

К ВОПРОСУ О МИГРАЦИОННЫХ БИТУМОИДАХ В ПОРОДАХ СЕМИЛУКСКОГО ГОРИЗОНТА ПЕРВОМАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕФТИ

С.Б. Остроухов¹, И.Н. Плотникова¹, Ф.Ф. Носова², Н.В. Пронин², И.Г. Газизов³, Т.П. Ахманова⁴

¹Академия наук Республики Татарстан, Казань, Россия

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

³Нефтегазодобывающее управление «Прикамнефть» ПАО Татнефть, Елабуга, Россия

⁴Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан, Казань, Россия

На основе изучения молекулярно-массового распределения n-алканов битумоидов семилукского горизонта было выявлено присутствие в них миграционных углеводородов, имеющих иной источник генерации. Результаты, полученные на основании молекулярно-массового распределения, хорошо согласуются с групповым составом битумоидов, а также с результатами газожиждкостной хроматографии (битумоиды и нефти) и пиролитических исследований. Высокая сходимость результатов, полученных различными методами, подтверждает целесообразность использования методики молекулярно-массового распределения для оценки миграционной составляющей в породах различных продуктивных горизонтов и в сланцевых толщах.

Доминирующим процессом в формировании исходного органического вещества семилукского горизонта была активная бактериальная обстановка среды, обусловленная аноксидными условиями с сероводородным заражением бассейна осадконакопления. Возникновение аноксидных обстановок с сероводородным заражением, скорее всего, было обусловлено периодической активизацией вулканической деятельности и иными эндогенными процессами, имеющими региональный характер и проходившими на значительной территории континентального склона древней платформы. Существование аноксидных обстановок в различных участках бассейна осадконакопления различалось по интенсивности, продолжительности и периодичности возникновения. Площадь их распространения в саргаевско-мендлюмское время имела более региональный характер. Затем, вследствие изменения интенсивности эндогенных процессов она сузилась. Продолжающееся периодическое возникновение аноксидных событий вдоль глубинных разломов обусловило формирование внутрiformационных прогибов Камско-Кинельской системы.

Ключевые слова: углеводороды, битумоиды, доманикиты, миграция, миграционные битумоиды, молекулярно-массовое распределение, ароматические каротиноиды, аноксидные условия осадкообразования, сланцы

DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.9>

Для цитирования: Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.В., Газизов И.Г., Ахманова Т.П. К вопросу о миграционных битумоидах в породах семилукского горизонта Первомайского месторождения нефти. *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 1. С. 52-58. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.9>

Высокоуглеродистые карбонатно-кремнистые породы саргаевского, семилукского и речичского горизонтов франского яруса верхнего девона являются объектом пристального внимания специалистов в связи с оценкой их перспективности на наличие продуктивных залежей, именуемых «сланцевой» нефтью. В комплексе поисковых работ большое место уделяется геохимическим исследованиям, позволяющим определить особенности органического вещества (ОВ), установить историю формирования нефтяных скоплений в породах-доманикитах, а также параметры необходимые для определения их ресурсов и тп.

Целью данной работы явилось изучение геохимических особенностей состава нефтей терригенного девона и битумоидов рассеянного ОВ пород семилукского горизонта, связанных с миграционными процессами их формирования. В качестве объектов исследований использовались представительные образцы битумоидов из интервала 1662,0-1685,0 м (Табл. 1) пород семилукского горизонта Первомайского месторождения.

На основании исследований, включающих изучение индивидуального и группового состава нефтей и битумоидов на молекулярном уровне, пиролитические исследования пород, а также изучение характера распределения состава

ОВ в разрезе семилукского горизонта был установлен ряд принципиальных условий их формирования. К ним в первую очередь необходимо отнести существование аноксидной обстановки в процессе осадконакопления в семилукское время. Исследования также позволили установить присутствие в породах семилукского горизонта двух типов битумоидов – сингенетических, генетически связанных с рассеянным органическим веществом пород, и миграционных, генетически с ним не связанных.

№ обр.	Месторождение	Скв.	Глубина, м
548	Первомайское	467д	1662,2
549	Первомайское	467д	1663,4
550	Первомайское	467д	1664,7
551	Первомайское	467д	1665,8
552	Первомайское	467д	1666,5
553	Первомайское	467д	1667,5
554	Первомайское	467д	1668,3
555	Первомайское	467д	1669,5
556	Первомайское	467д	1670,4
557	Первомайское	467д	1671,6
558	Первомайское	467д	1672,5
559	Первомайское	467д	1673,3
560	Первомайское	467д	1673,4
561	Первомайское	467д	1674,4
562	Первомайское	467д	1675,5
563	Первомайское	467д	1676,6
564	Первомайское	467д	1677,2
565	Первомайское	467д	1677,8
566	Первомайское	467д	1678,7
567	Первомайское	467д	1679,4
568	Первомайское	467д	1680,5
569	Первомайское	467д	1681,6
570	Первомайское	467д	1682,4
571	Первомайское	467д	1683,9
572	Первомайское	467д	1684,4

Табл. 1. Образцы для геохимических исследований

Методика исследований

Выполненные аналитические работы включали определение группового состава хлороформенного битумоида А и нефтей на основании общепринятых методик. Хроматографические исследования органических образцов проводились на приборе «Кристалл 2000М» методом капиллярной ГХ в режиме программирования температуры от 100°C до 300°C. Пиролитические исследования были проведены на приборе «НАWK».

Результаты исследований

Значения $S_{орг}$ доманикитов варьируют в очень широком интервале от 1,3 до 26,85 % (среднее – 9,35 %). При этом ряд образцов имеет высокие значения не только по отношению данной группы образцов, но и по данному месторождению.

Оценка хлороформенного битумоида. Содержание хлороформенного битумоида (ХБА) в составе доманикитов в исследуемом интервале варьирует от 0,24 до 5,5 % (среднее – 2,61 %). По своему элементному составу они практически однотипны с содержанием углерода от 70,9 % и до 83,72 % (среднее – 80,98 %), водорода – от 8,02 до 10,9 % (среднее – 9,38 %), азота – от 0,94 до 2,26 % (среднее – 1,62 %). Значения отношения Н/С ат. большинства образцов располагаются в узком диапазоне – от 1,5 до 1,68 (среднее – 1,62), за исключением одного образца с отношением 1,82.

В составе битумоидов преобладают смолисто-асфальтеновые компоненты с содержанием от 69,01 до 87,2 % (средне – 80,36 %). Практически все битумоиды являются смолистыми, за исключением четырех образцов в которых содержание асфальтенов незначительно их превышает. В составе смол превалируют компоненты спирто-бензольной фракции. Битумоидный коэффициент (БК) практически во всех образцах превышает 20, изменяется от 16,21 до 73,71, а его среднее значение по результатам исследования 25-ти образцов составило 31,75.

В групповом составе нефтей преобладают масла – от 58,18 до 67,54 % (средние значения – 61,28 % и 61,7 %, соответственно в нефтях Первомайского и Бондюжского месторождений), а в асфальто-смолистых компонентах – смолы, от 20,51 до 31,47 % (средние величины – 26,87 и 29,39 %, соответственно для нефтей Первомайского и Бондюжского месторождений).

Сопоставление значений ХБА, БК и $S_{орг}$ позволило выявить высокую степень корреляционной зависимости между ХБА и $S_{орг}$ (коэффициент корреляции 0,76), что, по сути, вполне закономерно – объем хлороформенного битумоида определяется количеством ОВ в породе. Однако между $S_{орг}$ и битумоидным коэффициентом корреляционная связь обратная и слабая (коэффициент корреляции – минус 0,38). Это может быть объяснено тем, что распределение в разрезе подвижных битумоидов зависит не только от количества ОВ в породе, но и отряда других факторов: фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) пород, а также наличие миграционных УВ в данных отложениях.

Обсуждение результатов

Оценка миграционного процесса, формирующего нефтяные и газовые залежи в недрах, представляет собой сложную задачу. На практике для её решения используется ряд методик, основанных как на вещественном составе

битумоидов, так и на особенностях их углеводородного состава. Но ни одна из них не приводит к полной оценке данного процесса. Сложность заключается в наличии одинакового набора углеводородов, как мигрирующих из других источников генерации, так и образующихся на месте, что усложняет установление их принадлежности к тому или иному процессу и источнику.

В данной работе используется один из методов, позволяющий получить наиболее полную оценку миграционного процесса. В его основе лежит процесс формирования и переформирования продуктивных отложений при участии газовой среды. На всём пути её движения в недрах из зоны генерации к дневной поверхности происходит массообменный процесс между ею и жидкими средами (ОВ) вмещающих породах. При этом наблюдается внедрение в состав сингенетичного вещества соединений, привнесённых газовой средой.

Для характеристики данного процесса был использован методический подход, основанный на оценке характера молекулярно массового распределения (ММР) соединений, имеющих гомологические ряды широкого состава к которым могут быть отнесены n-парафины, n-циклогексаны, n-алкилбензолы и т.п. Каждый из них имеет свой специфический характер, отражающий как генетические особенности рассеянного органического вещества и стадии его преобразования, так и миграционно-аккумуляционные условия формирования их в недрах.

В основу данного метода (С.Б. Остроухов) положена оценка характера ММР членов ряда с точки зрения возможности описания его с помощью математического уравнения. При этом рассматривается возможность описания характера распределения членов как всего гомологического ряда, так и отдельных его участков.

В процессе исследований ММР членов гомологического ряда углеводородов нефтяного ряда широкого состава была установлена их общая закономерность, описываемая следующим экспоненциальным уравнением:

$$N=Ae^{BC}, \quad (1)$$

где А и В – коэффициенты; С – число атомов углерода в молекуле; N – содержание гомологов в ряду (Остроухов, 2006; 2013).

При этом необходимо отметить, что данное распределение соединений возможно только при определённых условиях. Как показывают лабораторные исследования, термokatалитическое воздействие на ОВ пород и нефть в недрах не приводят к экспоненциальному характеру ММР углеводородов. Единственной причиной, приводящей к такому виду распределения соединений в ряду, является массообменный процесс между газовой и жидкой средами. При этом в недрах он реализуется при достаточном объеме газовой среды. В этих условиях соединения из жидкой фазы, находящиеся в ней, как правило, в неравновесном состоянии, переходят в газовую в упорядоченном виде, выраженном в экспоненциальном убывании всех последующих членов ряда. Данное распределение характерно для углеводородов газоконденсата, у которого ММР n-парафинов совпадает с кривой (эталонной), описываемой уравнением 1. Следовательно, частичное или полное совпадение кривой ММР соединений с эталонными значениями, указывает на присутствие в составе флюида углеводородов конденсатной природы. При этом полное

совпадение значений флюида и эталонных указывает на конденсатный его характер, а частичное – на содержание в нём доли конденсатной (миграционной) составляющей.

Всё это было положено в основу программы SynOil, нацеленной на установление характера однородности исследуемого объекта. С её помощью возможно идентифицировать в составе нефти или битумоидов ОВ наличие легких миграционных УВ и оценивать их на количественном уровне. На практике это позволяет дифференцировать нефти и ОВ пород по количеству содержащихся в них миграционных УВ (конденсатной составляющей), что открывает широкие возможности по решению конкретных практических задач, как на стадии геологоразведочных работ, так и в процессе контроля выработки запасов нефти. Дифференциация нефтей по количеству в их составе миграционных УВ позволит также устанавливать этапность формирования залежи, определять блоковое строение залежей, оценивать проводящую способность различных участков разломов и зон трещиноватости, их активность (или пассивность) и наличие современной миграции УВ, поступающих в разрабатываемую залежь. Мониторинг характера ММР в нефтях позволит оценивать эффективность МУН и ГРП – определять вовлечение в разработку ранее не задействованных участков пласта.

Анализ нефтей в пределах поисково-разведочной площади или месторождения может быть использован для определения близости конкретной скважины к разлому, для оценки доли латеральной или вертикальной миграции нефти, а также для идентификации процесса восполнения залежей и локализации участков наиболее активного проявления этих процессов. Благодаря данному методу в углеводородной смеси могут быть выделены и разграничены углеводороды разной генетической природы, конкретизированы условия генерации или этапности формирования нефтяных месторождений (Остроухов и др., 2006; 2013).

Таким образом, используемый методический подход при рассмотрении данного месторождения позволил значительно расширить представление о нём. В частности, дифференциация битумоидов ОВ сланцевых толщ позволяет выделить плотные, практически непроницаемые прослои пород (в них доля миграционных УВ будет отсутствовать, либо будет минимальной), а также участки разреза с повышенной микротрещиноватостью (максимум миграционных УВ).

Оценка миграционной составляющей. Для выявления миграционных УВ в составе битумоидов ОВ сланцев была использована методика ММР n-парафинов, доминирующих в их составах над остальными соединениями нефтяного ряда. Как показали исследования, их ММР по всем исследованным образцам битумоидов имеет ряд определённых закономерностей, связанных с условиями их образования. Характерным для них является начало гомологических рядов n-парафинов с состава C_{14} . Начиная с него и до C_{16} в ряду наблюдается интенсивное увеличение содержания последующего члена ряда над предыдущим. Данный факт обычно связан с потерей части образца в низкомолекулярной области при подготовке образца и не является информативным.

Другая общая закономерность в ММР связана с равномерно убывающим характером n-парафинов в интервале C_{18} - C_{36} с увеличением их молекулярного веса.

Всё это хорошо отражено на рисунке 1, где приведено распределение n-парафинов по 9-ти наиболее представительным образцам битумоидов. Кроме этого, в каждом гомологическом ряду присутствуют свои специфические особенности, что позволило сгруппировать образцы по следующим признакам:

- характер ММР, описываемый экспоненциальным уравнением;
- наличие в ряду концентрационного максимума, приходящегося на соединения состава C_{16} и C_{18} ;
- доминирование соединения состава C_{26} над сопредельными;
- отсутствие каких-либо закономерностей в распределении на фоне равномерного убывания членов ряда.

Все эти особенности, как уже указывалось выше, связаны как с составом исходного органического вещества, так и с условиями его преобразования. В первую очередь необходимо отметить высокое содержание n-парафинов состава C_{16} и C_{18} , что, несомненно, указывает на наличие в исходном биоорганическом веществе жирных кислот аналогичного состава. При этом условия их преобразования способствовали наряду с образованием соединений другого состава сохранить и исходный C_{16} и C_{18} .

В молекулярно-массовом распределении гомологического ряда n-парафинов состава C_{14} - C_{36} наблюдаются две зоны разной генетической природы. Первую зону представляют соединения состава C_{14} - C_{18} . Вторая зона является наиболее представительной по составу от C_{18} до C_{30} и выше. Наиболее подробно они были исследованы на примере 9-ти образцов.

Максимальное содержание n-парафинов состава C_{16} и C_{18} выявлено в образцах №№ 549, 564, 567, где соединения C_{16} доминируют над соединениями C_{18} . Далее в образцах 565 и 566 содержание C_{16} и C_{18} уменьшается, но превышение C_{16} над C_{18} сохраняется. В образце 550 содержание C_{16} и C_{18} примерно равно, превышения C_{16} нет, а в образцах 554 и 568 в интервале C_{14} - C_{20} бимодальное распределение уже отсутствует вследствие низкого содержания C_{16} и C_{18} .

Таким образом, по наличию концентрационного максимума в ряду, приходящегося на соединения состава C_{16} и C_{18} , исследованные образцы расположились в следующем порядке: 549 – 564 – 567 – 565 – 566 – 550 – 572 – 554 – 568 (ряд 1).

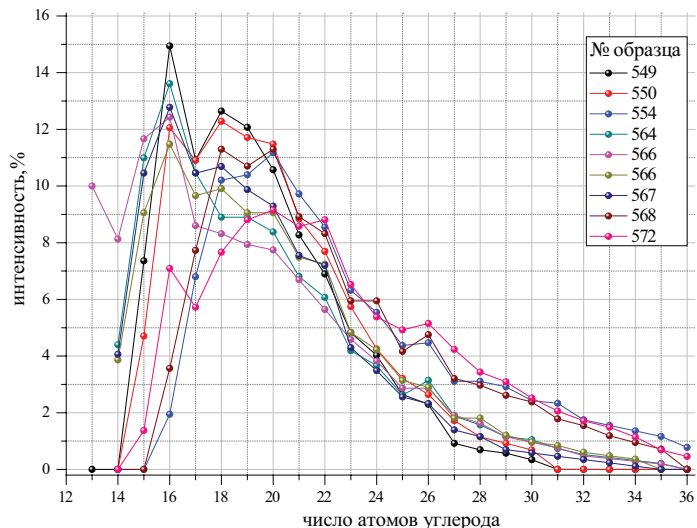


Рис. 1. ММР n-парафинов в составе экстрактов пород

В данном ряду наиболее резко отличаются друг от друга его крайние члены – образцы №№ 549 и 568. Различие в ММР n-парафинов указывает на наличие миграционного процесса, на привнос в породы семилукского горизонта УВ, которые генетически не связаны с сингенетичным ОВ данных пород, а также на наличие смешения миграционных и сингенетичных УВ в различных участках разреза изучаемых отложений. Для подтверждения данного предположения были использованы результаты определения группового состава битумоидов и данные газожидкостной хроматографии (ГЖХ) битумоидов и нефтей, а также пиролитические исследования пород семилукского горизонта.

Во-первых, предположение наличия миграционных УВ явилось основанием для сравнения битумоидов пород и нефтей Первомайского месторождения, которое было проведено с использованием звездных диаграмм по наиболее информативным коэффициентам: П/Ф (1), П/С17 (2), Ф/С18 (3), С27/С17 (4), $\Sigma(C27-C31)/\Sigma(C15-C19)$ (5), $2nC29/C28+C30$ (6), СР1 (7), НЧ/Ч (8), (П+Ф)/(С17+С18) (9).

На рисунке 2а приведены звездные диаграммы двух нефтей Первомайского месторождения. На рисунке 2б приведено сравнение средних значений нефтей и битумоидов, которое в целом отражает различие в распределении средних значений коэффициентов для нефтей и битумоидов. Однако, если сравнивать каждый образец или группу образцов в отдельности, то картина выглядит иначе. На рисунке 2в показано, что битумоид образца 549 практически идентичен нефтям. А битумоид образца 568 (Рис. 2г) резко отличается от него. Остальные образцы занимают промежуточное положение, и в ряду 1 наблюдается постепенное расхождение в диаграммах битумоидов и нефтей.

Таким образом, по данным ГЖХ в высокоуглеродистых породах семилукского горизонта присутствует, как минимум, два типа УВ – сингенетичное ОВ и миграционные битумоиды (легкая нефть?), которые весьма близки нефтям тиманского горизонта.

Разделение битумоидов по методике ММР и данным ГЖХ хорошо согласуется с результатами определения их

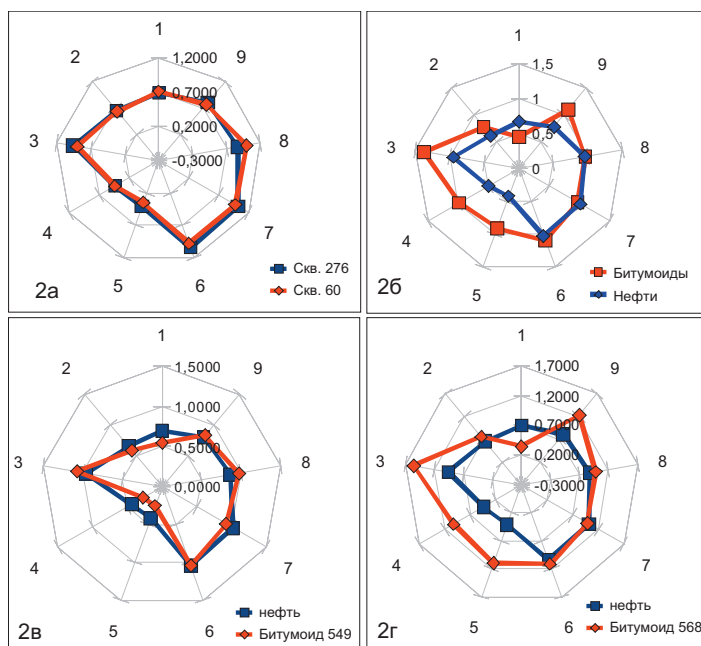


Рис. 2. Звездные диаграммы коэффициентов битумоидов и нефтей (пояснения – в тексте)

группового состава. Если по всем 25-ти исследованным образцам среднее значение содержания масляной фракции составляет 19,6 %, то для образцов, содержащих миграционные УВ, оно равно 22,16 %, а в образцах, где миграционная составляющая почти отсутствует – 12,73 %. В образце 549 доля масляной фракции достигла 31,13 %, а в образце 568 – в два раза меньше, всего лишь 15,2 %.

Различие битумоидов по наличию в них миграционной составляющей подтверждается также данными пиролитических исследований. Сравнение образцов по наличию в них миграционных углеводородов может быть осуществлено через коэффициент m , суть которого заключается в приведении объема легких миграционных УВ (удаленных при экстракции) к начальному значению ТОС образца:

$$m = ((S_0^* + S_1^*) - (S_0^{**} + S_1^{**})) / \text{ТОС}, \quad (2)$$

где S_0^* и S_0^{**} – значение S_0 , соответственно, до и после экстракции, S_1^* и S_1^{**} – значение S_1 , соответственно, до и после экстракции.

Этот коэффициент позволяет оценить количество в образце легких УВ (которые легко удаляются при экстракции образца) независимо от содержания в породе общего органического углерода (поскольку с ростом ТОС значение S_1 будет закономерно увеличиваться). Это подтверждается зависимостью ТОС- m , приведенной на рисунке 3. Наибольшие значения коэффициента m не соответствуют образцам с высоким содержанием органического вещества, поскольку отражают миграционный характер легких УВ. Максимальные значения m отмечены в битумоидах образцов №№ 564 и 567, где по данным ММР присутствуют миграционные УВ. Минимальное значение коэффициента m отмечено для образца 568, где миграционных УВ согласно ММР практически нет.

Таким образом, дифференциация образцов по наличию миграционной составляющей в битумоидах, выявленная по данным ММР, подтверждается результатами ГЖХ и пиролитиза. Это доказывает возможность использования методики анализа ММР гомологических рядов для выделения генетических групп УВ как в битумоидах, так и в нефтях для изучения особенностей формирования залежей нефти. Необходимо отметить, что установленный факт наличия миграционных УВ в породах семилукского горизонта подтверждает ранее высказанные предположения о масштабах миграции УВ в пределах Первомайского месторождения (Емельянов и др., 2014; Остроухов и др., 2014).

Также в составе битумоидов ОВ семилукского горизонта выделяется группа образцов, имеющих повышенное содержание соединений состава C_{26} . По аналогии с

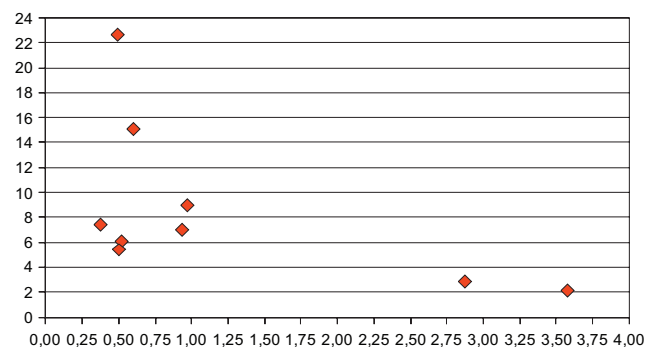


Рис. 3. Зависимость коэффициента m от ТОС (ось X – коэффициент m , ось Y – значения ТОС)

соединениями C_{16} и C_{18} можно предположить наличие высокого содержания в составе исходного РОВ жирной кислоты аналогичного состава.

Кроме *n*-парафинов гомологическими рядами в нефтях ОВ пород обладают и циклические соединения до состава C_{30} и более с алкильными цепями регулярного строения. В отличие от *n*-парафинов они имеют иной процесс образования, поскольку наличие насыщенного или ароматического кольца в их составе возможно только при реализации серий стадийных процессов в недрах. При этом предполагается наличие как для *n*-парафинов, так и алкилмоноциклических соединений единого нефтематеринского вещества, способного дать в процессе своего преобразования широкий гомологический набор углеводородов. Сравнительный анализ ММР данных соединений между собой позволяет охарактеризовать все процессы в недрах, связанные с их образованием.

На рисунке 4 в качестве примера представлены ММР моноциклогексанов (ЦГ) и моноалкилбензолов (АБ) с алкильной цепью регулярного строения. Оно имеет также равномерно убывающий характер с увеличением молекулярного веса. Но, в отличие от *n*-парафинов, ММР имеет более сглаженный характер. Особенностью данных распределений является высокое содержание в ряду членов состава C_{21} и C_{23} . Отсутствие данных закономерностей в составе *n*-парафинов является подтверждением их реликтового характера. Так предшественником АБ состава C_{21} является природный кортизалин (Остроухов и др., 2009), присутствующий в составе водорослей. Данные ароматические соединения используются для корреляции между ОВ-ОВ и ОВ-нефть. В данном случае они хорошо представлены в образцах 548, 549, 550, 554. В остальных образцах они не просматриваются или находятся в виде следов.

Наибольший интерес из ароматической группы соединений представляют гомологический ряд АБ состава C_{10} - C_{40} с тетразамещённым бензольным кольцом, из которых три заместителя являются метилами, а один – алкильной цепью изопреноидного строения. Данные соединения хорошо идентифицируются в составе образца при масс-фрагментировании по m/z 134 иону (Рис. 5) (Остроухов и др., 1982). Эти соединения имеют реликтовый характер, связанные с природными биологическими веществами (изоэриентенами) состава C_{40} , содержащиеся в фотосинтетических зелёных сернистых бактериях (Chlorobiaceae), обитающие в жёсткой анаэробной среде. Эти соединения в отложениях Татарстана впервые были описаны в работах (Остроухов и др., 2015).

Соотношение суммы низкомолекулярных соединений к исходному C_{40} позволяет оценить миграционный характер данных соединений. В исходном ОВ содержание C_{40} всегда выше низкомолекулярных продуктов, что указывает на его сингенетичный характер. В процессе миграции низкомолекулярные соединения наиболее подвижные, что сказывается на значительном увеличении их в составе нефти или ОВ пород. В образцах с высоким содержанием миграционных УВ молекулярное соединение C_{40} не отмечается, или его содержание находится на фоновом уровне.

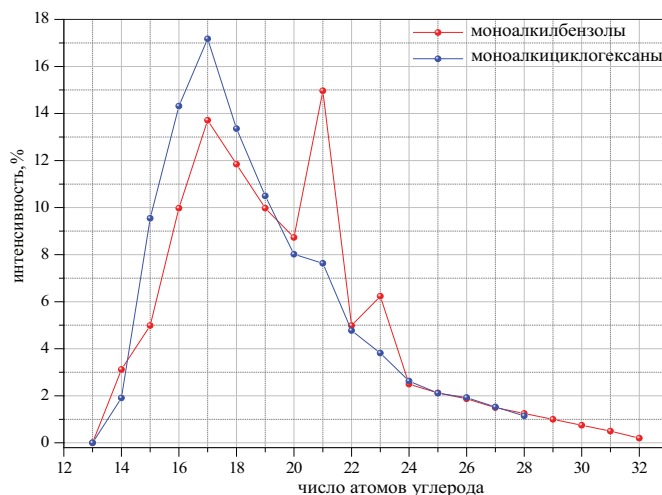


Рис. 4. ММР циклогексанов и алкилбензолов в составе образцов.

В данной работе для районирования исследуемых образцов применены новые критерии с использованием треугольной диаграммы (Рис. 6) в координатах парафин (C_{18}) – фитан (C_{18}) – каротиноид (C_{18}). Данный набор критериев вызван особенностью исследуемых образцов, связанной с условиями образования исходного биологического вещества. При этом хроматографические пики, их характеризующие, выходят при анализе в близком температурном интервале, не затронутого при

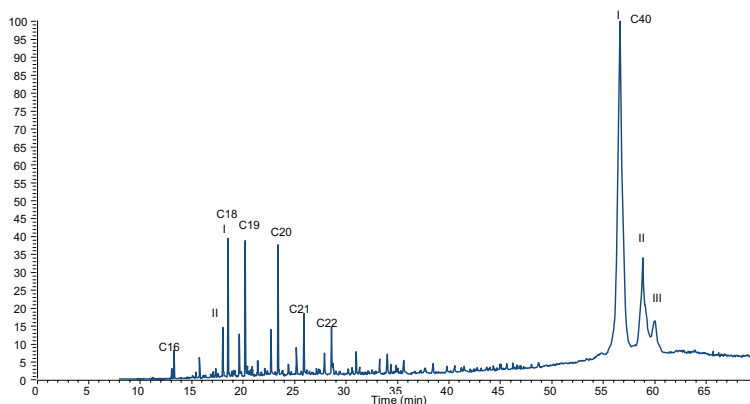


Рис. 5. Масс-фрагментограмма по иону m/z 134 I-isorenieratane, II-renieratane, III-renierarigrigane, C_{16} – число атомов углерода

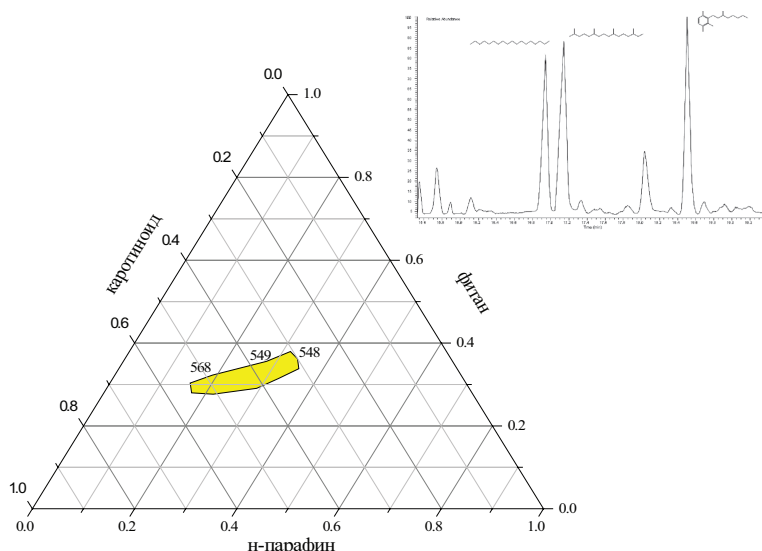


Рис. 6. Распределение образцов на треугольной диаграмме в координатах «*n*-парафин-фитан-каротиноид» соединений состава C_{18}

пробоподготовке образца. Это даёт основание получить достоверную информацию. Парафин C_{18} характеризует содержание n-парафинов в составе образца, фитан – долю изопреноидных насыщенных соединений, связанных с синезелёными водорослями, каротиноид C_{18} характеризует долю ароматических каротиноидов, образованных в процессе бактериальной активности в водной толще. Положение образца на данной диаграмме характеризует влияние того или иного процесса на состав исходного органического вещества и несёт генетическую характеристику условий формирования доманикитов.

Как следует из данной диаграммы (Рис. 6), доминированием в образовании сингенетичного ОВ была бактериальная активность. При данных условиях в водной среде образовывались в основном соединения с изопреноидной цепью как линейного строения, так и в составе моноароматических соединений. Количественное содержание n-парафинов в составе экстрактов пород позволило отнести их к типу А2 по классификации Ал.А. Петрова.

Один из битумоидов (образец № 548) особо выделяется из общей массы за счёт высокой термодинамической преобразованности соединений, указывающей на их миграционный характер и иной источник их образования. В других образцах наличие миграционных соединений, не связанных генетически с семилукским горизонтом, также наблюдается, но в меньших количествах. В образцах №№ 554 и 568 следы миграции практически отсутствуют.

Выводы

1. Данная работа показала высокую эффективность использования закономерностей ММР углеводов широкого состава в комплексе геохимических исследований сложных природных объектов.

2. Использование методики молекулярно-массового распределения n-алканов позволило дифференцировать битумоиды ОВ семилукского горизонта по наличию в них миграционной составляющей (УВ, генетически не связанные с ОВ семилукского горизонта). В породах семилукского горизонта было установлено в составе сингенетичных битумоидов присутствие миграционных соединений, имеющих иной источник генерации.

3. Результаты, полученные на основании ММР, хорошо согласуются с групповым составом битумоидов, с результатами ГЖХ (битумоиды и нефти) и пиролитических исследований. Высокая сходимости результатов, полученных различными методами, подтверждает целесообразность использования методики молекулярно-массового распределения для оценки миграционной составляющей в породах различных продуктивных горизонтов и в сланцевых толщах.

4. В битумоидах семилукского горизонта Первомайского месторождения идентифицированы соединения ароматической группы состава C_{10} - C_{40} с тетразамещённым бензольным кольцом, из которых три заместителя являются метилами, а один – алкильной цепью изопреноидного строения. Эти соединения имеют реликтовый характер и связаны с природными биологическими веществами (изоэриентами) состава C_{40} , связанных с фотосинтетическими зелёными серными бактериями (Chlorobiaceae), обитающими в жёсткой анаэробной среде палеобассейна.

5. Доминирующим процессом в формировании состава ОВ семилукского горизонта была бактериальная

активность, обусловленная особенностью геологической обстановки – присутствием в палеобассейне осадконакопления значительных по площади и времени наличия бескислородных зон с сероводородным заражением. При данных условиях в водной среде образовывались в основном соединения с изопреноидной цепью как линейного строения, так и в составе ароматических углеводов.

6. В придонной зоне палеобассейна семилукского времени широко были развиты бескислородные зоны (аноксидные обстановки), в которых наблюдался активный рост бактериальной биологической массы с последующим формированием участков разреза, наиболее обогащенных органическим веществом.

7. Возникновение аноксидных обстановок с сероводородным заражением, скорее всего, было обусловлено периодической активизацией вулканической деятельности или иными эндогенными процессами, способствовало обогащению им придонной зоны, имело региональный характер и происходило на значительной территории континентального склона.

8. Существование аноксидных обстановок в различных участках бассейна осадконакопления различалось по интенсивности, продолжительности и периодичности возникновения. Площадь их распространения в саргаевско-мендымское время имела более региональный характер. Затем, вследствие изменения интенсивности эндогенных процессов она сузилась. Продолжающееся периодическое возникновение аноксидных событий вдоль глубинных разломов обусловило формирование внутрiformационных прогибов Камско-Кинельской системы.

Литература

Остроухов С.Б. Алкилтолуолы состава C_{12} - C_{30} в комплексе геохимических исследований флюидов Северного Каспия. *Вопросы геологии и обустройства месторождений нефти и газа: Сборник статей Филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ВолгоградНИПИморнефть»*. Волгоград. 2013. Вып. 72. С. 131-142.

Остроухов С.Б., Крыжановский Д.И., Остроухова А.С. Програмный комплекс по оценке фазово-генетической характеристики пластового флюида. *Вестник ВолгГАСУ: Техн. науки*. 2006. № 6(20). С. 198-203.

Остроухов С.Б. К вопросу происхождения n-алкилбензола состава C_{21} в нефтях. *Химия нефти и газа: Мат. 7-й Межд. конф.* Томск. 2009. С. 189-190.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью. *Нефтехимия*. 1982. Т. 22. № 6. С. 723-728.

Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.В. К вопросу о геохимических критериях изучения фациальных условий формирования сланцевых отложений. *Георесурсы*. 2015. № 3(62). Т.1. С. 42-47.

Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Пронин Н.В., Носова Ф.Ф., Салахидина Г.Т. Геохимические критерии определения палеофациальных обстановок формирования доманикитов. *Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов: Мат. Межд. научно-практ. конф.* Казань: ИХЛАС. 2015. С. 242-245.

Емельянов В.В., Газизов И.Г., Салихов А.Д., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.Е. Перспективы прироста запасов нефти на месторождениях НГДУ «Прикамнефть» за счет возвратных горизонтов в косвинско-радаевских отложениях. *Нефтяное хозяйство*. 2014. № 10. С. 64-68.

Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Салахидина Г.Т., Пронин Н.В. Особенности состава и строения нефтей Первомайского и Ромашкинского месторождения нефти. *Химия и технология топлив и масел*. 2014. № 6. С. 70-75.

Сведения об авторах

Сергей Борисович Остроухов – канд. хим. наук, научный сотрудник, Академия наук Республики Татарстан
Россия, 420111, Казань, ул. Баумана, 20

Ирина Николаевна Плотникова – доктор геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, Академия наук Республики Татарстан Россия, 420111, Казань, ул. Баумана, 20
e-mail: irena-2005@rambler.ru

Фидания Фоатовна Носова – заведующий лабораторией, кафедре геологии нефти и газа имени акад. А.А.Трофимука, Казанский федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 4/5

Никита Владимирович Пронин – старший преподаватель, кафедре геологии нефти и газа имени акад. А.А.Трофимука, Казанский федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 4/5

Илгам Гарифзянович Газизов – канд. тех. наук, главный геолог, Нефтегазодобывающее управление «Прикамнефть» ПАО Татнефть
Россия, 423603, Елабуга, Нефтяников пр., 32

Татьяна Петровна Ахманова – начальник отдела геологии углеводородного сырья, Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан
Россия, 420055, Казань, ул. Павлухина, 75

Статья поступила в редакцию 11.10.2016;
Принята к публикации 09.02.2017;
Опубликована 30.03.2017

Migrational Bitumen in the Rocks of Semilukskian Horizon of the Pervomaisky Oil Field

S.B. Ostroukhov¹, I.N. Plotnikova¹, F.F. Nosova², N.V. Pronin², I.G. Gazizov³, T.P. Ahmanova⁴

¹Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia

²Kazan Federal University, Kazan, Russia

³Oil and Gas Production Department «Prikamneft» PJSC Tatneft, Kazan, Russia

⁴Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia

Abstract. Based on the study of the molecular mass distribution in n-alkanes of bitumen of the Semilukskian horizon, the presence of migrational hydrocarbons was revealed in them with a different generation source. The results obtained on the basis of the molecular mass distribution are in good agreement with the group composition of bitumen, as well as with the results of gaseous liquid chromatography (bitumen and oil) and pyrolytic studies. The high convergence of the results obtained by different methods confirms the expediency of using the molecular mass distribution method for estimating the migration component in rocks of different productive horizons and in shale strata. The dominant process in the formation of initial organic matter of the Semilukskian horizon was the active bacterial environment, caused by anoxic conditions with hydrogen sulfide contamination of the sedimentation basin. The occurrence of anoxic environments with hydrogen sulphide contamination was most likely due to the periodic activation of volcanic activity and other endogenous processes that were regional in nature and took place on a significant area of the continental slope of the ancient platform. The existence of anoxic environments in different parts of the sedimentation basin varied in intensity, duration, and periodicity of occurrence. The area of their distribution in the Sargaevskian-Mendymyskian time was more regional in nature. Then, due to changes in the intensity of endogenous processes, it narrowed. The continued periodic occurrence of anoxic events along deep faults led to the formation of intra-formation deflections of the Kama-Kinel system.

Keywords: hydrocarbons, bitumoids, domanicites, migration, migratory bitumoids, molecular mass distribution, aromatic carotenoids, anoxic conditions of sedimentation, shale rocks

References

- Emel'yanov V.V., Gazizov I.G., Salikhov A.D., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Pronin N.E. The prospects for increasing of oil reserves in territory of the Prikamneft due to the discovery of new deposits in Kosvinsko-Radaevskikh strata. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry*. 2014. No. 10. Pp. 64-68. (In Russ.)
- Ostroukhov S.B. Alkyltoluol composition C_{12} - C_{30} in the complex of geochemical studies of fluids of the Northern Caspian. *Voprosy geologii i obustroystva mestorozhdenii nefii i gaza: Sbornik statei Filiala OOO «LUKOIL-Inzhiniring» «VolgogradNIPImorneft'»*. Volgograd. 2013. V. 72. Pp. 131-142. (In Russ.)
- Ostroukhov S.B., Kryzhanovskii D.I., Ostroukhova A.S. The program complex for evaluation of the phase-genetic characteristics of reservoir fluid. *Vestnik VolgGASU: Tekhn.nauki*. No. 6(20). 2006. Pp. 198-203. (In Russ.)
- Ostroukhov S.B. On the origin of n-alkylbenzene of the composition of C_{21} in oils. *Khimiya nefii i gaza: Mat. 7-i Mezhd. konf.* [Chemistry of oil and gas: Proc. 7th Int. Conf.]. Tomsk. 2009. Pp. 189-190. (In Russ.)
- Ostroukhov S.B., Aref'ev O.A., Makushina V.M., Zabrodina M.N.,

Petrov A.I.A. Monocyclic aromatic hydrocarbons with an isoprenoid chain. *Neftekhimiya = Petrochemistry*. 1982. V. 22. No. 6. Pp. 723-728. (In Russ.)

Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Pronin N.V. Geochemical Criteria for Facies Conditions in the Formation of Shale Deposits. *Georesursy = Georesources*. 2015. No. 3(62). Vol. 1. Pp. 42-47. (In Russ.)

Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Pronin N.V., Nosova F.F., Salakhidinova G.T. Geochemical criteria for the determination of paleofacial environments of domanic formation. *Osobennosti razvedki i razrabotki mestorozhdenii netraditsionnykh uglevodorodov: Mat. Mezhd. nauchno-prakt. konf.* Kazan: Ikhlas Publ. 2015. Pp. 242-245. (In Russ.)

Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Salakhidinova G.T., Pronin N.V. Peculiarities of the composition and structure of the oils of Pervomaisky and Romashkinskoye oil fields. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel = Chemistry and technology of fuels and oils*. 2014. No. 6. Pp. 70-75. (In Russ.)

For citation: Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Pronin N.V., Gazizov I.G., Ahmanova T.P. Migrational Bitumen in the Rocks of Semilukskian Horizon of the Pervomaisky Oil Field. *Georesursy = Georesources*. 2017. V. 19. No. 1. Pp. 52-58. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.9>

About the Authors

Sergey B. Ostroukhov – PhD in Chemistry, Researcher, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan
Russia, 420111, Kazan, Bauman St., 20

Irina N. Plotnikova – DSc in Geology and Mineralogy, Leading Researcher, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan
Russia, 420111, Kazan, Bauman St., 20
e-mail: irena-2005@rambler.ru

Fidaniya F. Nosova – Head of Laboratory, Department of Oil and Gas Geology, Kazan Federal University
Russia, 420008, Kazan, Kremlevskaya St., 4/5

Nikita V. Pronin – Senior lecturer, Department of Oil and Gas Geology, Kazan Federal University
Russia, 420008, Kazan, Kremlevskaya St., 4/5

Ilgam G. Gazizov – PhD in Engineering Science, Chief Geologist, Oil and Gas Production Department «Prikamneft» PJSC Tatneft
Russia, 423603, Yelabuga, Neftyanikov Ave, 32

Tatiana P. Ahmanova – Head of the Department of Geology of Hydrocarbons, Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Tatarstan
Russia, 420055, Kazan, Pavlyukhin St., 75

Manuscript received 11 October 2016; Accepted 9 February 2017;
Published 30 March 2017