

УДК 550.84:551.83

ХАРАКТЕРИСТИКА УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ ПО СОСТАВУ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД РАЗВЕДОЧНОЙ СКВАЖИНЫ ПРАВОБЕРЕЖЬЯ ОБИ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. Н. А. Красноярова*, О. В. Серебренникова**, П. Б. Кадычагов***

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
(ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

**e-mail: ovs49@yahoo.com

***e-mail: pkad@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучен состав биомаркеров верхнеюрских пород разведочной скважины Восточно-Пайдугинского разреза марьяновской и наунакской свит. Охарактеризованы условия осадконакопления органического вещества (ОВ) по данным об особенностях углеводородного состава: распределению нормальных и изопреноидных алканов, фенантронов, стеранов, гопанов, алициклических и ароматических углеводородов. Установлено, что ОВ по всему исследованному разрезу отлагалось в окислительных условиях. Осадки наунакской свиты формировались в неглубоком бассейне при отсутствии в бассейне сероводородного заражения, а ОВ марьяновской свиты – в озерных условиях. Наличие невысоких концентраций гаммацерана в марьяновской свите и низах наунакской указывают на слабосоленые воды бассейна седиментации в этот период. Об участии высших растений в формировании состава ОВ пород наунакской свиты свидетельствуют высокие концентрации кадалена, ретена, наличие симонеллита и *n*-алканов C_{25} и C_{27} .

Ключевые слова: *рассеянное органическое вещество, условия седиментации, верхняя юра, марьяновская и наунакская свиты, молекулярный состав, хемофоссилии*

DOI: 10.31857/S0023117724020123 EDN: OLMPYZ

ВВЕДЕНИЕ

Одно из ведущих мест в мире по добыче углеводородов (УВ) занимает Россия, но в настоящее время отмечается снижение объема геологоразведочных работ и смещение их в сторону территорий, расположенных на отделенных площадях и в суровых климатических условиях. Особенно сырьевой базы Томской области является, с одной стороны, постепенное истощение запасов традиционных залежей с хорошо отработанными технологиями разведки и добычи в основном на левом берегу Оби, с другой стороны – значительные запасы в “нетрадиционных” отложениях – юрских (нижняя, средняя, верхняя юра), а также палеозойских, связанных с глубоким бурением и высокими затратами, в том числе на правобережье Оби. Целью параметрического (разведочного) бурения, в частности Восточно-Пайдугинской зоны, которая представляет собой обширную территорию на северо-востоке Томской области, является выявление

и получение параметров перспективных зон нефтегазонакопления [1, 2].

Наряду с традиционными геологическими методами при поисках углеводородного сырья на слабо изученных территориях целесообразно использование химической информации о молекулярном составе рассеянного в породах разреза органического вещества. Получаемые в процессе исследования данные позволяют реконструировать обстановки накопления ОВ, определять специфику его катагенетических изменений, фиксировать протекание процессов миграции УВ, проводить корреляцию разрезов и оценку нефтегазогенерационного потенциала отложений. Данные о молекулярном составе хемофоссилий (реликтовых структур), унаследовавших основные черты строения исходных биологических молекул, могут служить основой для выяснения основного источника ОВ в осадках [3, 4].

Для восстановления истории формирования в недрах Земли углеводородных скоплений, ре-

конструкции условий нафтидогенеза необходимо детальное исследование состава рассеянного в породах органического вещества, в частности, распределения в нем хемофоссилий, унаследовавших черты своего строения от биологических предшественников. Состав этих структур определяется прежде всего исходной биомассой и последующими этапами ее преобразования [5, 6].

Комплекс хемофоссилий (индивидуальный состав изопреноидных и нормальных алканов, содержание металлопорфиринов и перилена), а также состав фенатренов, выбранный нами для исследований [7–9], позволяют судить о фациально-генетической природе присутствующего в породах органического вещества. Так, присутствие в органическом веществе комплексов порфиринов с ванадилем (VO-p) указывает на преимущественно морской генезис органического вещества и восстановительные условия при осадконакоплении [10]. Наличие никелевых порфиринов (Ni-p) свидетельствует об отсутствии сероводородного заражения природных вод при седиментации и раннем диагенезе органического вещества [11]. Перилен, широко распространенный в озерах, встречается также в прибрежных районах морей и отсутствует в глубоководных фациях. Соотношение изопреноидных углеводов пристана (П) и фритана (Ф) может быть использовано для оценки окислительно-восстановительных условий в бассейне седиментации [12]. Следует, однако, учитывать, что наряду с окислительной средой повышенное содержание пристана в осадках может быть обусловлено существенным вкладом в органическом веществе зоопланктона и биомассы бактерий. Состав *n*-алканов характеризует участие в формировании состава органического вещества отдельных групп биопродуцентов. Основными углеводородами фитопланктона являются C_{15} и C_{17} *n*-алканы. Для наземной растительности характерно преобладание C_{27} , C_{29} и C_{31} *n*-алканов. В прибрежно-морских водорослях преобладают C_{21} , C_{23} и C_{25} гомологи [13, 14].

Для определения степени термической зрелости органического вещества нами использованы *CPI* – отношение концентрации *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к “четным” *n*-алканам, а также расчетная отражательная способность витринита (*Rc*), основанная на различии в термической стабильности отдельных изомеров метилфенатренов. *Rc* хорошо коррелирует с отражательной способностью витринита (% *Rm*) в интервале его значений, соответствующих основной зоне образования нефти из керогена [15].

Целью настоящего исследования являлась характеристика условий седиментации по молекулярному составу рассеянного органического вещества пород верхнеюрских отложений разведочной скважины Восточно-Пайдугинская Томской области для оценки зрелости органического вещества и выявления региональной зоны нефтегазонакопления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы верхнеюрские породы разреза скважины Восточно-Пайдугинская марьяновской (поздний оксфордволга, 2736.1 м) и наунакской (келловейский и оксфордский ярусы, 2775.4 и 2786.95 м) свит.

Исследование всех образцов проводилось по единой методике. Органические компоненты выделяли из kernового материала экстракцией раствором 7%-ного метанола в хлороформе (хлороформенный битумоид, ХБ) при 60°C [16]. Углеводороды и дибензотиофены (ДБТ) были сконцентрированы методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности, подвижная фаза – гексан. Молекулярный состав органических соединений определяли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения *DFS* фирмы *ThermoScientific* в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Разделение компонентов экстракта происходило на кварцевой капиллярной колонке фирмы *ThermoScientific* внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной неподвижной фазы *TR-5MS* – 0.25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, температура испарителя – 250°C, температура интерфейса – 250°C, метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до $T_{макс} = 300^\circ\text{C}$, изотерма в течение 35 мин.

Газовые хроматограммы получены по общему ионному току (*TIC*) и характеристическим фрагментным ионам (*SIM*). Содержание отдельных групп УВ рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: для молекулярных ионов би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220), тетра- (m/z 202, 216, 230, 242) и пентациклических (m/z 252, 266) ароматических УВ, дибензотиофенов (m/z 184 и 198),

Таблица 1. Распределение в породах разреза скважины Восточно-Пайдугинская битуминозных компонентов и гетероциклический соединений*

Характеристика ОВ пород	2736.1 м, марьяновская свита	2775.4 м, наунакская свита	2786.95 м, наунакская свита
Выход ХБ, мас. %	0.03	0.1	0.18
ДБТ*, мас. %	0.22	0.28	0.07
VO-р, нмоль/г	0	0	0
Ni-р, нмоль/г	15	172	0
Per, нмоль/г	0	6	60

* В процентах от суммы всех соединений, идентифицированных по данным ГХ-МС.

для фрагментных ионов три-, тетра- и пентациклических терпанов (m/z 191), бициклических терпанов и секогепанов (m/z 123), ретена (m/z 198), кадалена (m/z 234), симонеллита (m/z 252), сквалена (m/z 69), алканов (m/z 57), алкилциклогексанов (m/z 83 и 97), стеранов (m/z 217 и 218), моно- и триароматических стеранов (m/z 253 и 231), *n*-алкилбензолов, алкилтолуолов и арилизопреноидов (m/z 92, 105 и 133 соответственно) [5, 6]. Для оценки количественного содержания компонентов использовался дейтероаценафтен $C_{12}D_{10}$ в качестве внутреннего стандарта.

Содержание металлопорфиринов и перилена (Per) определяли методом электронной спектроскопии по интенсивности полос поглощения при 550 нм для никелевых порфиринов (Ni-р), 570 нм для ванадиловых (VO-р) и 435 нм для перилена с использованием в расчетах коэффициентов экстинкции 2.7×10^4 , 2.9×10^4 и 4×10^4 л/моль см соответственно [11].

Для оценки степени термической преобразованности рассеянного в породах органического вещества были исследованы распределение и состав фенантронов, по которым рассчитаны метилфенантеновый индекс $MPI = 1.5(2MP+3MP)/(P+1MP+9MP)$ и расчетная отражательная способность витринита $Rc = 0.6MPI + 0.4$, где P – фенантрен, 1MP – 1-метилфенантрен, 2MP – 2-метилфенантрен, 3MP – 3-метилфенантрен, 9MP – 9-метилфенантрен [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание битуминозных компонентов (хлороформного битумоида, ХБ) в породах варьирует от 0.03 до 0.18%, возрастая с глубиной залегания пород (табл. 1). Зафиксированы металлопорфирины, представленные комплексом с никелем, свидетельствующим об отсутствии сероводородного заражения при седиментации, а также перилена, который накапливается в ОВ в условиях мелководного бассейна. Ванадилпорфирины, наличие которых указывает на морские условия захоронения органического вещества, в породах разреза отсутствуют. Содержание иден-

тифицированных сернистых соединений – дибензотиофенов (ДБТ) – варьирует от 0.07 до 0.28 мас. %, минимальные значения отмечены в породах в наунакской свиты.

По всему разрезу верхней юры отсутствуют секогепаны и стераны (табл. 2). В ОВ марьяновской свиты не обнаружены, кроме того, пентациклические арены, сесквитерпаны и симонеллит. В то же время в марьяновской свите по сравнению с наунакской повышено содержание сквалена, моно- и триароматических стеранов, присутствуют циклогексаны, три- и тетрациклические терпаны.

ОВ марьяновской свиты характеризуется преобладанием в смеси УВ алканов – ациклических насыщенных структур (2736.1 м), в ОВ наунакской свиты доминируют ароматические УВ (рис. 1, а). Среди ароматических УВ во всех верхнеюрских осадках преобладают нафталины. Их относительное содержание несколько снижается вниз по разрезу. Возрастает доля фенантронов, содержание кадалена и ретена (рис. 1, б). Максимальное содержание симонеллита зафиксировано в породах верхней части наунакской свиты. Алканы в марьяновской и верхней части наунакской свит представлены преимущественно C_{14} – C_{16} гомологами, в нижней части наунакской свиты молекулярно-массовое распределение *n*-алканов бимодально с основным максимумом, приходящемся на C_{14} , и дополнительным – на C_{25} и C_{27} .

Согласно величине отношения пристана к фитану (П/Ф), ОВ по всему исследованному разрезу отлагалось в окислительных условиях (табл. 3). Наличие перилена в осадках разреза наунакской свидетельствует о неглубоком бассейне, наличие никелевых порфиринов – об отсутствии в бассейне сероводородного заражения. Величина T26/T25 в ОВ марьяновской свиты соответствует озерным условиям осадконакопления, наличие невысоких концентраций гаммацерана (G) в марьяновской свите и низах наунакской указывают на слабосоленые воды, а довольно высокое относительное содержание

Таблица 2. Содержание отдельных углеводородных групп в исследуемых образцах*

Углеводороды	2736.1 м, марьяновская свита	2775.4 м, наунакская свита	2786.95 м, наунакская свита
Алканы	55.48	29.51	21.45
Циклогексаны	1.33	0.00	0.00
Алкилбензолы	0.32	0.08	0.00
Нафталины	18.37	29.19	31.81
Фенантрены	10.80	18.16	21.53
Тетрациклические арены	2.97	4.51	6.64
Пентациклические арены	0.00	0.46	0.69
Ретен	0.02	2.03	2.10
Кадален	0.19	6.64	7.06
Симонеллит	0.00	0.55	0.25
Флуорен	2.21	3.14	3.63
Три- и тетрациклические терпаны (Т- и Те-)	0.11	0.00	0.00
Сесквитерпаны	0.00	2.17	0.85
Сквален	1.17	0.02	0.03
Дибензотиофены (ДБТ)	0.22	0.28	0.07
Гопаны (Н)	2.65	0.85	2.16
Стераны	0.00	0.00	0.00
Триароматические стераны (ТAS)	0.23	0.00	0.03
Моноароматические стераны (MAS)	2.43	0.42	1.29

*В процентах от суммы всех соединений, идентифицированных по данным ГХ-МС.

Таблица 3. Геохимические параметры состава УВ битуминозных компонентов пород верхней юры Восточно-Пайдугинской скважины

Геохимический параметр	2736.1 м, марьяновская свита	2775.4 м, наунакская свита	2786.95 м, наунакская свита
Генетические параметры			
П/Ф	2.4	2.4	2.6
Ni-P, нмоль/г	15	172	0
Перилен, нмоль/г	0	6	60
T26/T25	1.4	отс.	отс.
Te24/H30	0.05	0	0
H29/H30	0.63	0.71	0.51
H31/H (31+...35)	0.79	0.60	0.68
G/H31	0.03	0	0.05
Параметры термического преобразования			
Rc	0.53	0.51	0.49
H32 (S/R)	0.99	0.84	0.69
Симонеллит	0	0.55	0.25
TAS/MAS	0.74	0.00	0.19
Ts/Tm	0.42	0.27	0.07
H27β	0	0.03	0.04
Сквален	1.13	0.02	0.03
CPI	1.14	1.18	2.71

гопана C₃₁ — на возможное участие угольных включений в исследованных породах. Об участии высших растений в формировании состава ОВ пород наунакской свиты свидетельствуют высокие концентрации кадалена, ретена, нали-

чие симонеллита (рис. 3) и *n*-алканов C₂₅ и C₂₇ на глубине 2786.95 м.
С увеличением степени термической преобразованности ОВ отмечается возрастание расчетной отражательной способности витринита (*Rc*), соот-

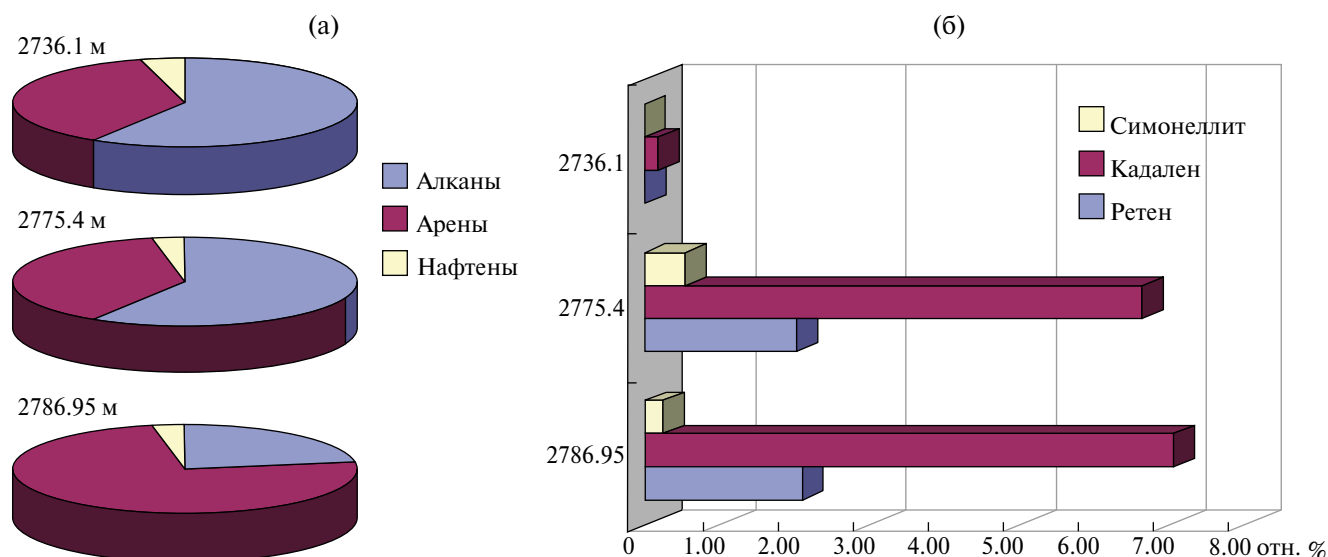


Рис. 1. Групповой состав углеводородов (а) и изменение содержания симонеллита, кадалена и ретена (б) в ОВ разреза верхней юры Восточно-Пайдугинской скважины.

ношение изомеров C_{27} трисноргопанов (Ts/Tm), отношение три- к моноароматическим стеранам (TAS/MAS), коэффициент нечетности (CPI) стремится к единице. В зрелом ОВ величина отношения S/R изомеров гопанов C_{32} – H32 (S/R) больше единицы, отсутствуют биологические (β) изомеры гопанов, нафтеноароматические трициклические структуры (симонеллит) и сквален. Значения всех этих отношений для битуминозных компонентов пород Верхней юры из скв. Восточно-Пайдугинская приведены в табл. 3.

Практически все параметры, за исключением сквалена, показывают большую преобразованность ОВ марьяновской свиты по сравнению с наунакской, что может быть следствием лучших каталитических свойств пород марьяновской свиты. В то же время низкие величины R_c , отвечающие стадии катагенеза PK_3/MK_1 , и состав гопанов (Ts/Tm и S/R) свидетельствуют о незрелом ОВ всего разреза верхней юры, а отсутствие симонеллита в марьяновской свите может быть обусловлено отсутствием соответствующих биопродуктов в бассейне седиментации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическое вещество по всему исследованному разрезу отлагалось в окислительных условиях согласно величине отношения пристана к фитану (П/Ф). Наличие перилена в осадках на-

унакской свиты свидетельствует о неглубоком бассейне, наличие никелевых порфиринов – об отсутствии в бассейне сероводородного заражения. Величина T26/T25 в ОВ марьяновской свиты соответствует озерным условиям осадконакопления, наличие невысоких концентраций гаммацерана (G/H31) в марьяновской свите и низах наунакской указывают на слабосоленые воды, а довольно высокое относительное содержание гопана C_{31} – на возможное участие угольных включений в исследованных породах. Об участии высших растений в формировании состава ОВ пород наунакской свиты свидетельствуют высокие концентрации кадалена, ретена, наличие симонеллита и n -алканов C_{25} и C_{27} .

Совокупность данных о составе ОВ пород верхней юры скважины Восточно-Пайдугинская свидетельствует о его низкой термической зрелости и малой перспективности нефтегазопроявлений этого участка разреза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулешов В.В. Томская область: трудный выбор своего пути. Новосибирск: ИЭОПП СО РАН. 2014. 260 с.
2. Исаев В.И., Осипова Е.Н., Лобова Г., Исаева О., Коржов Ю.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 10. С. 7.
3. Leszek Marynowski, Sawomir Kurkiewicz, Michał Rakociński, Bernd R.T. Simoneit. // Chemical Geology. 2011. V. 285. P. 144.
4. ZiHui Feng, Wei Fang, ZhenGuang Li, Xue Wang, QiuLi Huo, ChunYan Huang, JuHe Zhang, HuaSen Zeng. // Sci. China Earth Sci. 2011. V. 54. P. 1304.
5. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History. Cambridge. University Press. 2005. V. 1. 492 p.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge. University Press. 2007. V. 2. 1155 p.
7. Serebrennikova O.V., Filipova T.Yu., Krasnoyarova N.A. // Petroleum Chem. 2003. V. 43. No. 3. P. 163.
8. Chirkova D.Yu., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V. // Petroleum Chem. 2017. V. 57. No. 1. P. 54.
9. Saltymakova D., Krasnoyarova N., Serebrennikova O. // J. Petroleum Sci. Engng. 2017. V. 154. P. 91.
10. Lewan M.D. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2233.
11. Серебренникова О.В. // Новосибирск. Наука, 1988.
12. Didyk B.M. // Nature. 1978. V. 272. P. 216.
13. Rashid M.A. // Chem. Geol. 1979. V. 25. P. 109.
14. Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Nikolaeva T.L., Min R.S., Mozhelina T.K. // Petroleum Chem. 1999. V. 39. No. 1. P. 20.
15. Radke M. // Marine Petroleum Geology. 1988. V. 5. P. 224.
16. Standard analytic procedure requirements and reporting guide // Organic geochemistry. Statoil. 1988. 35 p.
17. Radke M. // In: Advances in Petroleum Geochemistry. New York. Academic Press. 1987. V. 2. P. 141.

Characterization of Sedimentation Conditions Based on Composition of Organic Matter Dispersed in Rock of an Exploration Well on the Right Bank of the Ob' River in Tomsk Oblast

N. A. Krasnoyarova*, O. V. Serebrennikova**, P. B. Kadychagov***

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

**e-mail: ovs49@yahoo.com

***e-mail: pkad@ipc.tsc.ru

The composition of biomarkers of the Upper Jurassic rocks of the Vostochno-Payduginskaya exploration well of the section of the Maryanovskaya and Naunaksk formations was investigated. The conditions of organic matter (OM) sedimentation were characterized based on data on the hydrocarbon composition, namely: the distribution of normal and isoprenoid alkanes, phenanthrenes, steranes, hopanes, alicyclic and aromatic hydrocarbons. It was found out that organic matter (OM) was deposited throughout the section under study under oxidizing conditions. The sediments of the Naunaksk formation were formed in a shallow basin uncontaminated with hydrogen sulfide, while the OM of the Maryanovsk formation was formed in lacustrine environment. The presence of low concentrations of gammacerane in the Maryanovsk formation and the lower parts of the Naunaksk formation indicates weakly saline waters of the sedimentation basin during this period. The participation of higher plants in the formation of the OM composition of the Naunaksk rocks is evidenced by the high concentrations of cadalene, retene, and the presence of simonellite and C₂₅ and C₂₇ *n*-alkanes.

Keywords: dispersed organic matter, sedimentation conditions, Upper Jurassic, Maryanovsk and Naunaksk formations, molecular composition, chemofossils, biomarkers