexandra.Orlova@lukoil.com**Полудеткина Е.Н.**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, Poludetkinaelena@mail.ru

ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА

Прогноз нефтегазоносности, а также определение характеристик состава и свойств флюидов, помимо геолого-геохимической информации, основывается на изучении углеводородного состава органического вещества и нефтей. Состав и распределение углеводородов являются основой для выявления генетических особенностей органического вещества и нефтей, а их корреляция позволяет установить исходную нефтематеринскую толщу. Для решения этих вопросов применяются биомаркерные и изотопные исследования. Результаты изучения битумоидов и нефтей северной части Южно-Татарского свода доказали сходные характеристики, указывающие на однотипные морские и прибрежно-морские условия накопления исходного органического вещества, и дающие основания сделать вывод, что источником изученных нефтей является органическое вещество доманиковой формации.

Ключевые слова: органическое вещество, доманиковая формация, углеводороды, геохимия нефтей, нефтегазоматеринская толща, Южно-Татарский свод.

Введение

К биомаркерам (хемофоссилиям) относятся соединения, для которых в строении молекул или их частей имеются аналоги в живом веществе, т.е. соединения с унаследованной или сформированной на самых ранних этапах диагенеза структурой. Они представлены соединениями трех основных классов углеводородов (УВ): алканами (парафиновыми), цикланами (нафтенами) и аренами (ароматические УВ), а также некоторыми гетероатомными соединениями (бенз- и дибензтиофены, отсутствующие в живом веществе, появившимися на ранних стадиях диагенеза в процессе осернения липидов живого вещества, порфирины и др.). Для восстановления типов органического вещества (ОВ) и условий его образования (фациальная обстановка, окислительно-восстановительный режим, литологический состав нефтегазоматеринских отложений), степени катагенетической преобразованности, проведения корреляции «нефть – ОВ», в настоящее время широко применяются хроматографические и хроматомасс-спектрометрические методы, основанные на исследовании УВ-биомаркеров.

Объект исследований

Доманиковская формация изучена в скважинах, расположенных в пределах северной части Южно-Татарского свода (северный склон свода, север Альметьевской вершины) и на его восточном склоне (рис. 1). Объектом исследования явились керновый материал отложений карбонатного девона (мендымский, семилукский и саргаевский горизонты франского яруса, заволжский горизонт фаменского яруса) и нефти из доманиковского, мендымского и данково-лебединского горизонтов.

В структурном плане изученная территория принадлежит депрессионной и склоновой частям семилукской впадины, на которую с позднего франа до конца турнейского века наложена Камско-Кинельская система прогибов. На севере Южно-Татарского свода к ней относится Нижне-Камский прогиб, на востоке – Актаныш-Чишминский. Породы карбонатного девона изучены в интервале глубин 1550-1880 м, катагенетическая преобразованность не превышает градаций катагенеза ПК-МК₁, т.е. эти породы еще не реализовали либо частично реализовали УВ-потенциал, что позволяет оценить его исходные значения.

Формирование осадков доманиковской формации в пределах Южно-Татарского свода протекало в морском внутришельфовом бассейне (глубина 100-200 м), унаследованном от саргаевского времени, в это время существовал тиховодный залив с накоплением терригенных и карбонатно-терригенных осадков, частично размывтых вследствие кратковременного поднятия.

Методика

Насыщенная и ароматическая фракции мальтенов, выделенных из битумоидов доманиковской формации, проанализированы методом газовой хроматографии - масс-спектрометрии (GC-MS). Проба вводилась в режиме split mode в хроматограф Thermo Quest Trace GC, соединенный с масс-спектрометром высокого разрешения Finnigan MAT900. Разделение УВ проводилось на 60-ти метровой (i.d. 0.25 mm) кварцевой капиллярной колонке SGE-1ms (0.25 µm film) в режиме линейного программирования температуры от 50 до 320°C со скоростью 3°C/мин и удерживанием 320°C в течение 20 мин. В качестве газа носителя применялся гелий.

Обработка полученных данных газовой хроматографии – масс-спектрометрии осуществлялась с использованием программного пакета Xcalibur (Thermo Electron Corporation), а интерпретация результатов базировалась на известных представлениях о биомаркерах, широко освещенных в опубликованной литературе [Петров, 1984а; Peters, Moldowan, 1993; Peters, Walter, Moldowan, 2005].

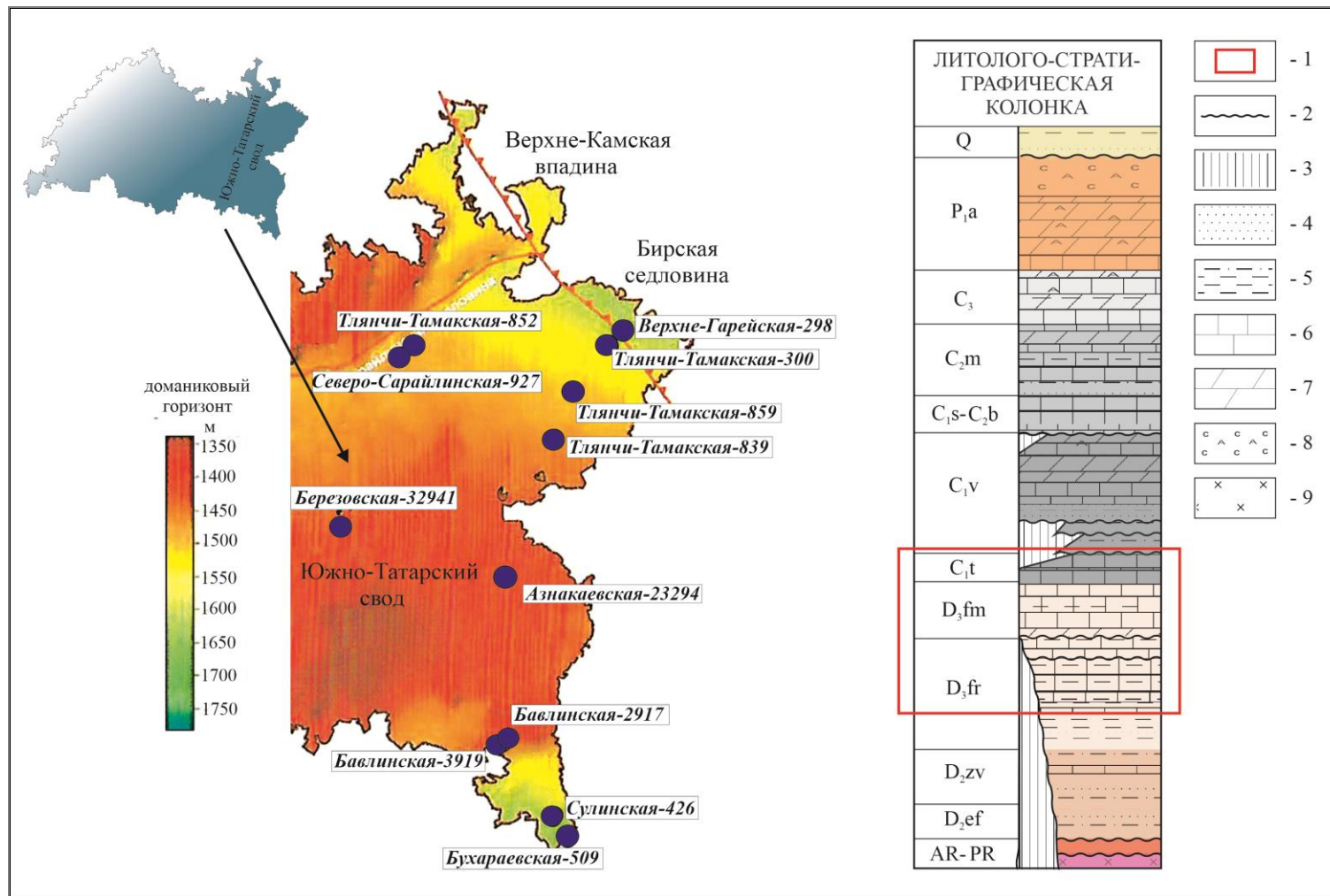


Рис. 1. Схема расположения изученных скважин на структурной карте по кровле семилукского горизонта [Хисамов, 2006] и сводная литолого-стратиграфическая колонка Южно-Татарского свода

1 - интервал исследований; 2 - размыв/перерыв в осадконакоплении; 3 - отсутствие отложений; 4 - пески, песчаники; 5 - глины, аргиллиты; 6 - известняки; 7 - доломиты; 8 - ангидрит, каменная соль; 9 - магматические и метаморфические породы кристаллического фундамента.

Изотопные исследования углерода насыщенной и ароматической фракций битумоидов проводились на комплексе оборудования для анализа стабильных изотопов легких элементов Delta V Advantage (г. Бремен, Германия).

Проба сжигалась в окислительно-восстановительном реакторе элементного анализатора при температуре 1000°C. В качестве окислителя выступал оксид хрома, восстановителя – восстановленная медь, катализатора – посеребренный оксид кобальта. Точность измерений контролировалась по международному стандарту NBS-22. Изотопные значения указаны в ‰ относительно VPDB.

Результаты и обсуждение

Анализ ОБ доманиковой формации и изученных нефтей Южно-Татарского свода показал значительное сходство в их УВ-составе, обусловленное генетическим типом исходного ОБ и близкими условиями его формирования.

Изотопный состав насыщенных и ароматических УВ из пород доманиковой формации варьирует в сравнительно узком диапазоне: $\delta^{13}\text{C} = -29,8 \div -30,7\text{‰}$ (насыщенные УВ) и $\delta^{13}\text{C} = -28,3 \div -29,4\text{‰}$ (ароматические УВ). Такой состав отвечает морскому ОБ, характерному для большинства пород доманиковой формации (рис. 2).

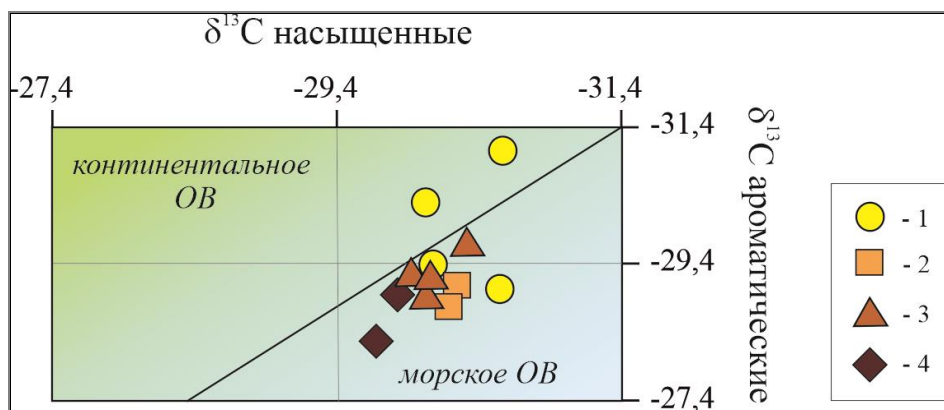


Рис. 2. Изотопный состав углерода насыщенных и ароматических углеводородов в породах доманиковой формации

1 - фаменский ярус; 2 - мендымский горизонт; 3 - семилукский горизонт; 4 - саргаевский горизонт.

На северо-востоке и юго-востоке Южно-Татарского свода (Верхне-Гарейская, Сулинская площади) в фаменской и семилукской частях доманиковой формации встречается смешанное ОБ, в составе которого наряду с морским, возможно, принимало участие и континентальное. На хроматограммах алкановых УВ отмечается бимодальное распределение n-алканов – первый максимум приходится на C₂₂, второй – на C₃₁, что свойственно ОБ, образованному из восков высшей растительности (рис. 3). Обычно это сопровождается

преобладанием нечетных УВ над четными в высокомолекулярной области (C₂₂-C₃₄) – коэффициент нечетности СРІ в этом образце составляет 0,92.

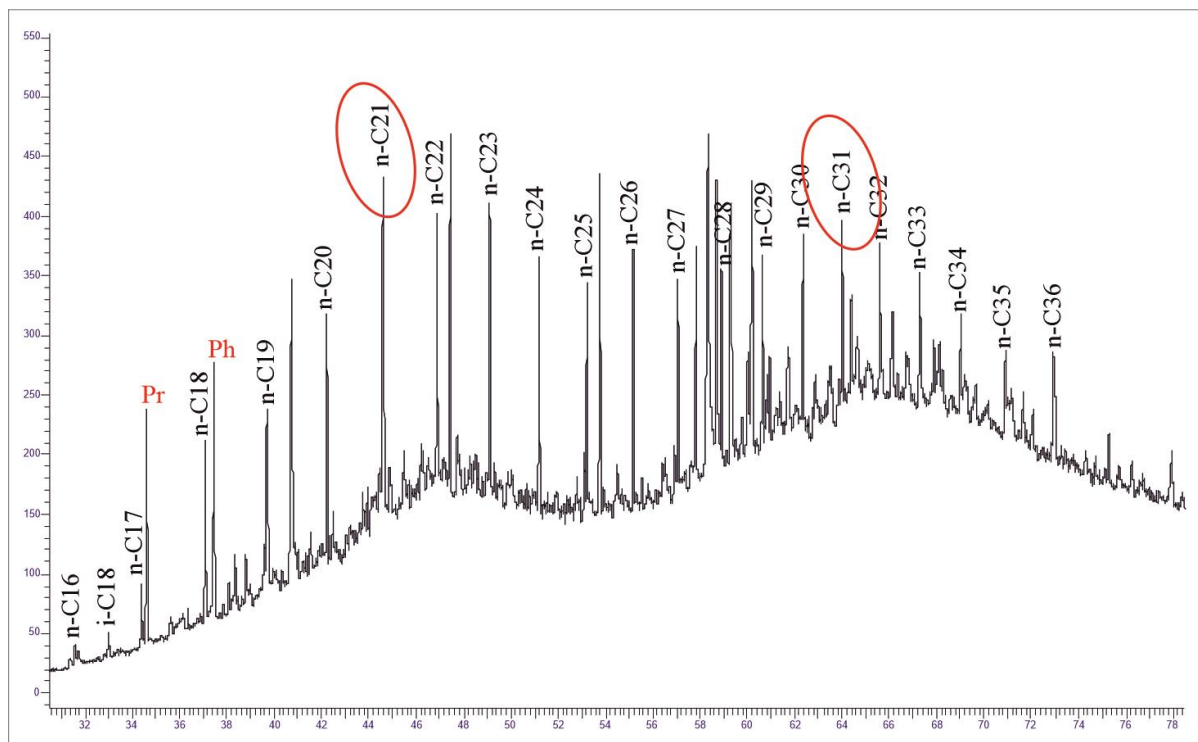


Рис. 3. Хроматограмма распределения алкановых углеводородов (семилюкский горизонт, глинистый известняк, Верхне-Гарейская площадь)

Это согласуется с данными углепетрографического описания мацерального состава пород, в котором наблюдались включения липтинитовых компонентов (рис. 4).

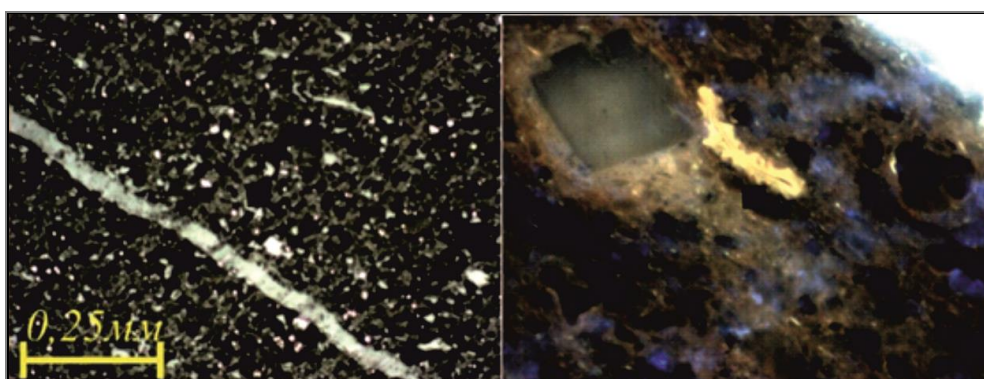


Рис. 4. Фотографии распределения органического вещества в алевро-глинистой породе саргайского горизонта [Орлова, 2021]

Левая часть - прослойки аморфного ОВ, простой свет; правая часть - липтинитовые компоненты, ультрафиолетовый свет.

По распределению алкановых УВ в большинстве пород доманиковой формации максимум приходится на среднемолекулярную область C₁₇-C₂₃, что ассоциируется с ОВ

типично морского фитопланктоногенного генезиса. Области накопления менялись от относительно глубоководных до мелководных, лагунных, о чем свидетельствуют следующие отношения изоалканов (пристан, фитан) и н-алканов: $Pr/nC_{17}=0,38-4,07$, $Ph/nC_{18}=0,61-5,1$ для большинства изученных образцов, что хорошо видно на комплексной диаграмме типов ОБ и условий их накопления (рис. 5). При этом, соотношение изоалканов к н-алканам изменчиво, что отражает разную степень зрелости ОБ.

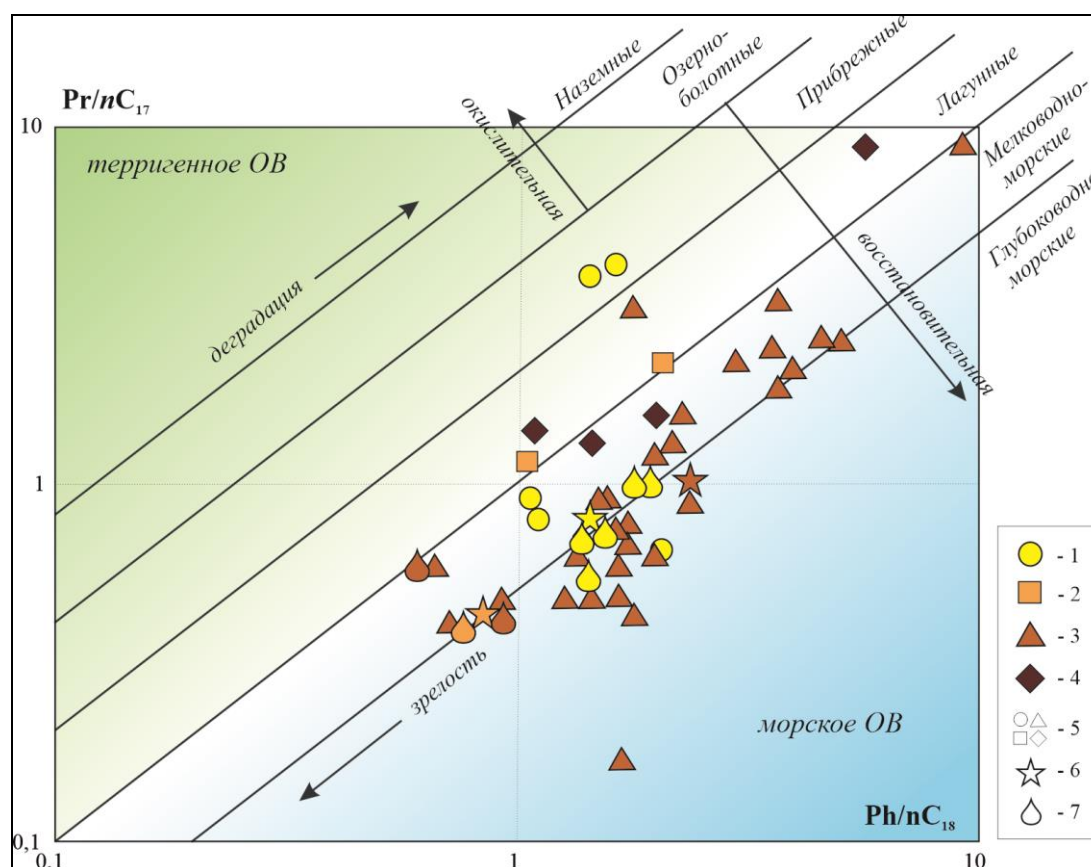


Рис. 5. Типы органического вещества и условия накопления по биомаркерным показателям алкановых углеводородов (диаграмма Кеннона-Кассоу) (по [Peters, Walter, Moldowan, 2005])

1 - фаменский ярус; 2 - мендымский горизонт; 3 - семилукский горизонт; 4 - саргаевский горизонт; 5 - битумоид; 6 - битум; 7 - нефть.

Два образца семилукского ($Pr/Ph = 0,7$, $Pr/nC_{17} = 8,7$, $Ph/nC_{18} = 5,7$) и саргаевского ($Pr/Ph = 0,88$, $Pr/nC_{17} = 9,0$, $Ph/nC_{18} = 9,3$) возрастов имеют значительное преобладание изоалканов над н-алканами. Характеристика типична для морской обстановки, ОБ образовано планктоногенным материалом. Изопреноидный коэффициент $K_i = 6,5$ и $9,1$, соответственно - высокий, что говорит о невысокой зрелости ОБ.

Образец семилукского горизонта с низкими значениями ($Pr/Ph = 0,12$, $Pr/nC_{17} = 0,17$) образован в резко-восстановительных условиях осадконакопления.

Уточнение обстановок осадконакопления по циклическим биомаркерам (тритерпанам, стеранам и моноароматическим стероидам) показало, что ОБ формировалось, в основном, в

неглубоком морском бассейне (мелководно-морской, лагуна, эстуарий). На стерановом треугольнике это отражают низкие значения C_{28} (5-21%) при равновесных концентрациях C_{27} (33-64%) и C_{29} (31-50%) (рис. 6-7).

Особенностью УВ доманиковой формации является преобладание стерана C_{29} , обычно ассоциирующегося с наземным ОВ. Однако при наличии некромы некоторых водорослей (бурых, красных, золотистых) в составе ОВ также может быть отмечено превалирование стерана C_{29} . Стероиды C_{29} с одинаковым числом атомов углерода после их трансформации в насыщенные стераны практически не различимы [Тиссо, Вельте, 1981]. Поэтому трудно предполагать значительное участие высшей растительности в ОВ доманиковой формации, что отмечено еще при макро- и микроизучении пород [Орлова и др., 2021].

Окислительно-восстановительный режим также непостоянен, о чем свидетельствует довольно широкий диапазон отношения: $Pr/Ph = 0,05-2,24$, однако преобладали восстановительные условия (модальное значение - 0,5), благоприятные для сохранения ОВ.

Иногда возникало сероводородное заражение фотического слоя. В составе ароматической фракции некоторых образцов обнаружены диагенетические производные изорениератена – каротиноида, синтезируемого зелеными серными фотоавтотрофными бактериями рода *Chlorobiaceae*, необходимым условием существования которых являются свет и растворенный в воде сероводород; этот каротиноид является показателем сероводородного заражения фотического слоя бассейна. В условиях сероводородного заражения, характерного для осадков и вод морских бассейнов, при высоком поступлении исходного ОВ и низком содержании реакционноспособного железа, реализуются процессы осернения органических соединений. В дальнейшем они могут привести к формированию структуры сернистого керогена (тип «II-S») [Орлова и др., 2021]; особенность такого керогена – образование нефтей ранней генерации. Эти нефти - тяжелые по составу (смолисто-асфальтеновые) и обогащены серой. Можно предположить, что некоторые нефти Татарии образованы из керогена такого типа.

Подтверждением этого служит состав нефтей из доманиковых залежей Муслюмовского, Шуганского месторождений, залежи 444 Березовской площади Ромашкинского месторождения – нефти тяжелые (средняя плотность $0,897 \text{ г/см}^3$), высокосмолистые (40%), высокосернистые (3,82%). Для осадков, в которых обнаружен изорениератен, наблюдаются очень низкие значения Pr/Ph (до 0,11-0,39), что характерно для резко восстановительных условий накопления ОВ (см. рис. 7, левая часть); в составе ароматической фракции обнаруживаются повышенные концентрации серосодержащих ароматических УВ - дибензотиофена и его производных (монометилзамещенных гомологов - MDBT).

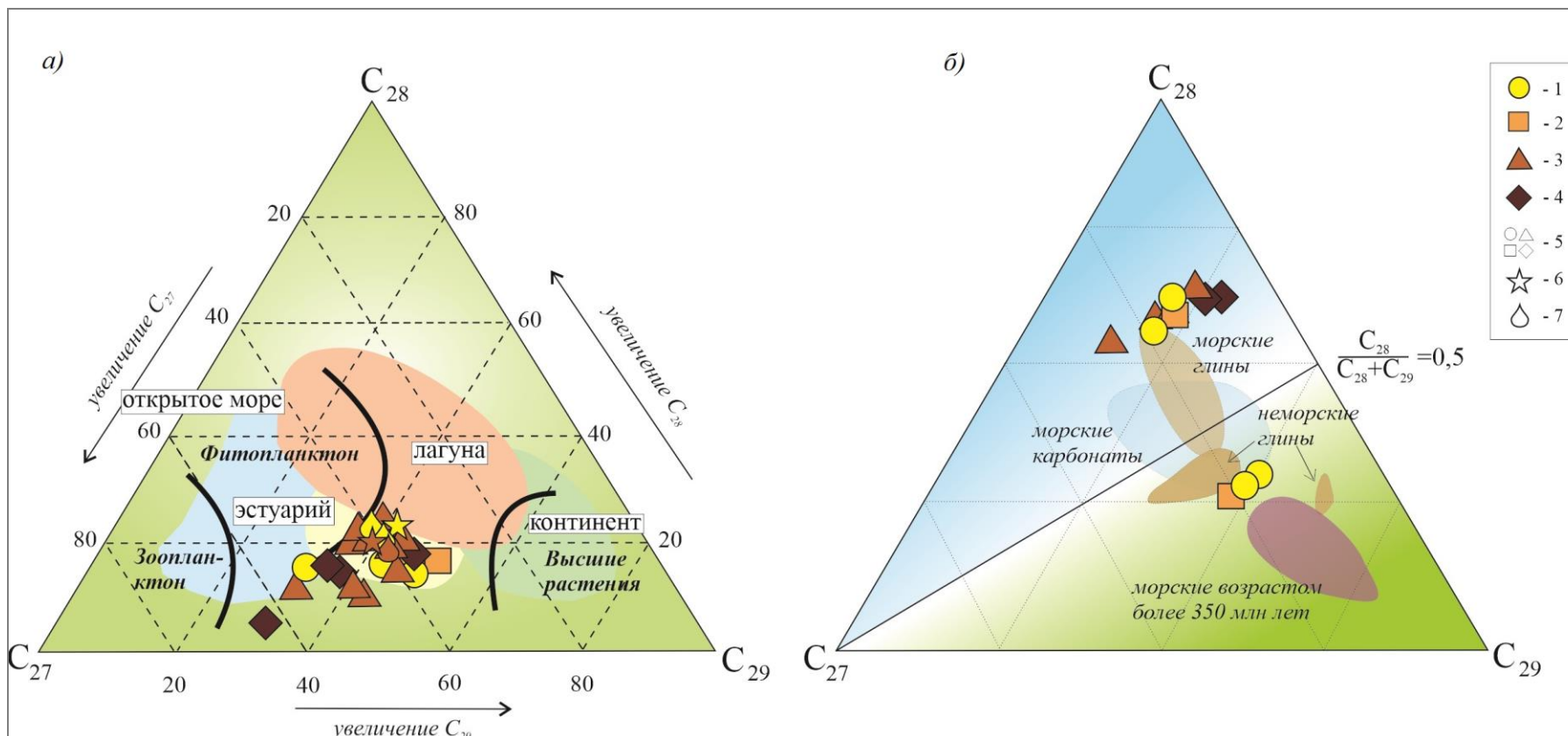


Рис. 6. Обстановки накопления органического вещества доманиковой формации по биомаркерам (по [Peters, Walter, Moldowan, 2005])
 а) треугольник распределения стеранов, б) треугольник распределения моноароматических стероидов.
 1 - фаменский ярус; 2 - мендымский горизонт; 3 - семилукский горизонт; 4 - саргаевский горизонт; 5 - битумоид; 6 - битум; 7 - нефть.

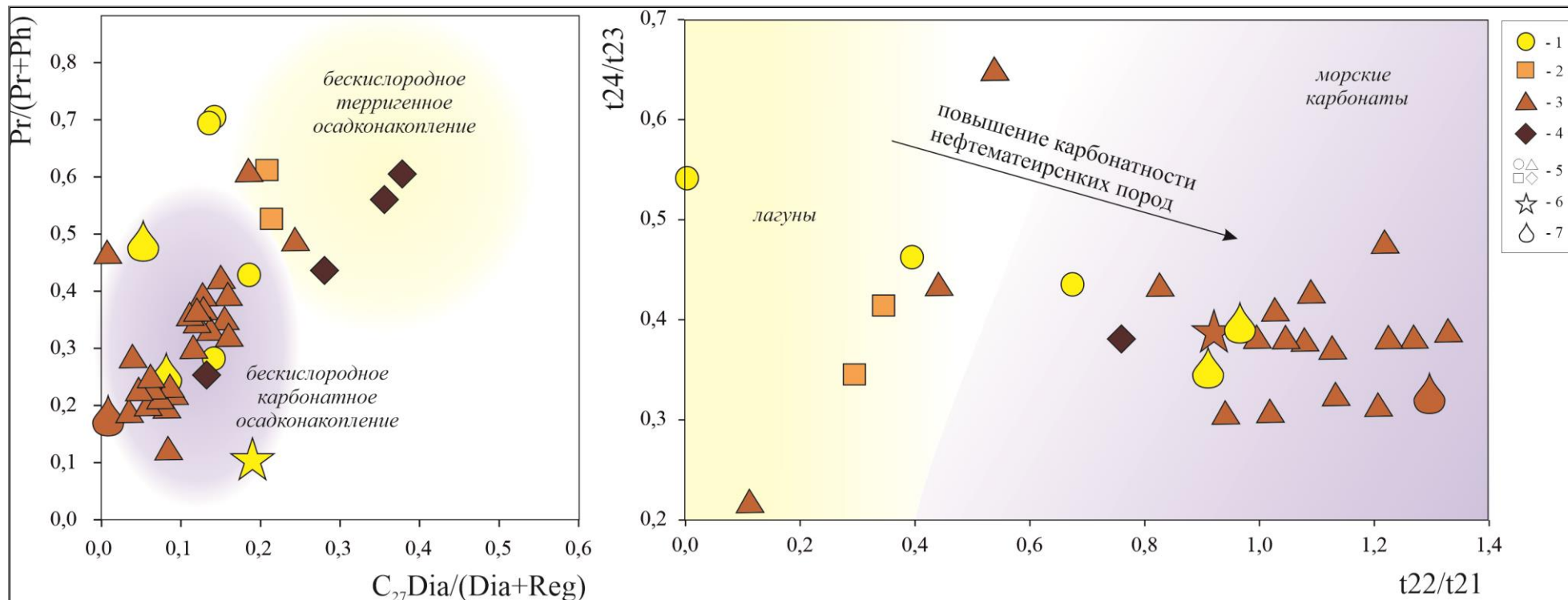


Рис. 7. Обстановки накопления органического вещества доманиковой формации по изопреноидным и циклическим биомаркерам (по [Peters, Walter, Moldowan, 2005])

1 - фаменский ярус; 2 - мендымский горизонт; 3 - семилукский горизонт; 4 - саргаевский горизонт; 5 - битумоид; 6 - битум; 7 - нефть.

По отношениям дибензтиофена и фенантрена, показывающего обогащенность ароматической фракции сернистыми соединениями, и пристан-фитанового индекса (показателя окислительно-восстановительного режима) выделяются две области, в которых накапливалось ОВ (рис. 8). К области 1Б приурочено ОВ, формирование которого протекало в морском бассейне с карбонатной седиментацией и восстановительной обстановкой – в этих условиях может образовываться кероген типа «II-S», обогащенный серой. Вторая область (зона 2 и 3) характеризует морские обстановки накопления с карбонатно-кремнистой и незначительной глинистой седиментацией, резко обедненных серой.

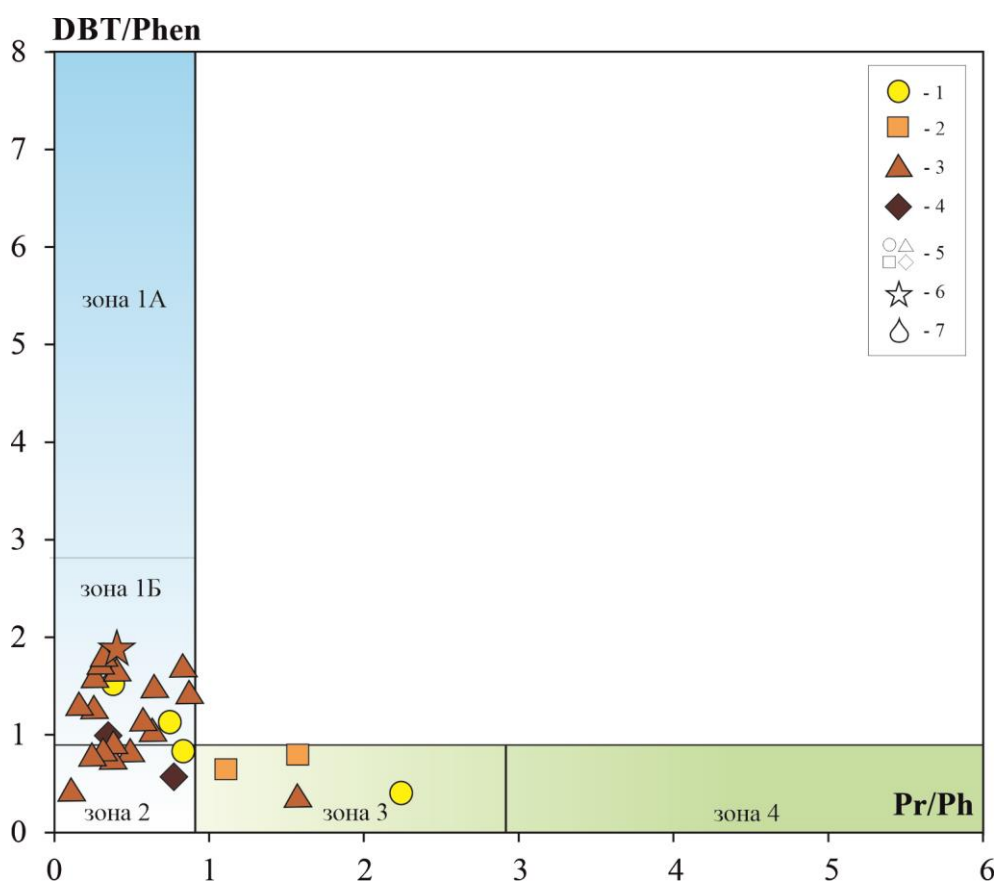


Рис. 8. Корреляция отношений DBT/Phen – Pr/Ph (по [Peters, Walter, Moldowan, 2005])

1 - фаменский ярус; 2 - мендымский горизонт; 3 - семилукский горизонт; 4 - саргаевский горизонт; 5 - битумоид; 6 - битум; 7 - нефть; зона 1А - морские карбонаты; зона 1Б морские карбонаты, морские мергели, озерные богатые серой; зона 2 - озерные бедные серой; зона 3 - морские глины и другие озерные; зона 4 - речные, дельтовые.

Соотношение гомологов дибензтиофена и фенантрена 4-MDBT/PHEN некоторыми исследователями используется для уточнения литологии нефтегазоматеринских отложений [Hughes, 1984; Чахмахчев, Сузуки, Чахмахчев, 1995]: значения 4,2-8,3 характерны карбонатным, 0,3-1,8 – кремнистым, а менее 0,38 – глинистым породам. Основываясь на этих данных, большинство пород доманиковой формации характеризуется, в основном, кремнистой (вплоть до чистых силицитов), а не глинистой примесью – значения 4-

MDBT/PHEN = 0,09 – 2,72, среднее 1,02, что свойственно кремнистым породам.

Литологические исследования показали, что отложения карбонатного комплекса формировались в условиях погружающейся впадины морского бассейна, что нашло отражение в содержании ОБ и, следовательно, в генерационном потенциале пород. Низкие содержания ОБ (ТОС 0,07-4,7%, «субдоманикоидные» и «доманикоидные» концентрации) свойственны светлым карбонатным породам. Высокие концентрации ОБ (5,97-49,4%, «доманикиты») типичны для темноцветных кремнисто-карбонатных пород (рис. 9).

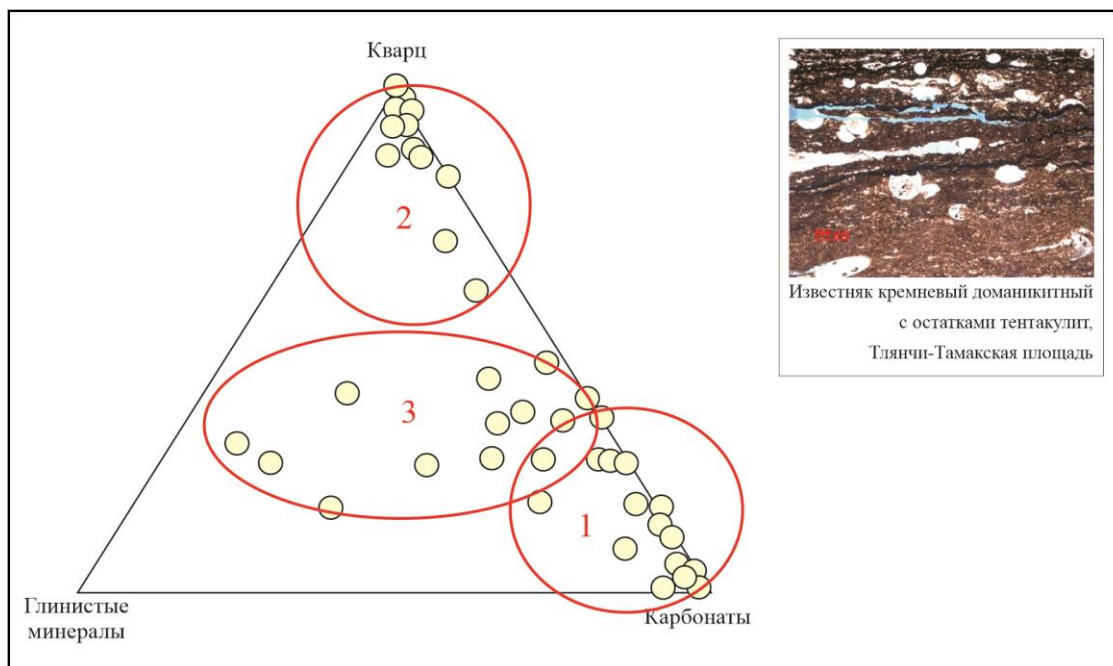


Рис. 9. Минеральный состав отложений доманиковой формации

1 - карбонатные породы (известняки, ритмиты известковые); 2 - кремневые породы; 3 - породы смешанного состава.

На незначительное участие глин в отложениях доманиковой формации указывают также низкие значения отношения диастеранов к регулярным стеранам ($C_{27} \text{ dia/reg} = 0,04-0,56$, среднее 0,27); образование диастеранов протекает в присутствии активных центров глинистых минералов.

На преимущественно карбонатный состав осадков, в которых происходило формирование ОБ доманиковой формации, указывает ряд параметров: доминирование гомогопанов C_{35} (гомогопановый индекс $C_{35}/C_{34} = 1-6,3$, среднее 1,6), низкое отношение адиантана к гопану ($C_{29}/C_{30} = 0,35-0,93$, среднее 0,7), типичное для морских карбонатных осадков распределение трициклических терпанов (см. рис. 7, правая часть).

Соленость вод доманикового бассейна, судя по содержанию гаммацера (G), являющегося биомаркером гиперсоленых обстановок, по-видимому, не высока – отношение гаммацера к гопану ($10 \times G/C_{30}$) изменяется в пределах 0,3-5,1, наиболее типичные значения

– ниже 3, в то время как при повышенной солености значение этого коэффициента - выше 5.

В распределении n-алканов абсолютный максимум приходится на относительно низко-среднемолекулярную область C₁₄-C₂₂, что свойственно морскому фитопланктонному ОВ, возможно бактериально переработанному. Последнее подтверждается преобладанием гопанов над стеранами в группе циклоалкановых УВ: отношение гопана (C₃₀) к стеранам (C₂₉) изменяется от 0,55 до 7,5, в среднем 3,4. Гопаны могут частично наследоваться от растений, но основным источником являются прокариотные организмы (бактерии) [Петров, 1984, Peters, Walter, Moldowan, 2005; Тиссо, Вельте, 1981]. В окислительных условиях происходит автолиз бактерий (самоуничтожение), в восстановительных - некрома бактерий может сохраняться и пополнять массу ОВ.

Еще одним индикатором типа ОВ является распределение трициклических терпанов t₁₉-t₃₁. Преобладание терпанов t₂₃-t₂₆ обычно связывается с морскими планктонными водорослями *Tasmanites* – для них характерно следующее сочетание коэффициентов $2 \times (C_{19} + C_{20}) / \Sigma(C_{23} - C_{26}) < 1$ и $\Sigma(C_{23} - C_{26}) / \Sigma(C_{28} - C_{31}) > 1$, в то время как для континентальных водорослей им соответствуют обратные значения [Peters, Moldowan, 1993]. В ОВ доманиковой формации эти коэффициенты имеют следующие значения: 0,11-0,65, среднее 0,21 и 0,7-6,1, среднее 2,75 (соответственно), что свидетельствует об участии *Tasmanites* в их формировании.

Для установления катагенетической преобразованности ОВ используют различные соотношения УВ, причем рекомендуется использовать ряд параметров. Зрелость ОВ доманиковой формации Южно-Татарского свода, определенная по составу УВ, также, как и по пиролизу, относительно невысокая и отвечает градациям катагенеза ПК-МК₁, т.е. весь комплекс находится в самом начале главной зоны нефтеобразования (ГЗН). Кривая распределения алкановых УВ имеет зубчатый характер, что свойственно слабопреобразованному ОВ (рис. 10); с усилением катагенеза происходит выполаживание кривой, а максимум n-алканов смещается в низкомолекулярную область. Концентрации изопреноидов, среди которых доминируют пристан и фитан, превышают концентрации смежных с ними пики n-алканов, что также характерно для немалопреобразованного ОВ – это фиксируется высокими значениями изопреноидного коэффициента $K_i (Pr+Ph/nC_{17+n}C_{18}) = 0,6-9$, доминируют 1-4.

Более надежными индикаторами преобразования ОВ считаются циклические УВ (стераны, гопаны и ароматические с радикалами, представленными алкильными цепями разной длины). В процессе катагенеза исходная биологическая конфигурация стерановых и гопановых УВ трансформируется, и при достижении равновесия (в максимуме ГЗН) в дальнейшем не меняется, что фиксируется рядом коэффициентов, таких как, например,

стерановые $K^{1zр} = \alpha 20S / (\alpha 20S + \alpha 20R)$ (*lim* 0.55), $K^{3zр} = \beta \beta R / (\beta \beta R + \alpha \alpha R)$ (*lim* 0.71), рассчитанные для стерана C₂₉ и отражающие переход менее стабильных R-конфигураций в более стабильную S-конфигурацию. Значения этих коэффициентов ($K^{1zр} = 0,42$ и $K^{3zр} = 0,48$ (средние)) – довольно высокие, очевидно, это связано с преимущественно карбонатным составом осадков, изомеризация стеранов в которых происходит относительно рано.

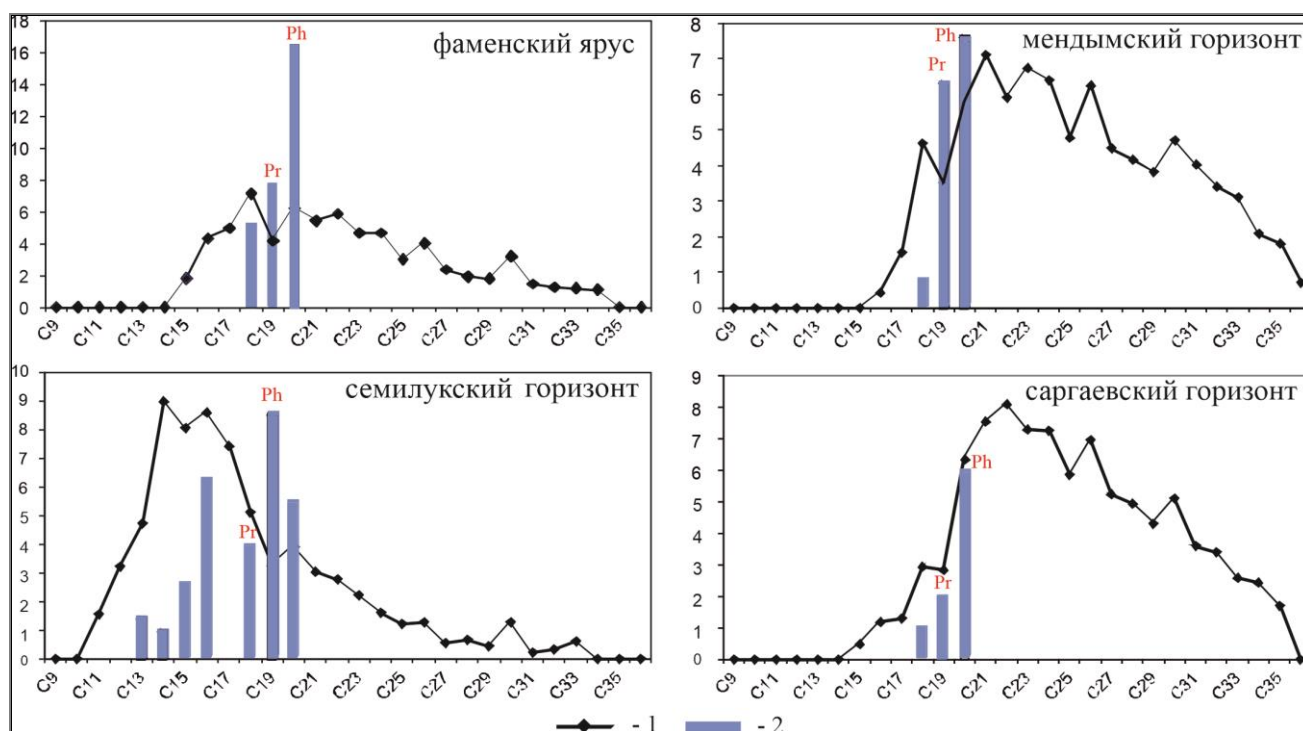


Рис. 10. Типичные хроматограммы алкановых углеводородов пород доманиковской формации Южно-Татарского свода

1 - *n*-алканы; 2 - *изо*-алканы.

На ранних стадиях диагенеза происходит также ароматизация стероидов с образованием моноароматических стероидов C₂₇-C₂₉, максимум приходится на C₂₈, что также свидетельствует о том, что ОВ доманиковской формации не подвергалось влиянию высоких температур. Усиление преобразования ОВ приводит к преобразованию моноароматических стероидов (МА) в триароматические стероиды (ТА) и уменьшению количества стероидов с длинными радикалами. Обычно в качестве индикаторов преобразованности используются коэффициенты, показывающие соотношение короткоцепочечных и длинноцепочечных УВ: $TA(I)/TA(I+II) = [(TA_{20+21})/(TA_{20+21+26+27+28})]$, $[TA_{20}/TA_{28}(S+R)]$. Для УВ доманиковской формации типичные значения этих коэффициентов $TA(I)/TA(I+II) = 0,02-0,25$, среднее 0,1, $TA_{20}/TA_{28} = 0,02-0,41$, среднее 0,12, что отвечает концу прото – началу мезокатагенеза.

Среди терпановых УВ наибольшее значение для оценки термической зрелости имеют два эпимера трисноргопана C₂₇: Ts (18 α H) и Tm (17 α H); первый из них термически более

стабилен, чем второй. Отношение T_s/T_m (или T_s/T_s+T_m) возрастает от очень низких величин в незрелых битумоидах и нефтях до 1 в ГЗН и 5-10 – на поздних стадиях катагенеза. Кроме того, этот параметр зависит и от литологии вмещающих пород – он ниже для карбонатных осадков по сравнению с глинистыми. В ОБ доманиковой формации значения T_s/T_m изменяются от 0,09 до 0,65, мода - 0,1-0,2; они несколько выше в глинистых известняках, которые встречаются в отложениях всех возрастов доманиковой формации. Эти данные указывают на низкую степень преобразования ОБ.

В процессе изменения ОБ происходит метилирование фенантронов (ароматических УВ) и образование нескольких изомеров (1-, 2-, 3-, 4- и 9-метилизомеры), все другие позиции метильных радикалов повторяют эти пять изомеров. С увеличением температуры менее термодинамически устойчивые изомеры 1- и 9- переходят в более устойчивые 2- и 3- метилизомер. На основании этого процесса рассчитывается метилфенантеновый индекс – $MPI-1 = 1,5 \times (2MP+3MP)/(PHEN+1MP+9MP)$, значения которого увеличиваются до конца ГЗН. ОБ доманиковой формации характеризуется достаточно высокими значениями $MPI-1 = 0,2-2,9$, среднее 0,72, характерными для ГЗН. Однако на его значения могут оказывать влияние и другие факторы, такие как карбонатный состав пород, что ранее установлено F. Cassani [Cassani, 1988]; вероятно, высокие значения $MPI-1$ в породах доманиковой формации обусловлены именно карбонатным составом пород.

В процессе катагенеза происходит также перегруппировка метильных групп в серосодержащих ароматических УВ - дибензтиофенах - от менее устойчивого 1- метилизомера к более устойчивому 4-метилизомеру, поэтому их отношение 4/1-MDBT является индикатором катагенеза и коррелирует с показателем отражения витринита R_o и T_{max} пиролиза. По данным авторов, диапазон 4/1-MDBT = 0,31-1,5, в основном 0,6-1, рассчитанные значения $R_o = 0,56-0,59\%$ и $T_{max} = 426-428^\circ C$, что отвечает концу протоначалу мезокатагенеза, т.е. потенциал пород еще практически не реализован.

Таким образом, анализ состава УВ в отложениях доманиковой формации изученной части Южно-Татарского свода показал близкий состав исходного ОБ, образованного морским планктонным зоогенно-водорослевым сообществом, накопление которого происходило в условиях сравнительно мелководного бассейна в восстановительной геохимической среде и преимущественно карбонатной седиментации. В таких условиях сформирован кероген типа II (вероятно, и тип II-S), обладающий высоким нефтематеринским потенциалом, отличительной особенностью которого является возможность ранней генерации УВ.

Изначально высокая алифатичность ОБ обусловила высокое содержание битумоидов в породах комплекса даже на начальных этапах литогенеза, а низкая пористость явилась

препятствием масштабной эмиграции, в связи, с чем породы оказались насыщенными битумоидами, образуя так называемую «матричную» нефть [Орлова и др., 2021]. Присутствующие в породах паравтохтонные битумоиды приурочены главным образом к мелким трещинам, кавернам и связанным порам в карбонатных и кремнистых разностях.

Изученные нефти из данково-лебединского, мендым-доманиковского и доманиковского горизонтов Ромашкинского (залёжи 680, 665, 444), Центрально-Азнакаевского и Бавлинского месторождений оказались весьма близкими по своим свойствам. Нефти - тяжелые и очень тяжелые (плотность 0,882-0,93 г/см³), с низким выходом бензиновых фракций (4,7-14%). В групповом составе преобладают асфальтово-смолистые компоненты – отношение масла/смолы+асфальтены 0,2-0,4; среди смол доминируют кислые: отношение бензольные/спирто-бензольные 0,5-0,7 (рис. 11).

По составу и распределению алкановых УВ, генетическим коэффициентам циклических УВ нефти похожи между собой и сопоставимы с аналогичными коэффициентами ОВ, что говорит о близком типе исходного ОВ и сходных условиях его накопления. Это хорошо видно на рис. 5-7, где точки распределения параметров для нефтей находятся там же, где и для ОВ. Нефти отличаются от ОВ по содержанию низкомолекулярной фракции C₉-C₁₃, которая отсутствует в ОВ (рис. 12). В и среднемолекулярной фракциях распределение алканов такое же, как и в ОВ – индивидуальные максимумы приходятся на C₁₄, C₁₉, C₂₀, они характеризуются хорошо выраженной четностью с максимумом в высокомолекулярной области на C₂₆, изопреноидным коэффициентом K_i выше 1 (1,02-1,41).

От большинства нефтей более высокой преобразованностью отличается нефть из Центрально-Азнакаевского месторождения, в которой значение K_i (0,61) почти в 2 раза меньше, а отношение Pr/nC₁₇ 0,38-0,43 (в ОВ Pr/nC₁₇ = 0,55-0,97). Отношение Pr/nC₁₇ выше 0,5 указывает на низкотемпературное образование УВ (T<100°C), меньше 0,5 – на генерацию в области высоких температур (110-250°C) [Чахмачев, 1983]. С этой точки зрения нефть Центрально-Азнакаевского месторождения более зрелая, что согласуется с данными пиролиза пород, согласно которым они находятся на градации катагенеза МК₁ (T_{max} = 425-445, среднее 436°C). Другая точка зрения основывается на том, что в процессе миграции неразветвленные n-алканы мигрируют быстрее относительно разветвленных структур типа изопреноидов. Наряду с более преобразованными (миграционными) УВ отмечаются и УВ с более высокими значениями Pr/nC₁₇ (0,57-1,3).

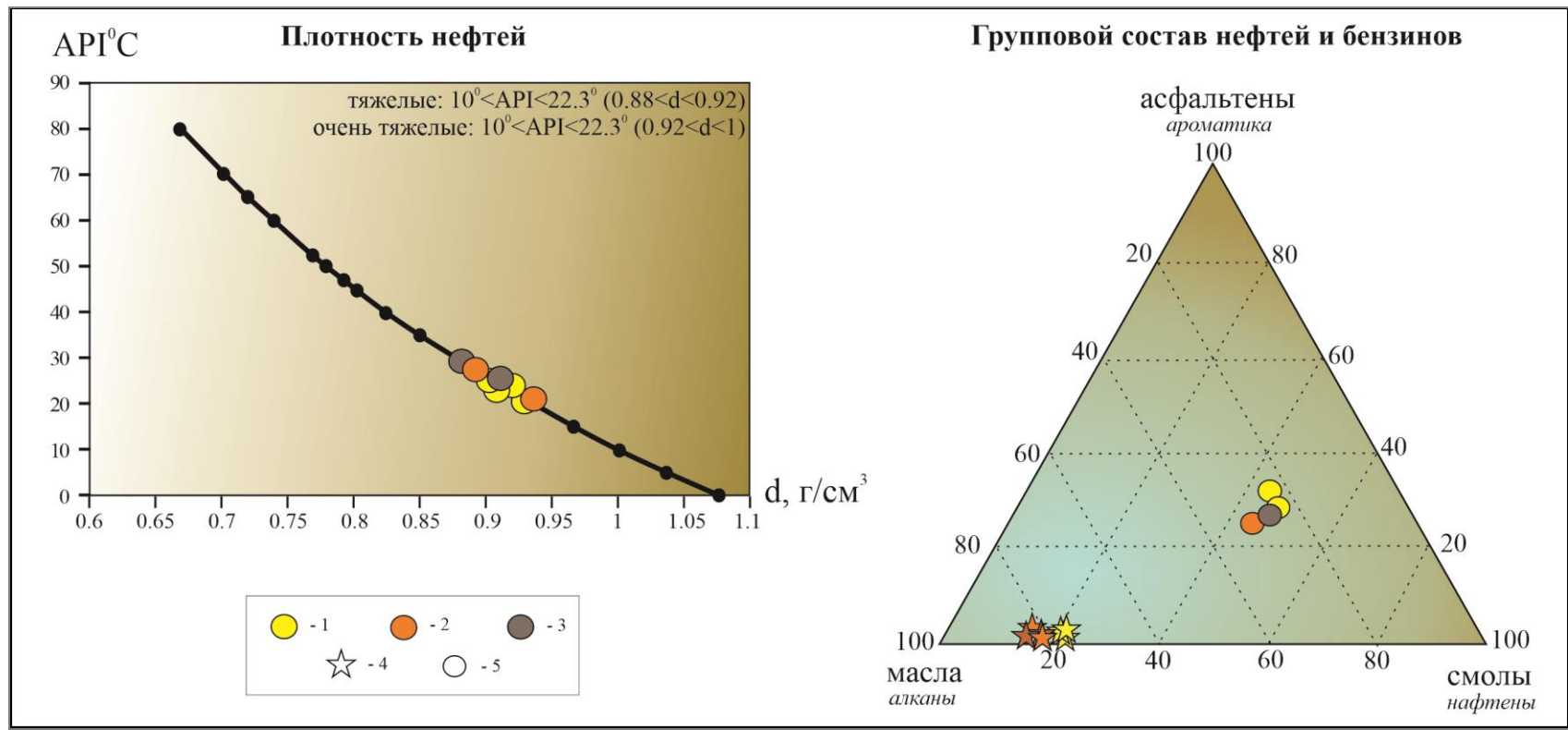


Рис. 11. Плотность и групповой состав нефтей и бензинов Ромашкинского, Бавлинского и Центрально-Азнакаевского месторождений
1 - фаменский ярус; 2 - мендым-доманиковский горизонты; 3 - семилукский горизонт; 4 - бензины; 5 - нефть.

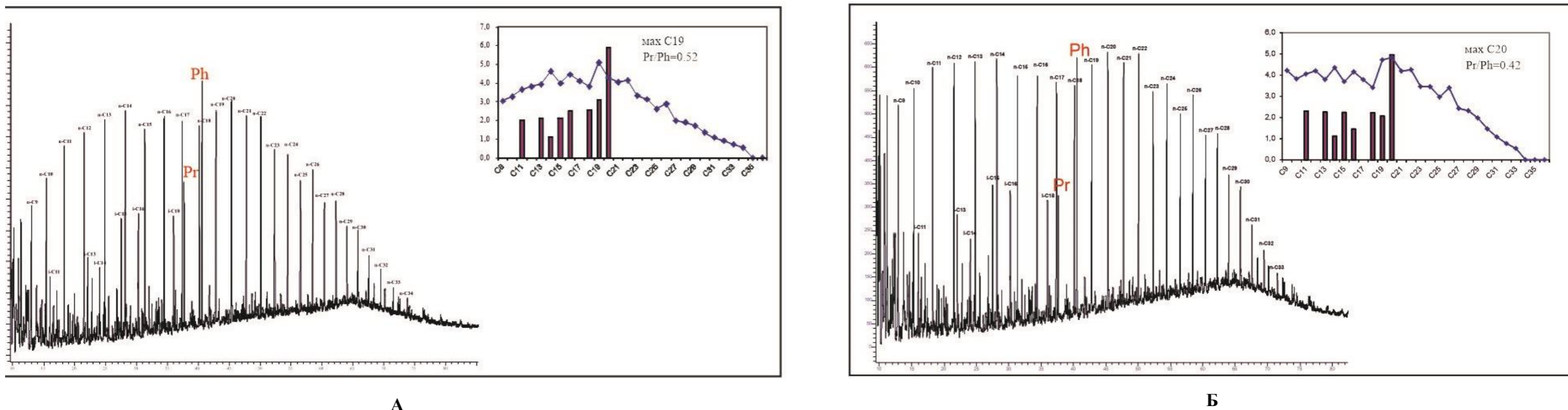


Рис. 12. Пример хроматограмм алкановых углеводородов нефтей Ромашкинского месторождения Южно-Татарского свода

A - данково-лебедянский горизонт (залежи 680 и 665), *Б* - мендым-доманиковый горизонт (залежь 444).

Нахождение в одних и тех же интервалах образцов с противоположными значениями этого отношения (т.е. слабо- и сильно преобразованные) связано, вероятно, с перераспределением УВ (битумоидов) в толще, т.е. об их эмиграции.

По составу и распределению алкановых УВ, генетическим коэффициентам циклических УВ нефти похожи между собой и сопоставимы с аналогичными коэффициентами ОВ (рис. 13).

Нефти, как и ОВ, характеризуются низким содержанием стеранов (отношение стераны/гопаны 0,14-0,23), доминированием стерана C_{29} , а в группе терпанов – преобладанием гопана над адиантаном ($C_{29}/C_{30} = 0,88-0,93$). Последнее противоречит имеющемуся утверждению [Петров, 1984], что особенностью девонских нефтей является доминирование адиантана. По авторским данным и в ОВ, и в нефтях всех возрастов доманиковой формации Южно-Татарского свода (от сарагевского до заволжского горизонта) содержание гопана C_{30} всегда больше, чем адиантана C_{29} .

Нефти, как и ОВ, имеют близкие значения индексов зрелости, рассчитанные по циклическим УВ – C_{29} $K^{1зр} = 0,51$, $K^{3зр} = 0,45$ (стераны), $Ts/Tm = 0,11-0,19$ (тритерпаны), 4/1-MDBT 1,13 (серосодержащие ароматические УВ). Значения этих коэффициентов указывают на сравнительно низкую зрелость нефтей (рассчитанные значения T_{max} и R_o составляют $428^{\circ}C$ и 0,59%), образованных из фитопланктона, накопившегося в морском бассейне с карбонатной седиментацией.

Состав бензинов (н.к. $-122^{\circ}C$), выделенных из нефтей, согласуется с сапропелевым типом ОВ и его катагенетической преобразованностью. В групповом составе бензинов преобладают алкановые УВ (н-алканы 68-78%) и циклопентаны (отношение ЦП/ЦГ = 2-3,9), этилбензол/ксилолы 0,36-0,63, что свойственно морскому сапропелевому ОВ (см. рис. 11).

С увеличением глубины залегания от 1318-1480 до 1600-2000 м возрастает содержание бензиновой фракции от 6 до 10%, а в ее составе возрастает доля н-алканов и циклопентанов.

Выводы

Таким образом, в результате геохимических исследований состава ОВ отложений карбонатного девона (мендымский, семилукский и саргаевский горизонты франского яруса, заволжский горизонт фаменского яруса) и нефтей из доманикового, мендымского и данково-лебедянского горизонтов северной части Южно-Татарского свода, определен близкий состав исходного ОВ, образованного морским планктонным зоогенно-водорослевым сообществом, захоронившимся в условиях сравнительно мелководного бассейна преимущественно карбонатной седиментации в восстановительной геохимической среде.

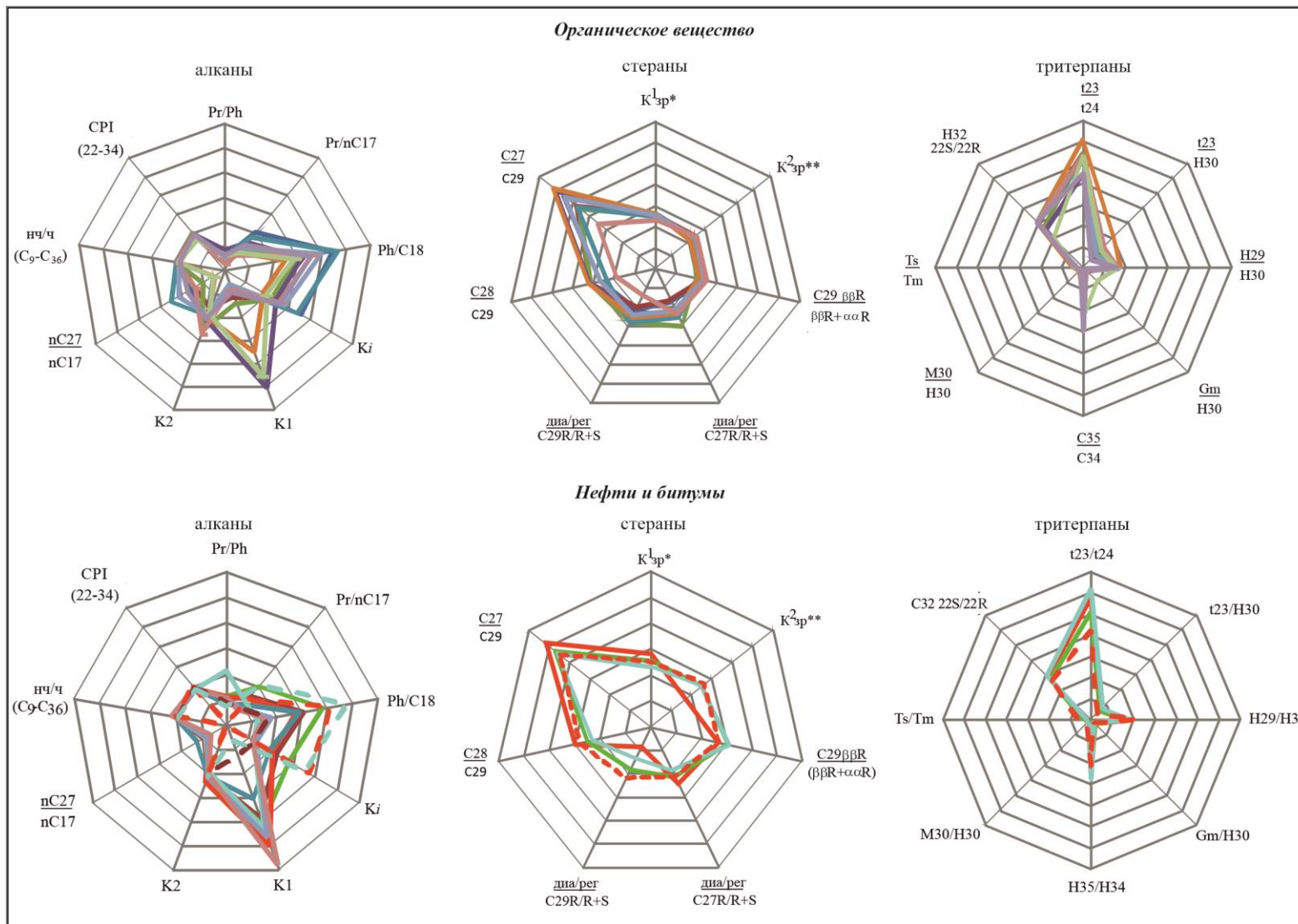


Рис. 13. Звездные диаграммы распределения алкановых, стерановых и тритерпановых углеводородных коэффициентов в органическом веществе, нефтях и битумах

Определен характерный для данного типа ОВ кероген типа II (вероятно, и тип II-S), обладающий высоким нефтематеринским потенциалом, отличительной особенностью которого является возможность ранней генерации УВ.

Состав изученных нефтей оказался весьма близким между собой по ряду УВ показателей, что может говорить о едином источнике генерации, а сходство УВ-состава нефтей и ОВ позволяет предположить, что их источником в изученной части Южно-Татарского свода могло быть ОВ доманиковой формации.

Авторы выражают благодарность своему Учителю Фадеевой Наталье Петровне за приобретенные практические навыки, возможность использовать материалы, собранные ею за годы научной деятельности, и бесценный опыт, полученный во время работы.

Геохимические исследования выполнены в лаборатории геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых (г. Москва).

Литература

Орлова А.Ю., Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Полудеткина Е.Н., Фадеева Н.П., Шарданова Т.А. Геохимия органического вещества отложений карбонатного девона Южно-Татарского свода // Георесурсы. - 2021. - №23(2). - С. 87-98.

Петров А.А. Углеводороды нефти. - М.: «Наука», 1984. - 263 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти / Под ред. Н.Б. Вассоевича, Р.Б. Сейфуль-Мулюкова. - М.: «Мир», 1981. - 503 с.

Хисамов Р.С., Войтович Е.Д., Либерман В.Б., Гатиятуллин Н.С., Войтович С.Е. Тектоническое и нефтегеологическое районирование территории Татарстана. - Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2006. - 328 с.

Чахмахчев А.В., Сузуки Н., Чахмахчев В.А. Углеводороды биомаркеры при геохимической оценке перспектив нефтегазоносности Ямала // Геохимия. - 1995. - №5. - С.665-675.

Чахмахчев В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. - М.: «Недра», 1983. - 231 с.

Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C., Ehrman U. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin // Organic Geochemistry. - 1988. - №3. - P. 73-80.

Hughes W.B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oil derived from carbonate versus siliciclastic sources. In: Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. Tulsa, 1984. - P. 181-196.

Peters K.E., Moldowan J.M. The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, 1993. - 363 p.

Peters K.E., Walter C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Second Edition. Prentice Hall, Cambridge University Press, 2005. - 1155 p.

Orlova A.Yu.

LUKOIL-Engineering LLC; Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Alexandra.Orlova@lukoil.com

Poludetkina E.N.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Poludetkinaelena@mail.ru

OILS GEOCHEMISTRY AND DOMANIK FORMATION ORGANIC MATTER OF THE SOUTH TATAR ARCH

The forecast of oil and gas potential and quality of fluids, in addition to geological and geochemical information, is based on the study of the hydrocarbon composition of organic matter and oils. The composition and distribution of hydrocarbons are the basis for identifying the genetic features of organic matter and oils, and their correlation makes it possible to establish the initial oil source sequence. To address these issues, biomarker and isotope studies are used. The results of the study of bitumen and oils of the northern part of the South Tatar arch proved similar characteristics, indicating the same type of marine and coastal-marine conditions for the accumulation of the original organic matter, and giving reason to conclude that the source of the studied oils is the OM of the Domanik Formation.

Keywords: oil geochemistry, organic matter, Domanik Formation, hydrocarbons, petroleum source rock, South Tatar arch.

References

Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C., Ehrman U. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry*, 1988, no. 3, pp. 73-80.

Chakhmakhchev A.V., Suzuki N., Chakhmakhchev V.A. *Uglevodorody biomarkery pri geokhimicheskoy otsenke perspektiv neftegazonosnosti Yamala* [Hydrocarbons are biomarkers in the geochemical assessment of Yamal petroleum potential]. *Geokhimiya*, 1995, no. 5, pp. 665-675.

Chakhmakhchev V.A. *Geokhimiya protsessa migratsii uglevodorodnykh sistem* [Geochemistry of the migration process of hydrocarbon systems]. Moscow: Nedra, 1983, 231 p.

Khisamov P.C., Voytovich E.D., Liberman V.B., Gatiyatullin N.S., Voytovich S.E. *Tektonicheskoe i neftegeologicheskoe rayonirovanie territorii Tatarstana* [Tectonic and petroleum geology zoning of Tatarstan territory]. Kazan': Izd-vo «Fen» Akademii nauk RT, 2006, 328 p.

Hughes W.B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oil derived from carbonate versus siliciclastic sources. In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. Tulsa, 1984, pp. 181-196.

Orlova A.Yu., Khisamov R.S., Bazarevskaya V.G., Poludetkina E.N., Fadeeva N.P., Shardanova T.A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva otlozheniy karbonatnogo devona Yuzhno-Tatarskogo svoda* [Geochemistry of organic matter in carbonate Devonian strata of the South Tatar arch]. *Georesursy*, 2021, no. 23(2), pp. 87-98.

Peters K.E., Moldowan J.M. *The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, 1993, 363 p.

Peters K.E., Walter C.C., Moldowan J.M. *The biomarker guide. Second Edition*. Prentice Hall, Cambridge University Press, 2005, 1155 p.

Petrov A.A. *Uglevodorody nefiti* [Petroleum hydrocarbons]. Moscow: Nauka, 1984, 263 p.

Tisso B., Vel'te D. *Obrazovanie i rasprostranenie nefiti* [Petroleum formation and occurrence]. Editors N.B. Vassoevich, R.B. Seyful'-Mulyukov. Moscow: Mir, 1981, 503 p.

© Орлова А.Ю., Полудеткина Е.Н., 2023

