

УДК 552.578.2: 544(470.56)

Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по углеводородам-биомаркерам

М.В. ЗАХАРЧЕНКО, инженер I категории кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

М.М. ЛЮШИН, д.х.н., зав. лаб. кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

А.В. ОСИПОВ, к. г.-м.н., доцент кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 65). E-mail: m.zaxarchenko@inbox.ru

Произведена геохимическая оценка по углеводородам-биомаркерам образцов нефтей месторождений Оренбургской области Оренбургское, Копанское и Царичанское с использованием техники капиллярной газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Приведены результаты распределения в нефтях n-алканов, изопренов, стеранов и терпанов, а также их интерпретация.

Ключевые слова: нефти Оренбургской области, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, n-алканы, изопренаны, стераны, терпаны.

Введение

Нефть содержит многочисленные устойчивые к деградации биомаркерные молекулы, формирование которых происходит в процессе трансформации керогена в нефтяные углеводороды. Наиболее известными и распространенными биомаркерами нефти являются пристан и фитан, относящиеся по своей структуре к изопреноидам и образующиеся в результате деградации хлорофилла, а также имеющие бактериальное происхождение [1, 2]. Менее распространены в качестве биомаркеров стераны и тритерпаны. Стераны являются производными стеринов, входящих в состав высших растений и водорослей. Тритерпановые биомаркеры происходят от тритерпеноидов, обнаруженных в бактериях. Наиболее важными в геохимическом плане являются пентациклические гопаны [3]. Из других известных биомаркеров нефти отметим алкилированные нафталин, фенантрен и хризен, а также дибензотиофен и бензонафтотиофен [4].

В нефтегазописковой геохимии используется также метод термолитиз органического вещества [5].

В настоящее время в нефтях определено более 600 биомаркеров, широко используемых для решения различных геохимических проблем, таких как выявление состава органического вещества и степень его трансформа-

ции, биodeградация и миграция нефтей [6,7].

Внедряются способы диагностики, основанные на изучении геохимии микроэлементного состава нефтей [8]. Показана возможность использования данных по микроэлементному составу для стратиграфической корреляции нефтенасыщенных пластов [9].

Интерес к геохимическим параметрам нефтей Волго-Уральского региона проявляли ряд исследователей [10].

В статье приведены результаты геохимических исследований трех оренбургских нефтей с помощью углеводородных биомаркеров (n-алканы, изопренаны, стераны, терпаны).

Методы исследования

Газожидкостная хроматография

Анализ n-алканов и изопренанов в парафино-циклопарафиновых (ПЦП) фракциях нефтей проводили методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 25 м, диаметром 0,25 мм с привитой фазой HP-1. Газ-носитель – водород, детектор – пламенно-ионизационный. Хроматографический анализ осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 80 до 320 °С со скоростью подъема температуры 4 °/мин.

Хромато-масс-спектрометрия

Исследование высокомолекулярных углеводородов-биомаркеров (стеранов и терпанов) проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе Agilent 6890N/5975C.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование осуществлялось с использованием компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов m/z 217, 218 для стеранов и диастеранов, m/z 191, 177 для терпанов. Разделение углеводородов проводили на капиллярной колонке с силиконовой фазой HP-1 ms. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 70 до 290 °С со скоростью подъема температуры 4 °/мин. Газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ, температура в камере ионизации 250 °С. Запись спектров проводилась в режиме компьютерной реконструкции хроматограмм по характерным для различных групп УВ осколочным ионам.

Обсуждение результатов

В табл. 1 и на рис. 1–4 представлены данные по распределению n-алканов и изопренанов в нефтях, а в табл. 2 и на рис. 4 дана геохимическая характеристика нефтей по n-алканам и изопренанам. В табл. 3, 4 и на рис. 5, 6 представлена геохимическая характеристика нефтей по стеранам и терпанам.

Рассмотрим закономерности распределения углеводородов разного класса в нефтях.

N-алканы и изопренаны

Во всех изученных нефтях наблюдается мономодальное распределение n-алканов (табл. 1, рис. 1–3). Величина отношения генетического показателя пристан/фитан колеблется в пределах 0,67–0,83, что свидетельствует о том, что осадконакопление проходило в восстановительных условиях (табл. 2, рис. 4). Вместе с тем необходимо отметить, что распределение n-алканов и изопренанов в нефти Царичанского месторождения отличается от тако-

вого в нефтях Оренбургского и Копанского месторождений (табл. 1, 2, рис. 1–4).

Стераны

По распределению стеранов C₂₇–C₂₉ можно сделать следующие выводы (табл. 3, рис. 5):

- Изученные нефти морского генезиса.

- Коэффициенты зрелости K¹ и K² достигли равновесия.

- Нефти генерированы преимущественно в карбонатных отложениях. Величина отношения диа/регстеранов колеблется в пределах 0,12–0,25. Это отношение выше в нефти месторождения Копанское: 0,25 против 0,18 и 0,12 в нефтях Оренбургского и Царичанского месторождений, соответственно. Скорее всего при образовании нефти Копанского месторождения участвовали наряду с карбонатными и глинистые толщи.

- Нефти Копанского и Царичанского месторождений, залегающие соответственно в каменноугольных и девонских отложениях, по величине отношения регулярных стеранов C₂₈/C₂₉ по Грандхаму соответствуют девонскому возрасту. В свою очередь, по этому показателю нефть Оренбургского месторождения соответствует не пермскому возрасту, а более древнему – ордовикскому.

Для дополнительного подтверждения вышеуказанных выводов необходимо изучить закономерности распределения углеводородов-биомаркеров в рассеянном органическом веществе пород пермских, каменноугольных и ордовикских отложений.

Терпаны

По распределению терпанов можно сделать следующие выводы (табл. 4, рис. 6):

- Величина отношения адиантан/гопан колеблется в пределах 0,95–1,06, что соответствует нефтям, генерированным в карбонатных толщах.

Таблица 1

Распределение n-алканов и изопренанов ПЦП фракции нефтей Оренбургской области (по данным ГЖХ)

Число атомов «С» в n-алканах	Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м, нижняя пермь, артинский ярус (нефтяная оторочка)	Копанское, скв. 312, 3215–3237 м, средний каменноугольный, башкирский ярус, известняк	Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м, девон, верхнефранский ярус
10	10,2	12,9	7,3
11	8,9	11,0	6,7
12	7,5	8,2	5,8
13	7,2	8,3	5,7
14	6,6	6,7	5,5
15	6,1	5,9	5,2
16	5,8	5,3	5,2
17	5,3	5,1	4,9
18	4,9	3,9	4,8
19	4,6	3,7	4,6
20	4,3	3,3	4,9
21	3,9	3,0	4,6
22	3,4	2,7	4,0
23	2,9	2,4	3,3
24	2,5	2,2	3,3
25	2,1	2,0	2,7
26	2,0	1,8	2,8
27	1,6	1,6	2,1
28	1,3	1,5	2,1
29	1,1	1,3	1,7
30	1,0	1,1	1,3
31	1,0	1,0	1,4
32	0,7	0,8	1,0
33	0,6	0,7	0,8
34	0,4	0,5	0,8
35	0,2	0,4	0,4
36	0,2	0,3	0,3
37	0,2	0,2	0,3
38	0,1	0,1	0,2
39	0,1	0,1	0,2
40	0,0	0,1	0,1
41	0,0	0,0	0,1
42	0,0	0,0	0,0
43	0,0	0,0	0,0
44	0,0	0,0	0,0
Пристан	1,5	0,9	2,4
Фитан	1,8	1,1	3,6

Таблица 2

Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по n-алканам и изопренанам (по данным ГЖХ)

Объект исследования	Пристан/ фитан	Пристан/ n-C ₁₇	Фитан/ n-C ₁₈	(Пристан + фитан)/ (n-C ₁₇ + n-C ₁₈)	Σ(n-C ₁₃ -n-C ₂₀)/ Σ(n-C ₂₁ -n-C ₃₀)	Σ(n-C ₁₅ -n-C ₁₇)/ Σ(n-C ₂₅ -n-C ₂₇)	Σ(n-C ₂₇ -n-C ₂₉)/ Σ(n-C ₁₅ -n-C ₁₇)	Σ(n-C ₂₅ -n-C ₂₇)/ Σ(n-C ₁₃ -n-C ₁₅)
Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м, нижняя пермь, артинский ярус (нефтяная оторочка)	0,83	0,28	0,36	0,32	2,08	3,07	0,23	0,28
Копанское, скв. 312, 3215–3237 м, средний каменноугольный, башкирский ярус, известняк	0,82	0,17	0,09	0,22	2,15	3,04	0,26	0,26
Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м, девон, верхнефранский ярус	0,67	0,50	0,76	0,63	1,46	1,99	0,38	0,47

• Величина отношения Ts/Tm низкая, но эта величина в нефти Копанского месторождения (1,0) больше по сравнению с нефтями Оренбургского и Царичанского месторождений (0,50 и 0,19 соответственно). Аналогично относительное содержание трициклических терпанов (хейлантанов) (величина отношения три/пента) в нефти Копанского месторождения больше, чем в нефтях Оренбургского и Царичанского месторождений (1,09 против 0,57 и 0,60 соответственно). По-видимому, в образовании нефти Копанского месторождения определенную роль сыграла глинистая составляющая. Как уже указывалось выше, величина отношения диа/рег-стеранов в этой нефти также выше остальных.

Выводы

В результате исследования нефтей Оренбургской области с целью выявления геохимических характеристик с помощью углеводородов-биомаркеров (алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) было выявлено, что в изученных нефтях наблюдается мономодальное распределение n-алканов. Величина отношения генетического показателя пристан/фитан колеблет-

Таблица 3

Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по стеранам (по данным ХМС)

Объект исследования	Регулярные стераны			$K^1_{3\alpha}$	$K^2_{3\alpha}$	диа/рег
	C_{27}/C_{29}	C_{28}/C_{29}	$C_{27}:C_{28}:C_{29}$			
Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м, нижняя пермь, артинский ярус (нефтяная оторочка)	0,69	0,35	34:17:49	0,53	0,81	0,18
Копанское, скв. 312, 3215–3237 м, средний каменноугольный, башкирский ярус, известняк	0,80	0,42	36:19:45	0,51	0,80	0,25
Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м, девон, верхнефранский ярус	0,80	0,42	36:19:45	0,51	0,81	0,12

Таблица 4

Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по терпанам (по данным ХМС)

Объект исследования	Ts/Tm	$Ts/Ts + Tm$	Γ_{2g}/Γ_{30}	M_{3d}/Γ_{30}	нео Γ_{2g}/Γ_{29}	27:29:30:31	Три/пента
Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м, нижняя пермь, артинский ярус (нефтяная оторочка)	0,50	0,33	1,04	0,10	0,19	15:30:29:26	0,57
Копанское, скв. 312, 3215–3237 м, средний каменноугольный, башкирский ярус, известняк	1,04	0,51	0,95	0,14	0,45	22:26:27:25	1,09
Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м, девон, верхнефранский ярус	0,19	0,16	1,06	0,11	0,15	14:30:29:27	0,60

Рис. 1

Распределение n-алканов и изопренанов в нефти Копанского месторождения

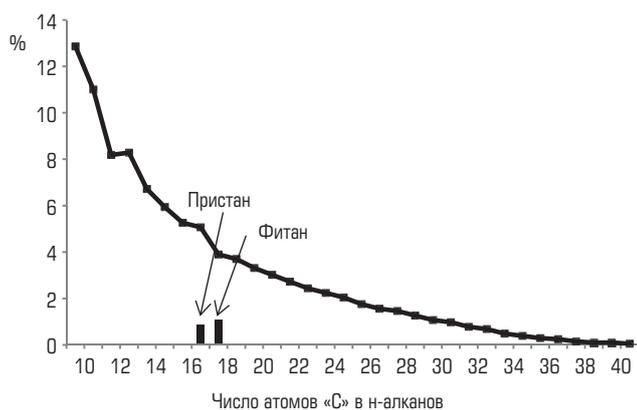
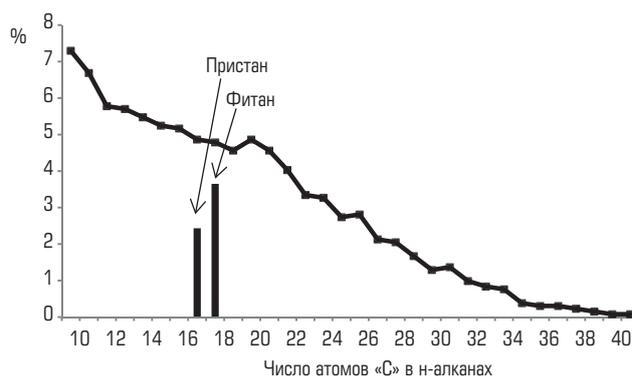


Рис. 2

Распределение n-алканов и изопренанов в нефти Царичанского месторождения



ся в пределах 0,67–0,83, что свидетельствует о том, что осадконакопление проходило в восстановительных условиях. Нефти Копанского и Царичанского месторождений, залегающие в каменноугольных и девонских отложениях, по величине отношения регулярных стеранов C_{28}/C_{29} по

Грандхаму соответствуют девонскому возрасту, а нефть Оренбургского месторождения соответствует не пермскому возрасту, а более древнему – ордовикскому.

Биомаркерные исследования проведены в лаборатории химии углеводородов нефти кафедры органи-

ческой химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина под руководством доктора геолого-минералогических и кандидата химических наук, профессора Г.Н. Гордадзе, которому авторы выражают искреннюю благодарность за проделанную работу.

Рис. 3

Распределение n-алканов и изопренанов в нефти Оренбургского месторождения

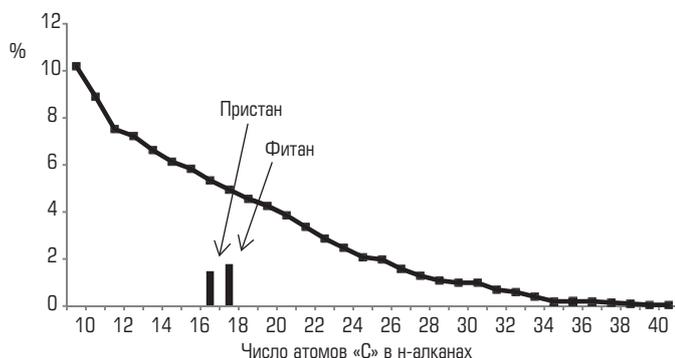


Рис. 4

Геохимическая характеристика нефтей месторождений Оренбургской области по n-алканам и изопренанам

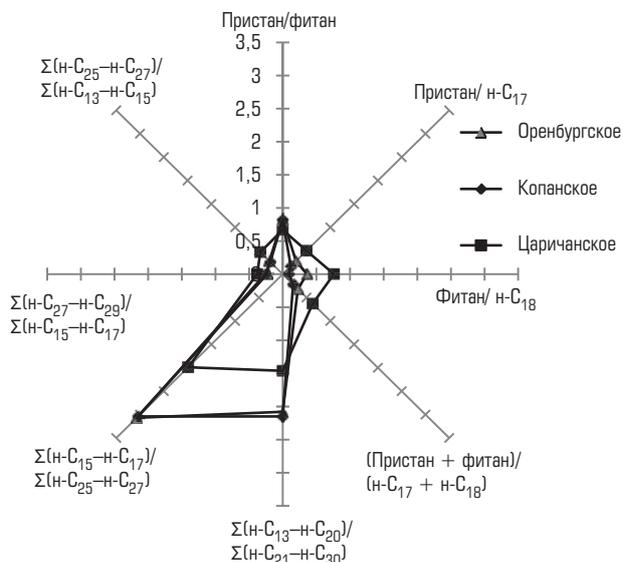


Рис. 5

Геохимическая характеристика нефтей месторождений Оренбургской области по стеранам

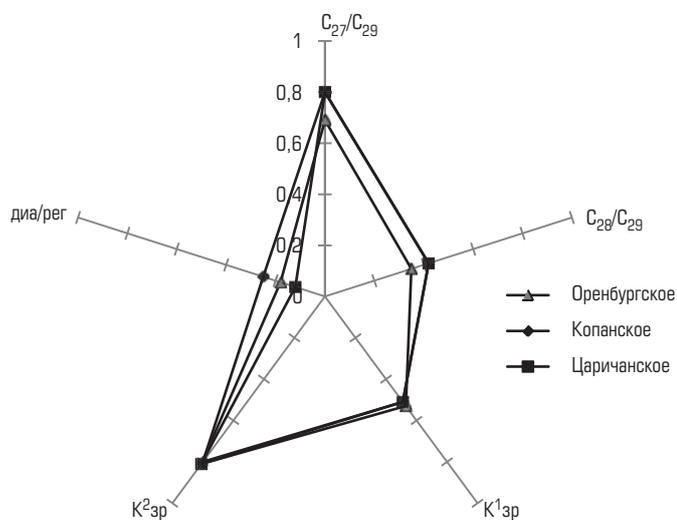
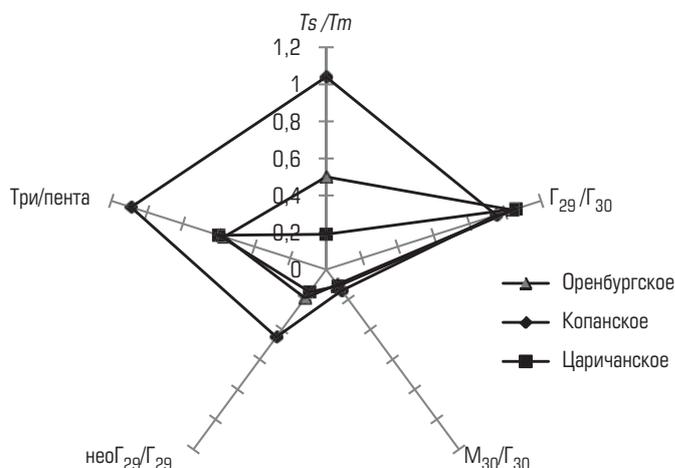


Рис. 6

Геохимическая характеристика нефтей месторождений Оренбургской области по терпанам



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- G. Eglinton, M. Calvin, Scientific American, 1967, 216, 32.
- J.K. Volkman, A.T. Revill, A.P. Murray, in: R.P. Eganhouse (ed), ACS Symposium Series 671, Molecular Markers in Environmental Geochemistry, American Chemical Society, Washington, DC 1997, chapter 8.
- D.W. Waples, T. Machihara, Biomarkers for Geologists – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology, AAPG Methods in Exploration, No. 9, The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK 1991.
- Glenn S. Frysiner, Richard B. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography. J. Sep. Sci. 200, v. 24, p.87–96.
- Гордадзе, Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии / Г.Н. Гордадзе. М.: ВИНТИ, 2002. 334 с.
- Петров Ал. А. Геохимическая типизация нефтей // Геохимия. 1994. № 5. С. 23–25.
- Peters K., Moldowan M. The Biomarker Guide // Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1993.
- Волкова Т.П. Особенности нефтегазообразования в условиях аномалий катагенетической зональности // Моделирование нефтегазообразования. – М.: Наука, 1992. С. 191–196.
- Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений. Вестник № 1(137)/2012. (Оренбург).
- Гордадзе, Г.Н. Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам) / Г.Н. Гордадзе, В.И. Тихомиров // Геохимия. 2005. № 11. С. 1208–1223.
- Ермолкин В.И., Керимов В.Ю. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Недра, 2012.
- Керимов В.Ю., Карнаухов С.М., Горбунов А.А. и др. Прогноз нефтегазоносности южной части Предуральяского прогиба по результатам моделирования генерационно-аккумуляционных углеводородных систем // Геология нефти и газа. 2013. № 6. С. 21–28.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OILS ORENBURG REGION OF HYDROCARBON BIOMARKERS

Zakharchenko M.V., engineer of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Lyushin M.M., Dr. Sc. (Chem.), Head of the Laboratory geochemical of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Osipov A.V., Cand. Sci. (ph.d.) assoc. prof. of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (65, korp.1, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia). E-mail: m.zaxarchenko@inbox.ru

ABSTRACT

Using the technique of capillary gas-liquid chromatography and chromatography-mass spectrometry the geochemical estimation of hydrocarbon biomarkers samples of three oil fields of the Orenburg region Orenburgskoe, Kopanskoe, Tsarichanskoye is produced. The results of the distribution in oils n-alkanes, isoprenanes, steranes and terpanes, as well as their interpretation are presented.

Keywords: oil Orenburg region, gas-liquid chromatography, chromatography-mass spectrometry, n-alkanes, isoprenanes, steranes.



**X Международный
биотехнологический форум-
выставка «Зеленая экономика.
Экологическая безопасность,
РосБиоТех-2016»**

01-03 ноября
2016



РОССИЙСКИЕ НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИОРИТЕТЫ РАЗВИТИЯ: ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ИННОВАЦИИ

X Международный биотехнологический форум-выставка – это специализированная площадка - в рамках которой проходят научно-технологические мероприятия изобретателей, разработчиков и производителей высокотехнологичной продукции, инвестиционных проектов в области науки, технологии и промышленности.

Салон-выставка проводится при поддержке государственных структур и ведомств, профессиональных союзов, общественных организаций.

Целями и задачами Форума-выставки является установление научного, научно-технического и делового партнерства, оказание содействия в сфере производства и продвижения на рынок наукоемкой продукции, коммерциализация разработок, выполненных государственными научными, образовательными организациями и реализуемых на предприятиях, вовлечения молодых ученых и специалистов в инновационную деятельность, интеграция отечественной науки в глобальные процессы научно-технологического развития, содействие реализации российских инновационных программ.

Целевая аудитория: представители федеральных и региональных государственных органов законодательной и исполнительной власти, учёные и практики, представители зарубежных организаций и компаний, научно-исследовательских институтов, общественных организаций, профильных предприятий, представители крупного, среднего, малого инновационного бизнеса, преподаватели и студенты высших и средних профессиональных учебных заведений. **Контакты:** mail: bvg00@mail.ru; lymaram@mail.ru
Internet: www.salonexpo.ru