

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ФАЦИАЛЬНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ
ИСХОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

© 2003 г. В. А. Чахмахчев*, Т. Л. Виноградова**

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина
119991 Москва, Ленинский просп., 65

**Институт проблем нефти и газа РАН
119991 Москва, ул. Губкина, 3

Поступила в редакцию 06.03.2002 г.

В практике нефтегазопоисковой геологии и геохимии большое внимание уделяется разработкам методов прогноза нефтегазоносности недр. В частности, научная основа геохимических методов раздельной оценки нефте- или газоносности складывается из исчерпывающих знаний влияния фациально-генетических типов рассеянного органического вещества (РОВ) и эволюционных стадий его катагенетических преобразований на процессы формирования углеводородных (УВ) систем, как по их фазовым состояниям, так и по составу фаз. В настоящей работе рассматривается один из геохимических аспектов данной проблемы, связанный с влиянием лиофаций и природой исходной биоорганической массы в осадках на образование УВ систем разных составов и свойств.

Тип исходной биомассы, как известно, предопределяет не только УВ-потенциал РОВ, но и реальные возможности генерации преимущественно жидких или газообразных УВ. Практически доказано, что преобладающая газогенерация имеет место при преобразовании рассеянного и концентрированного ОВ континентального преимущественно гумусового типа. С морским сапропелевым типом РОВ обычно связывается генерация в основном жидких УВ нефтяного ряда. Правильная оценка фациально-генетического типа исходного РОВ особенно важна на региональных стадиях освоения нефтегазоносных бассейнов (НГБ), в которых первыми скважинами вскрываются слабо изученные литолого-стратиграфические интервалы разреза отложений.

Углеводороды нефтяного ряда являются важным источником информации при геохимических исследованиях, направленных на решение многих проблем нефтегазопоисковой геологии. В литературе за последние годы появилось немалое число публикаций, в которых обсуждались особенности состава УВ-биомаркеров ОВ пород, нефлей, а также показателей, в разной мере характеризую-

щих геохимические условия формирования УВ систем разных типов. В целом УВ-биомаркеры оказались главными и важнейшими показателями лиофаций, фациально-генетических типов исходного ОВ и условий его эволюционных преобразований. Особое место среди этих УВ занимают алканы, моно- и полициклические арены, высокомолекулярные цикланы (стераны и тритерпаны), а также гетероатомные ароматические сернистые и азотистые соединения и т.д.

В настоящей работе авторы не ставили своей целью описание химических структур стереоизомеров и процессов образования указанных выше соединений из отдельных биомолекул животного и растительного мира. Все эти вопросы детально и глубоко освещены в основополагающих работах [1–4].

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫХ ОБСТАНОВОК
ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И ДИАГЕНЕЗА

Среди главных природных факторов, влияющих на специфику распределения ряда соединений в ОВ и нафтидах, являются: литология нефтематеринских или вмещающих толщ, соленость бассейнов и окислительно-восстановительные обстановки диагенеза осадков. Наиболее важным признаком образования нефти в карбонатных отложениях является отсутствие в ней так называемых перегруппированных или диастеранов (13β , 17α , $20S$ и $20R$). С другой стороны, в нефтях, образованных в терригенных породах, присутствуют в основном регулярные стераны C_{27} , C_{28} и C_{29} . Исследователи объясняют эту закономерность наличием в терригенных породах природных катализаторов, способствующих образованию диастеранов. Органоминеральные комплексы, связанные с карбонатными фациями, также характеризуются повышенными содержаниями в ОВ и нефтях серы, бензотиофенов, дibenзотиофенов,

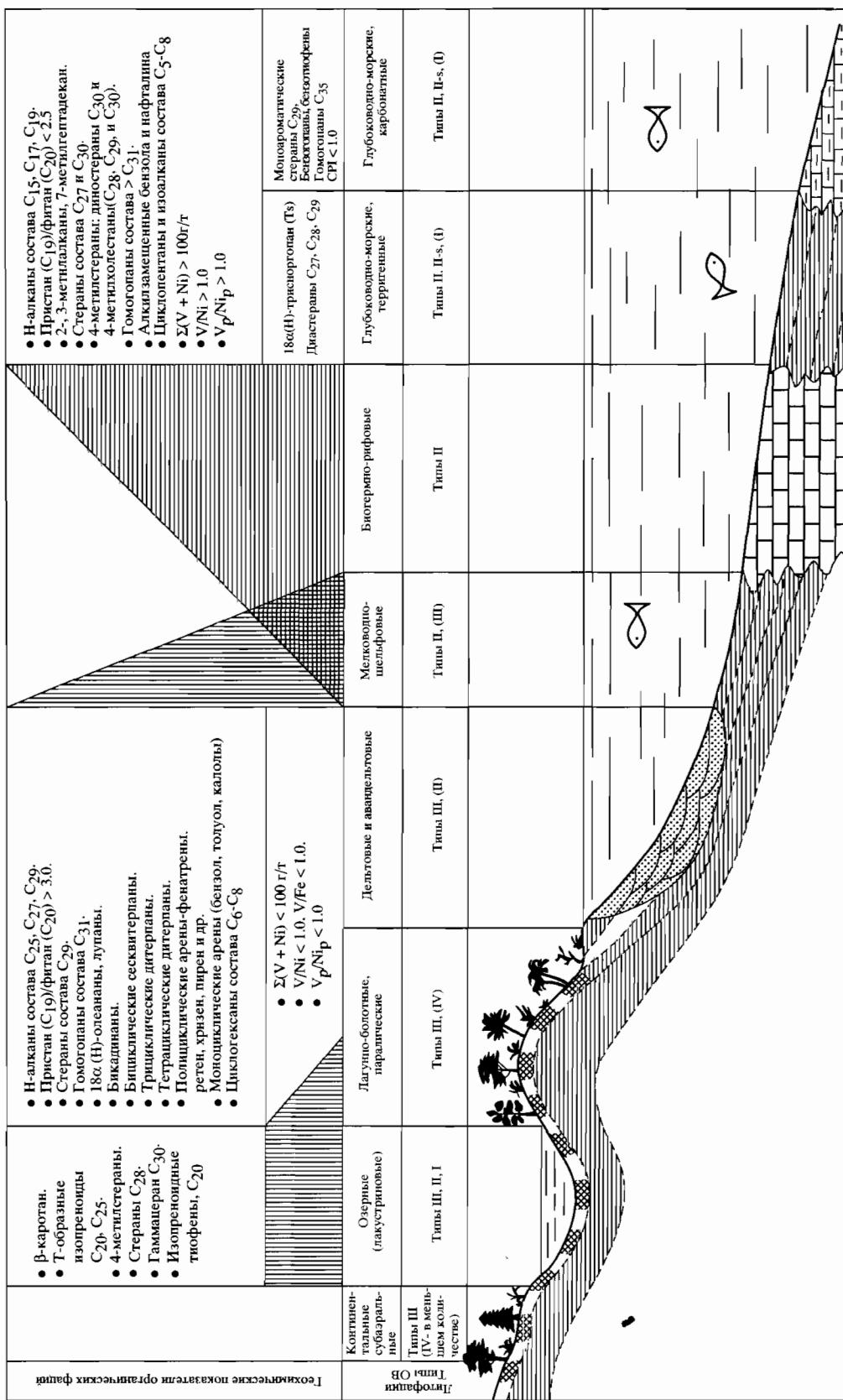


Рис. 1. Схема генетических связей геохимических показателей с различными типами органических фаций.

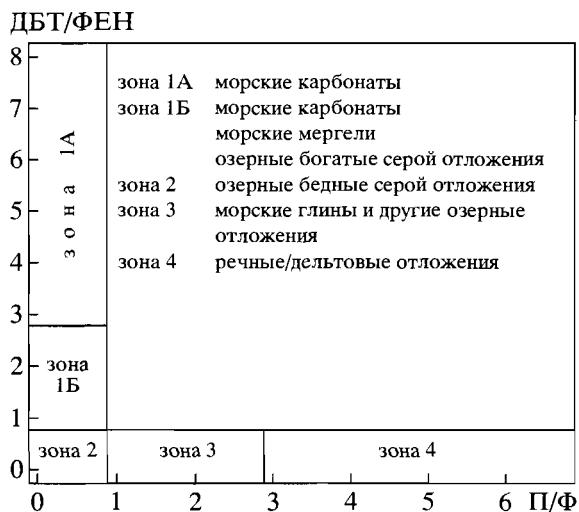


Рис. 2. График зависимости соотношений дibenзотиофен/фенантрен (ДБТ/Фен) и пристан/фитан (П/Ф) как показатель литофацальной и окислительно-восстановительной обстановок накопления ОВ [5].

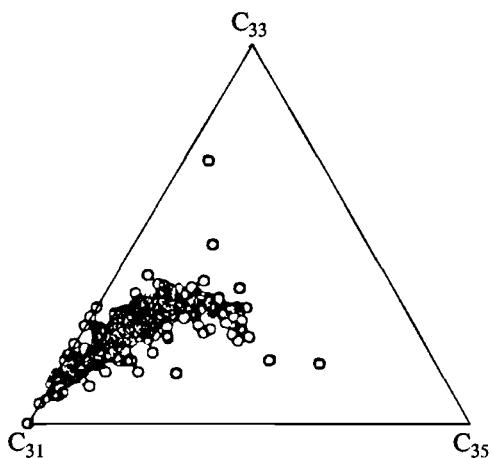


Рис. 3. Треугольная диаграмма распределения гомогопанов (C_{31} - C_{35}) по данным изучения образцов почв и проб нефтей Северного моря [7].

моноароматических стеранов C_{29} , бензогопанов, гомогопанов C_{35} , адантана C_{29} по сравнению с гопаном C_{30} и т.д. Карбонатное осадконакопление чаще всего сопровождается восстановительными и сильно восстановительными обстановками диагенеза, что приводит к снижению значений отношения пристан C_{19} /фитан C_{20} (от 1.0 до 0.4) и преобладанию в нафтидах α -алканов с четным числом атомов углерода в молекуле (СРІ меньше 1.0).

Органические вещества и нафтиды сверхсоленных мелководных бассейнов озерных и лагунных фаций характеризуются также набором специфических УВ-биомаркеров. К их числу относятся

изопреноидные алканы Т-образного строения состава C_{20} и C_{25} , синтезируемые особым родом бактерий, называемых галофилами.

В ОВ и нафтидах отложений гиперсоленных бассейнов повышены концентрации гаммацерана, β -каротана, стеранов C_{28} , бензогопанов C_{32} - C_{35} и изопреноидных тиофенов C_{20} (рис. 1). С другой стороны, в осадках мелководных опресненных бассейнов образуется серия ботриококканов-изопреноидов со специфическим скелетом состава C_{30} - C_{34} .

В последнее десятилетие появились работы [5-7], в которых рассмотрены критерии, позволяющие проводить более точную оценку палеогеографических и литофацальных обстановок формирования состава ОВ и нафтидов. В частности, в работе [5] для реконструкций условий осадконакопления и диагенетических процессов предложено использовать график:

$$\text{Дibenзотиофен (ДБТ)/фенантрен (Фен)} = f(\text{пристан (П)}/\text{фитан (Ф)})$$

Высокие значения ДБТ/Ф (1-8) при низких показателях П/Ф (<1.0) характерны для морского карбонатонакопления и восстановительных обстановок диагенеза. Низкие значения первого соотношения (<1.0) при относительно повышенных величинах второго (1-6) типичны для морских и континентальных терригенных фаций (рис. 2).

Карбонатным фациям восстановительных обстановок отвечают также повышенные содержания сернистых ароматических соединений – бензотиофенов, моно-, ди- и триметилдibenзотиофенов. Хорошим показателем указанных фаций и обстановок являются высокие значения соотношения 4-метилдibenзотиофена и фенантрена [6].

В работе [7] указывается на жесткую связь карбонатных фаций с повышенными содержаниями гомогопанов составов C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} и C_{35} . Для оценки литофаций и обстановок диагенеза осадков авторами предложена треугольная диаграмма (рис. 3) и формула индекса нечетности гомогопанов:

$$\frac{[C_{31} + (6C_{33}) + C_{35}]}{(4C_{32}) + (4C_{34})}.$$

На треугольной диаграмме точки, расположенные ближе к углу C_{35} гопанов, отражают существенно восстановительные, бескислородные условия образования нафтидов в морских, реже гиперсоленных замкнутых бассейнах (рис. 3). Точки, расположенные дальше от угла C_{31} , имеют более высокие значения индекса нечетности гомогопанов. Обычно величина индекса нечетности гомогопанов для морских карбонатных фаций со слабовосстановительными условиями диагенеза составляет 1.0. Для восстановительных и резко

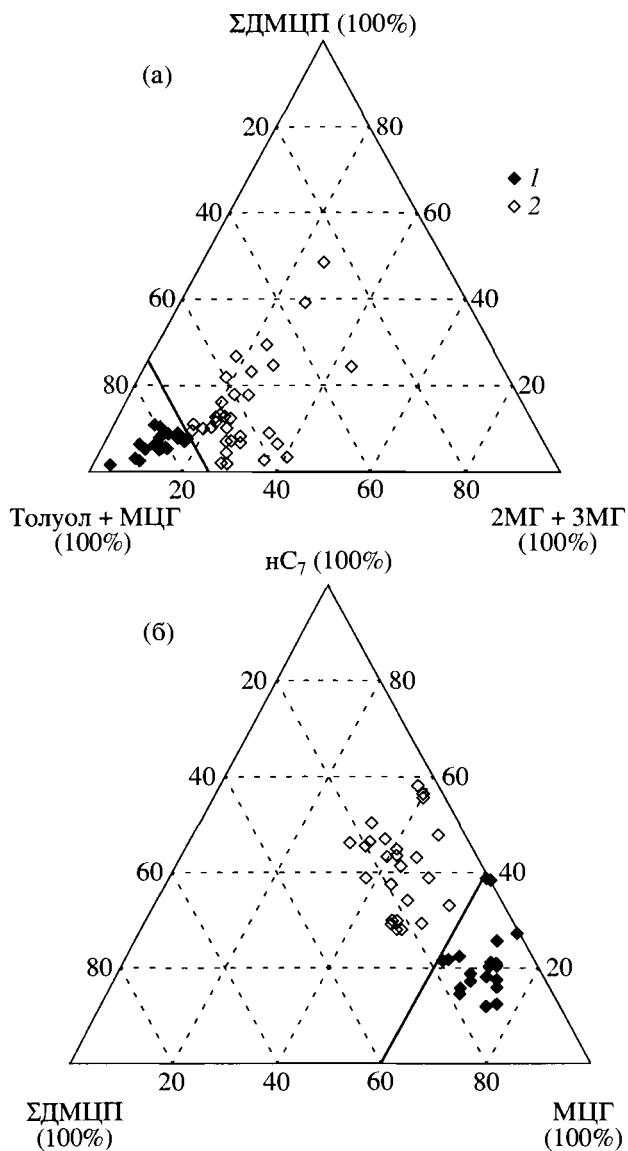


Рис. 4. Треугольные диаграммы, отражающие влияние фациально-генетических типов исходного ОВ на распределение в нем легких УВ [14].
а – по методу [13], б – по методу [12];
1 ◆ – континентальный тип ОВ пород (свита Ap),
2 ▲ – морской тип ОВ пород (свита Спекк).

восстановительных условий значения индекса повышаются от 1.1 до 2.0.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Молекулярная структура живых организмов – предшественников нафтидов является главным предопределяющим фактором генетического многообразия нефти и газоконденсатов с характерным распределением УВ и неуглеводородных со-

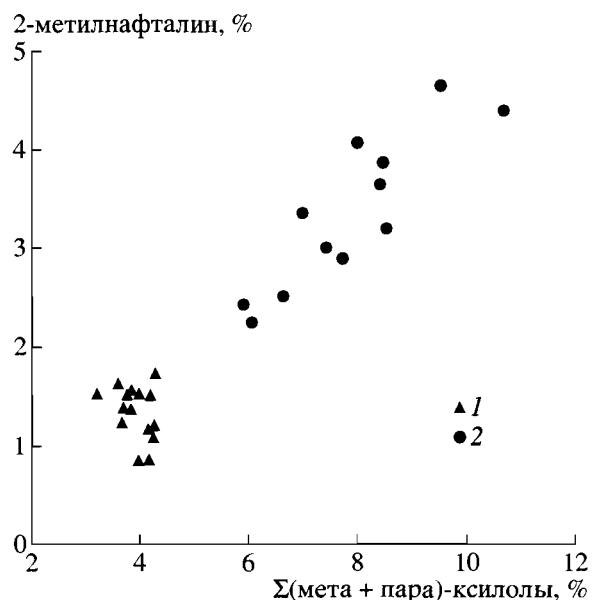


Рис. 5. График соотношения содержания ароматических УВ в ОВ пород как отражение типов органических фаций [14, 15].

1 ▲ – морской тип ОВ (свиты Спекк и Фэрсунд),
2 ● – континентальный тип ОВ (свиты Ап и Брайан).

единений. Основные различия объясняются разным вкладом в состав исходной биомассы как морской автохтонной фито-зоопланктонной (сапропелевой), так и континентальной аллохтонной (растительно-гумусовой) природы.

На рис. 1 представлена схема генетических связей геохимических показателей с различными типами органического вещества в осадках, характеризующих широкий спектр условий их накопления.

Обычно морское фито-зоопланктоногенное ОВ II, II-S, реже I типов дает начало нефтям со следующими особенностями распределения в них углеводородов. Среди парафиновых УВ чаще всего преобладают *n*-алканы состава C_{10} – C_{20} , а среди них – C_{15} , C_{17} и C_{19} . В ряде случаев доминируют *n*-алканы с четными числами атомов С в молекуле (C_{20} , C_{22} , C_{24}). В нефтях морских лиофаций характерны повышенные концентрации изопреноидов, а среди них – фитана. В группе высокомолекулярных цикланов отмечено повышенное содержание стеранов состава C_{27} – C_{30} , особенно изомеров C_{27} и C_{30} (4-метил-, 24-этил- и 24-пропилхолестаны), образующихся из динофлагеллатов. Среди тритерпанов присутствуют гомогопаны состава C_{31} – C_{35} . В ряду низкокипящих нафтенов преобладают изомеры циклопентановых углеводородов [8]. Нефти данного типа отличаются невысоким содержанием аренов, в которых преобладают алкилзамещенные изомеры бензола, реже бициклические УВ [2].

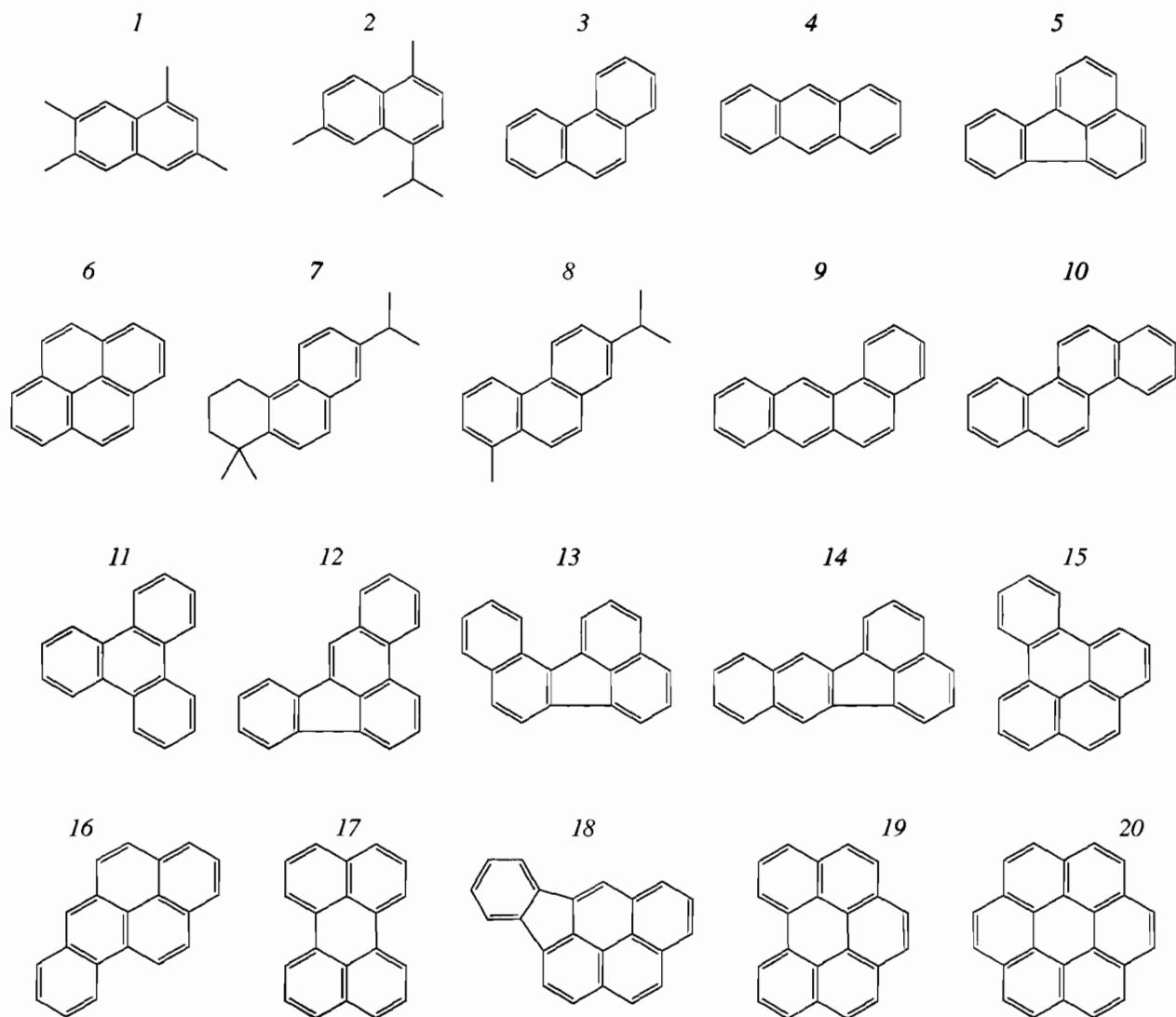


Рис. 6. Полициклические ароматические углеводороды разного генезиса – производные высшей растительности и продуктов ее сгорания при палеопожарах [10].

Ароматические углеводороды – продукты сгорания: 5 – флуорантен; 6 – пирен; 12 – бензо(b)-флуорантен; 13 – бензо(j)-флуорантен; 14 – бензо(k)-флуорантен; 15 – бензо(c)-пирен; 16 – бензо(a)-пирен; 18 – индено(cd)-пирен; 19 – бензо(ghi)-перилен; 20 – коронен.

Ароматические углеводороды – производные высшей растительности:

1 – 1,3,6,7-тетраметилнафтилин; 2 – кадален; 3 – фенантрен; 4 – антрацен; 7 – симонеллит; 8 – ретен; 9 – бензо(a)антрацен; 10 – хризен; 11 – трифенилен.

Нефти, генерируемые континентальным растительно-гумусовым ОВ (III–IV типы), отличаются также своеобразием в распределении УВ-биомаркеров (рис. 1). В них чаще всего преобладают *n*-алканы состава $>C_{20}$, среди которых выделяются C_{25} , C_{27} и C_{29} . В количественном плане изопреноиды и цикланы имеют подчиненное значение. В ряду полициклических нафтенов доминируют тритерпаны (бициклические сесквитерпаны, трициклические дитерпаны, тетрациклические дитерпаны, гопаны состава C_{31}). В то же время в неф-

тях растительного происхождения находится ряд характерных лишь для этого исходного ОВ биомаркеров. К ним относятся такие тритерпаны, как $18\alpha(\text{H})$ -олеанан, бикадинаны, лупан, а также бициклические дитерпеноиды (кауран, абистан, пимаран и др.). Стераны по содержанию значительно уступают гопанам. Однако в нефтях данного типа доминирует стеран C_{29} по сравнению с углеводородами C_{27} и C_{28} . В группе легких monocyclicических нафтенов превалируют изомеры циклогексана по сравнению с циклопентанами.

Арены представлены в основном полициклическими соединениями типа нафталинов, пирена, кадалена, ретена, фенантрена, хризена и перилена [9–11].

Биота озерных (лакустриновых) фаций несет черты сходства с ОВ как морского, так и континентального типов. Среди характерных соединений данного типа фаций следует указать на присутствие в нефтях β -каротана, 4-метилстеранов, стеранов C_{28} , изопреноидов C_{20} , C_{25} , сквалана и ликопана. Нафтиды ОВ пород морских фаций по сравнению с континентальными содержат систематически больше ванадия и ванадилпорфиринов, чем никеля и никелевых порфиринов (рис. 1).

Последние годы ознаменовались повышенным интересом исследователей к легкокипящим углеводородам как индикаторам фациально-генетических типов исходного органического вещества – источникам генерации нафтидов. Анализ материалов публикаций [8, 12–15] по распределению легких УВ в ОВ пород и нефтях показал, что морской сапропелевый тип ОВ способствует генерации УВ систем, обогащенных n -алканами, изоалканами и циклопентанами. Растительно-гумусовый тип ОВ континентальных фаций является источником повышенных содержаний в нафтидах изомеров циклогексановых УВ, аренов (бензол, толуол, изомеры ксилолов) и насыщенных УВ с четвертичным атомом углерода в молекулах.

В работах [14] и [15] изучались легкие УВ, извлеченные из ОВ пород свит Ар и Спекк средней и верхней юры норвежского сектора Северного моря. Как можно видеть из рис. 4, свита Ар, обогащенная растительно-гумусовым ОВ, выделяется на треугольных диаграммах относительно повышенными содержаниями метилциклогексана (МЦГ) и толуола. С другой стороны, морское сапропелевое ОВ свиты Спекк отличается доминантными количествами n -гептана (n - C_7), диметилцикlopентанов (ДМЦП) и 3-, 2-метилгексанов. Аналогично указанным выше распределениям легких УВ характеризуются и нефти в свитах Ар и Спекк, отражающим специфику литофаций и типов ОВ материнских толщ.

По этим же свитам авторы в работах [14, 15] используют два показателя по ароматическим УВ – 2-метилфенантрен и Σ (мета + пара)-ксилолы как критерии, определяющие органические фации. Как можно видеть (рис. 5), растительно-гумусовый тип ОВ характеризуется повышенными содержаниями этих углеводородов.

Более глубокое изучение полициклических ароматических УВ как показателей континентального III типа ОВ позволило выделить две группы соединений – реликтов высших растений и продуктов их горения, т.е. палеолесных пожаров [16]. На рис. 6 приведены структуры указанных полициклических аренов, большое количество кото-

рых существенно расширило спектр геохимических показателей органических фаций.

Отдельные исследователи [9, 11] оценивают повышенные содержания нафталина и его алкильпроизводных как показатель гумусово-растительного типа ОВ, в котором эти соединения могут в 10 и более раз превосходить количество фенантренов.

Указанная выше специфика концентрационного распределения углеводородных и гетероатомных соединений в ОВ и нафтидах является надежной основой геохимической или генетической типизации нефтьей. С ее помощью путем геохимической корреляции составов в системах “ОВ–нефть” и “нефть–нефть” в настоящее время решается ряд задач на разных этапах и стадиях геологоразведочного процесса. В частности, такого рода сопоставительный анализ используется при выявлении нефтегазопродуцирующих толщ, продуктивных пластов, раздельном прогнозе нефтегазоносности недр, а также при разработке месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А.А. Геохимическая типизация нефтьей // Геохимия. 1996. № 6. С. 876–891.
2. Чахмакчев В.А. Углеводороды – геохимические показатели нефте- и газоносности недр // Геохимия. 1989. № 8. С. 1108–1119.
3. Peters K., Moldowan J. The biomarker guide. Interpreting Molecular Fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey, 1993. 363 p.
4. Waples D.W., Machihara T.S. Biomarkers for geologists – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. 1992, AAPG, Tulsa, Oklahoma, USA, 74101.
5. Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristine to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 17. P. 3581–3598.
6. Chakhmakhchev A., Suzuki N. Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia // Org. Geochem. 1995. V. 23. № 4. P. 289–299.
7. Bishop A.N., Farrimond P. A new method of comparing extended hopane distributions // Org. Geochem. 1995. V. 23. № 10. P. 987–990.
8. Mango F. The origin of light hydrocarbons in petroleum: ring preference in the closure of carbocyclic rings // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 895–901.
9. Budzinski H., Garrigues Ch., Connan J et al. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 10. P. 2043–2056.
10. Jiang C., Alexander R., Kagi R., Murray A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to palaeoclimate // Org. Geochem. 1998. V. 29. № 5–7. P. 1721–1735.

11. Radke M., Garrigues P., Willsch H. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in oil from the Handil field, Indonesia // Org. Geochem. 1990. V. 5. № 1. P. 17–34.
12. Jinxing D. Identification and distinction of various alkane gases // Science in China. 1992. V. 35. P. 1246–1257.
13. Ten Haven H.L. Application and limitations of Mando's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies // Org. Geochem. 1996. V. 24. № 10–11. P. 957–976.
14. Odden W., Patience R.L., van Grass G. Application of light hydrocarbons (C_4 – C_{13}) to oil/source rock correlations: a study of the light hydrocarbon compositions of source rocks and test fluids from off shore Mid-Norway // Org. Geochem. 1998. V. 28. № 12. P. 823–848.
15. Odden W., Barth T. A study of the composition of light hydrocarbons (C_5 – C_{13}) from pyrolysis of source rock samples // Org. Geochem. 2000. V. 31. № 2–3. P. 211–219.