

# ГЕОХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЕРСКО-КАСПИЙСКОГО ПРОГИБА

Н.Ш. Яндарбиев<sup>1</sup>, Е.В. Козлова<sup>2</sup>, Н.П. Фадеева<sup>1</sup>, О.В. Крылов<sup>1</sup>, Ю.В. Наумчев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

В пределах Терско-Каспийского нефтегазоносного бассейна Восточного Предкавказья нефтяные залежи встречаются в широком стратиграфическом диапазоне пород мезозойско-кайнозойского разреза, начиная с юрского возраста, на глубинах от 5800 до 200 м. В разрезе выделяются карбонатные и терригенные среднеюрские, нижнемеловые, олигоцен-нижнемиоценовые и миоценовые нефтематеринские толщи, имеющие различные геохимические характеристики и в разной степени реализовавшие свой нефте-газогенерационный потенциал. В работе представлены результаты комплексного изучения потенциально нефтематеринских пород и углеводородных флюидов из Терско-Сунженской складчатой зоны Терско-Каспийского прогиба, включающие литологические, химико-битуминологические, пиролитические, хроматографические и хромато-масс-спектрометрические исследования. Приведена детальная характеристика углеводородных флюидов на молекулярном уровне и генетические корреляции нефть-нефть и нефть-органическое вещество. Отмечены специфические черты нефтей залежей мезозойско-кайнозойского разреза. Среди изученных битумоидов выявлено наибольшее сходство хроматографических характеристик битумоидов хадумских карбонатно-глинистых отложений и нефтей из меловых и неогеновых залежей. Состав сложной природной смеси углеводородов из различных источников, претерпевшей значительные изменения в процессе геологической истории региона, не позволяет делать однозначных выводов об источнике или источниках углеводородов для залежей Терско-Каспийского прогиба.

**Ключевые слова:** углеводороды, битумоид, нефтематеринские толщи, звездные диаграммы

**DOI:** <http://doi.org/10.18599/grs.19.22>

**Для цитирования:** Яндарбиев Н.Ш., Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Крылов О.В., Наумчев Ю.В. Геохимия углеводородов Терско-Каспийского прогиба. *Георесурсы*. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 227-239. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.22>

## Введение

К настоящему времени в Терско-Каспийском прогибе открыто около 50 месторождений нефти и газа, содержащих свыше 300 залежей углеводородов (Рис. 1). Преобладающее большинство выявленных углеводородных скоплений сконцентрировано в Терско-Сунженской складчатой зоне на глубинах от первых сотен метров до 5800 м. Стратиграфический диапазон нефтегазоносности – от плиоцена до верхней юры – представлен на рисунке 2.

Геохимические особенности углеводородных флюидов и органического вещества горных пород данного региона изучались многими исследователями (Т.А. Ботнева, А.Н. Гусева, В.И. Ермаков, Д.В. Жабрева, Е.М. Ланда, Е.С. Ларская, Н.Н. Волгин, Ю.И. Корчагина, А.В. Меркулов, Д.А. Мирзоев, С.Г. Неручев, А.С. Панченко, Г.М. Парпарова, Л.А. Польштер, Ал.А. Петров, А.Н. Резников, В.И. Сергеева, А.Н. Степанов, И.Н. Суворова, В.А. Успенский, Н.П. Фадеева, Г.И. Храмова, В.А. Чахмахчев, Б.К. Чичуа, А.А. Ярошенко, Н.Ш. Яндарбиев и др.).

Однако, несмотря на более чем вековую историю нефтегазогеологического изучения, до сих пор не проведена систематизация накопленных геохимических данных с позиций генетической типизации углеводородных залежей и выяснения генетических связей между нефтематеринскими свитами и углеводородными залежами. Объяснением тому является отсутствие достаточного объема углубленных геохимических исследований на молекулярном уровне (биомаркерный анализ).

## Фактический материал

Для решения данной задачи нами была сформирована представительная коллекция проб нефтей и образцов

горных пород (Табл. 1), охватывающая основные нефтематеринские толщи (средняя юра, нижний мел и майкопская серия) и разновозрастные залежи УВ (от верхнеюрских до неогеновых), проведены дополнительные геохимические исследования. Большую помощь при формировании коллекции проб нефтей и образцов горных пород оказали работники ОАО «НК «Роснефть» и ОАО «Грознефтегаз» З.Х. Моллаев, Б. С. Хаджиев и др.

Лабораторные исследования, включающие литолого-петрографические, химико-битуминологические, пиролитические, газохроматографические, хромато-масс-спектрометрические и другие современные методы, проводилась в лабораториях МГУ им. М.В. Ломоносова и ВНИГНИ.

## Результаты исследований рассеянного органического вещества (РОВ) пород

Люминесцентно-битуминологические исследования образцов пород показали преобладание в хлороформном битумоиде (ХБА) разновозрастных отложений смолистой и асфальтеновой компонентов.

Наиболее высокие содержания ХБА (до 0,3%) характерны для майкопских отложений (асфальтеново-смолистый тип). Среднеюрские глинистые породы содержат в среднем около 0,005% ХБА смолистого типа.

Аргиллиты альбских отложений нижнего мела характеризуются низким и средним содержанием хлороформного битумоида (0,001-0,04%), причем в обнажениях по р. Чанты-Аргун преобладают битумоиды маслянистого типа, а ОВ нижнемеловых пород по р. Шаро-Аргун содержит смолистые и смолисто-асфальтеновые разности.

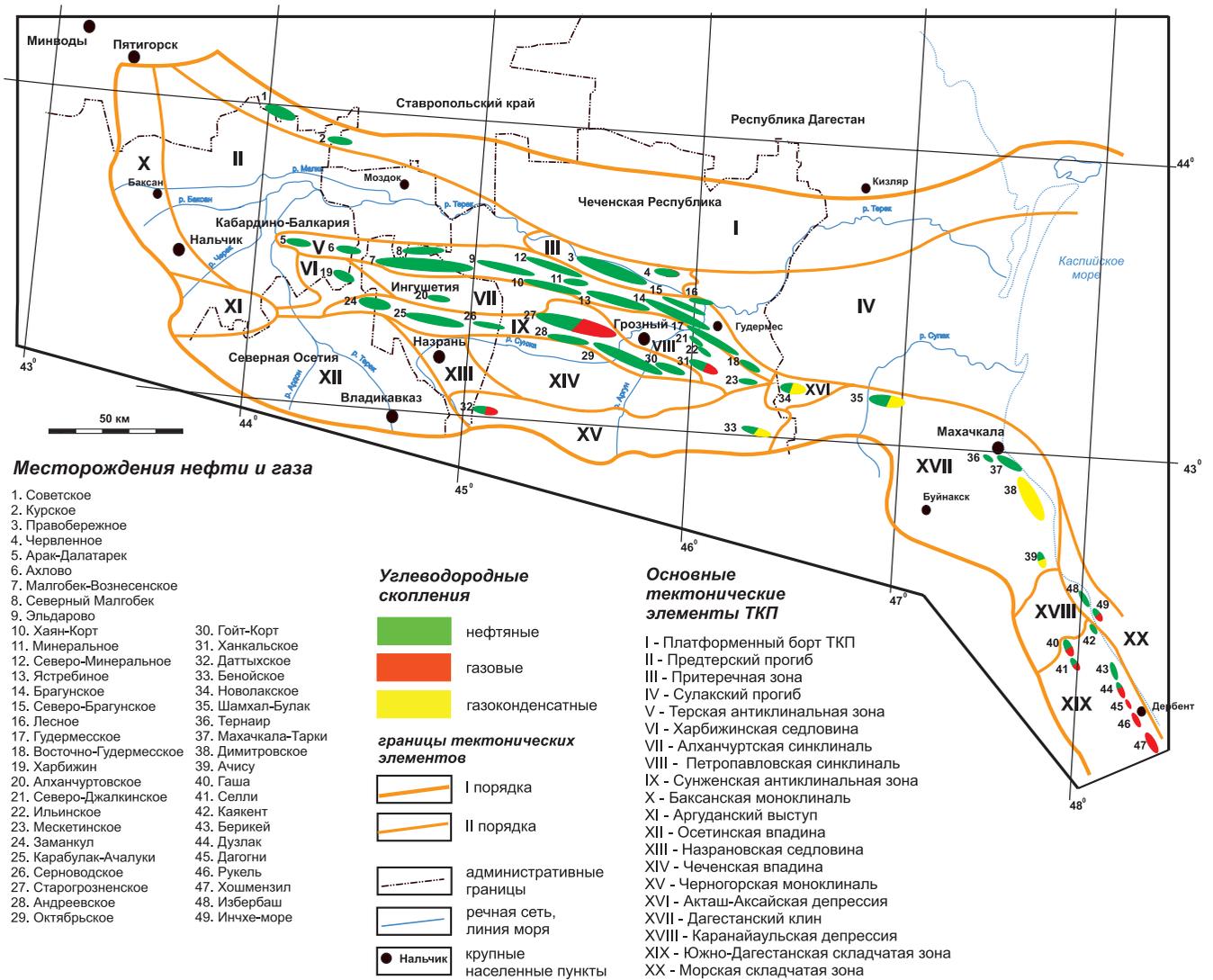


Рис. 1. Схема размещения месторождений нефти и газа в Терско-Каспийском прогибе

Месторождение, площадь	Стратиграфический диапазон								
	N <sub>1</sub> <sup>2</sup>	N <sub>1</sub> <sup>2</sup> kg	P <sub>3</sub> -N <sub>1</sub> <sup>1</sup>	P <sub>1+2</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> al	K <sub>1</sub> ap	J <sub>3</sub>	J <sub>2</sub>
Карабулак-Ачалуковское			битумоид						
Старогрозненское	нефть	нефть					нефть		
Ахловское					нефть				
Малгобек-Вознесенское		нефть			нефть	нефть			
Заманкуловское			нефть			нефть		нефть	
Андреевское					нефть				
Гойт-Кортское	нефть	нефть							
Эльдаровское				нефть			нефть		
Хаян-Кортское					нефть				
Минеральное				нефть					
Брагунское				нефть	нефть				
Северо-Брагунское					нефть				
Северо-Джалкинское					нефть				
Петропавловское				нефть					
Западный Алханчурт		битумоид							
Обнажение									
р. Чанты-Аргун			битумоид			битумоид			битумоид
р. Шаро-Аргун						битумоид			

Табл. 1. Стратиграфическое распределение исследованных нефтей и битумоидов

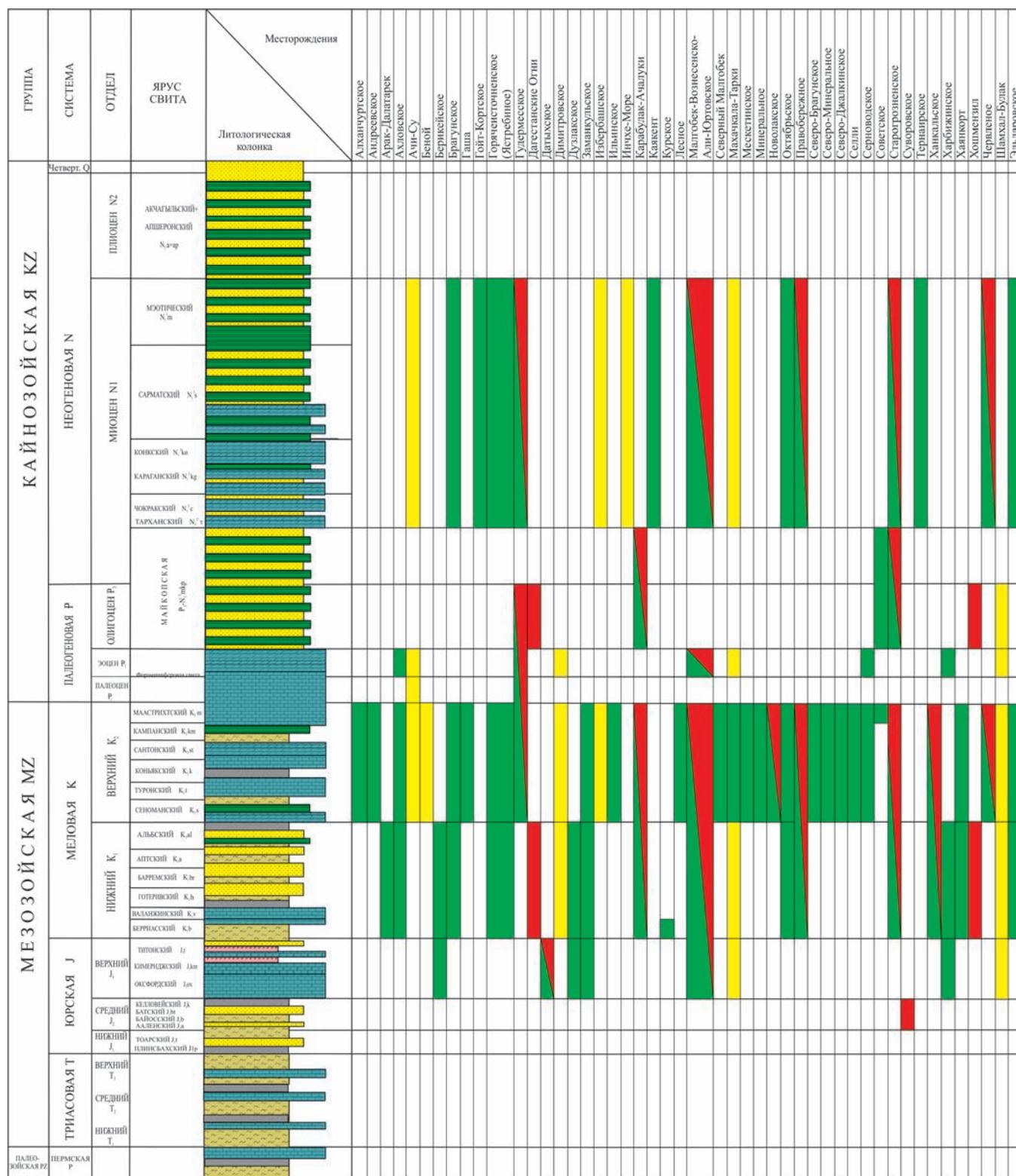


Рис. 2. Схема стратиграфического распределения залежей УВ в Терско-Каспийском прогибе

По данным горячей экстракции хлороформом в аппарате Сокслета высоким содержанием ХБА также отличаются майкопские отложения (0,29-0,45%). При высоких значениях Сор<sub>г</sub> (1,8-3,42%), значения битумоидного коэффициента  $\beta_{ХБА}$  равны 13-16, что характеризует битумоид как сингенетичный. Среднеюрские и нижнемеловые породы содержат также сингенетичный битумоид, но значительно в меньших количествах (от 0,022 до 0,073%).

Газохроматографическое изучение распределения нормальных и изо-алканов в сингенетичных битумоидах исследованных образцов (Рис. 3) позволило охарактеризовать

фациально-генетический тип и степень преобразованности органического вещества основных нефтематеринских толщ.

Так, битумоид из среднеюрских аргиллитов (обр. №31, ущелье р. Чангы-Аргун, Итум-Кале), характеризуется одномодальным распределением н-алканов C<sub>13</sub>-C<sub>29</sub> с максимумом C<sub>16</sub> (Рис. 4). Коэффициент CPI равняется 0,87, среди изопреноидов (iC<sub>16</sub>, 18-20) преобладает пристан (Табл. 2). Отношение Pr/Ph=1,15, их отношение к н-алканам iC<sub>19</sub>/nC<sub>17</sub> и iC<sub>20</sub>/nC<sub>18</sub> – 0,25 и 0,34, соответственно. По диаграмме Кеннона-Кессоу (Connon, Cassou, 1980) условия накопления ОВ определяются как

мелководно-морские, преимущественно в восстановительных геохимических обстановках и характеризуется высокой степенью преобразованности (Рис. 5).

По хроматограмме другого юрского образца (№ 16) (Рис. 6) можно говорить о повышенном вкладе наземного

органического вещества (увеличение содержания высокомолекулярных алканов). Это подтверждается также распределением изо-алканов и соотношениями изо- и н-алканов. На диаграмме Кеннона-Кессоу образец попадает в поле прибрежно-морского генезиса, накопленного в слабовосстановительных и субокислительных условиях.

Битумоиды нижнемеловых отложений из обнажений по ущелью р. Шаро-Аргун по соотношениям изо- и н-алканов характеризуют исходное ОВ как прибрежно-морского генезиса, преобразованное в дальнейшем до стадии «нефтяного окна». Причем распределение н- и изо-алканов имеет ряд различий. Если для образца №32 (верхний альб) максимум приходится на C<sub>17</sub>, а далее происходит постепенное снижение концентраций н-алканов (Рис. 7), то для образца №6 (нижняя часть альба) характерно высокое содержание высокомолекулярных УВ (идентифицируются н-алканы C<sub>20-28</sub>, второй пик приходится на C<sub>21-22</sub>), что говорит о существенном вкладе наземной органики в исходном ОВ (Рис. 8).

Для майкопских отложений характерно однотипное распределение нормальных и изо-алканов (идентифицируются пики C<sub>13</sub>-C<sub>36</sub>) с максимумом на C<sub>17</sub>, преобладанием пристана над фитаном (Pr/Ph=1,16-1,67) (Рис. 9). Судя высоким концентрациям высокомолекулярных алканов, в исходном ОВ также существенную роль играли остатки наземной органики. По диаграмме Кеннона-Кессоу ОВ можно охарактеризовать как незрелое, лагунного генезиса, накапливавшееся в слабовосстановительных условиях.

Литофациальные и геохимические характеристики ОВ изученных пород подтверждаются также результатами

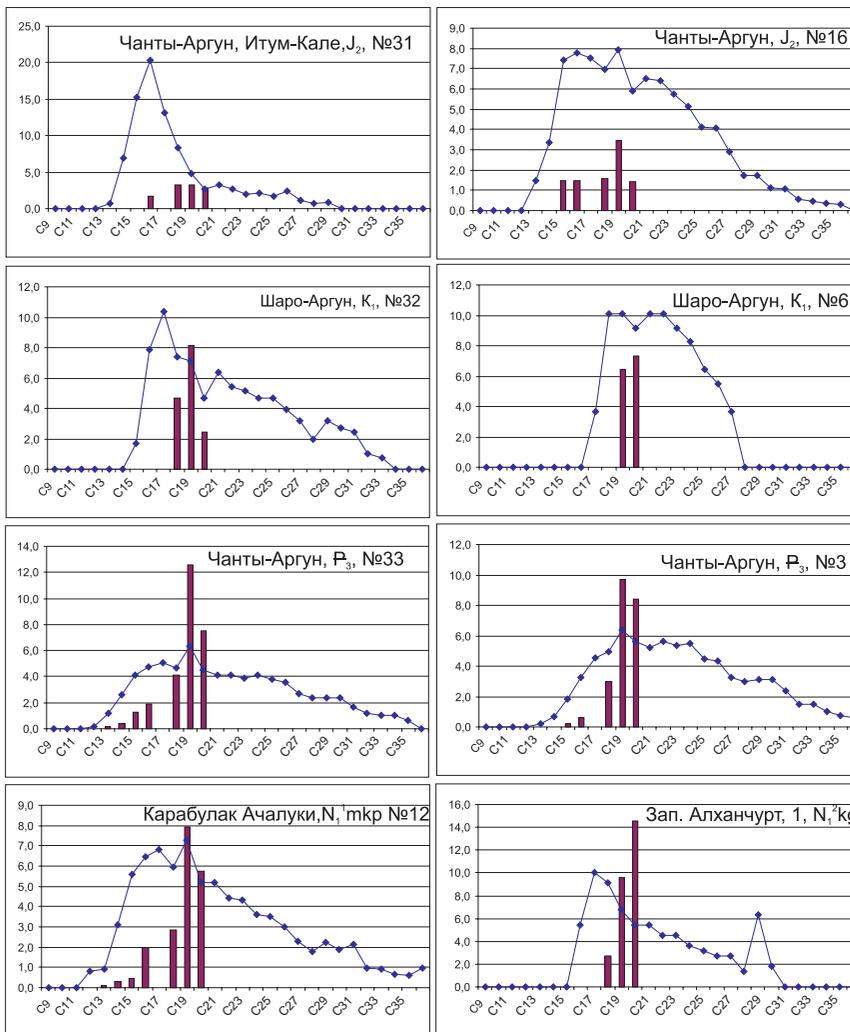


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение нормальных и изо-алканов в сингенетических битумоидах нефтематеринских отложений разного возраста

Обнажение, скважина	Чанты-Аргун, обр. 16	Итумкале, Чанты Аргун, обр. 31	Шаро-Аргун, обр. 32	Шаро-Аргун, обр. 6	Чанты-Аргун, обр. 3	Чанты-Аргун, обр. 33	Карабулак Ачалуки, скв. 175	Зап. Алханчурт, 1
Геохимические параметры/Возраст	J <sub>2</sub>	J <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> al	K <sub>1</sub> al	P <sub>3</sub> ch	P <sub>3</sub> ch	N <sub>1</sub> <sup>1</sup> мкр	N <sub>1</sub> <sup>2</sup> кг
CPI <sub>v2</sub>	1.00	0.87	1.13	1.02	0.95	0.96	1.12	1.42
$K2=2 \cdot n-C_{29} / (n-C_{28} + n-C_{30})$	1.22	2.67	1.37		1.03	0.99	1.23	4.00
$K=i-C_{19} / i-C_{20}$	2.48	1.15	3.30	0.88	1.16	1.67	1.38	0.66
$Ki=(i-C_{19}+i-C_{20}) / (n-C_{17}+n-C_{18})$	0.34	0.29	0.60	1.00	1.90	2.08	1.07	1.26
$K1=(n-C_{13}+n-C_{15}+n-C_{17}) / (n-C_{25}+n-C_{27}+n-C_{29})$	1.88	7.82	1.09	0.36	0.60	1.17	1.66	0.81
НЧ/С	1.08	0.93	1.14	1.00	0.99	1.04	1.08	1.15
i-C/n-C	0.10	0.13	0.18	0.16	0.28	0.39	0.24	0.37
i-C <sub>19</sub> /n-C <sub>17</sub>	0.46	0.25	0.79	1.75	2.13	2.49	1.16	0.95
i-C <sub>20</sub> /n-C <sub>18</sub>	0.20	0.34	0.33	0.73	1.68	1.62	0.97	1.60

Табл. 2. Газохроматографические параметры исследованных битумоидов

$$CPI_{v2} = (2 \cdot (n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31})) / ((n-C_{22} + n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30}) + (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32}))$$

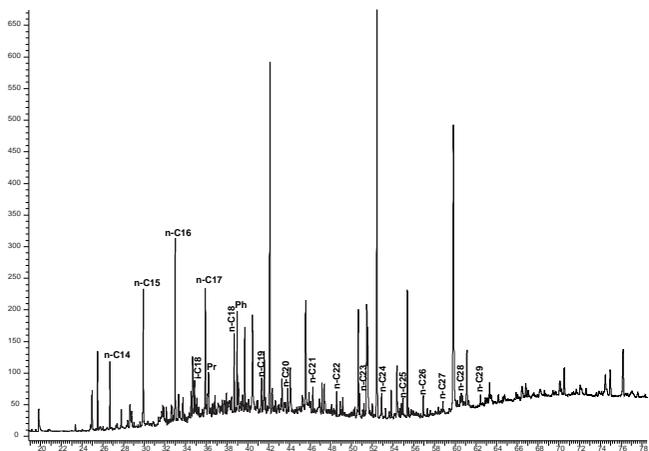


Рис. 4. Хроматограмма битумоида среднеюжных отложений, обр. 31, р. Чанты-Аргун, J<sub>2</sub>

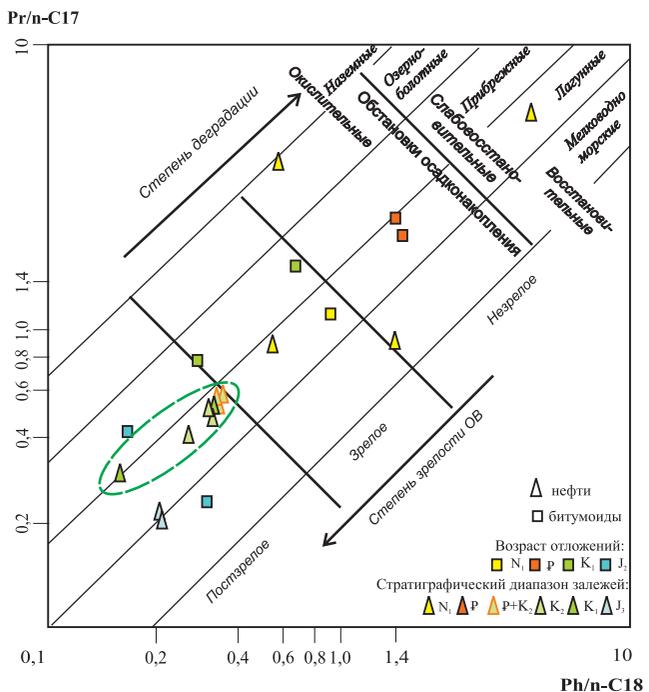


Рис. 5. Диаграмма Кеннона-Кессоу

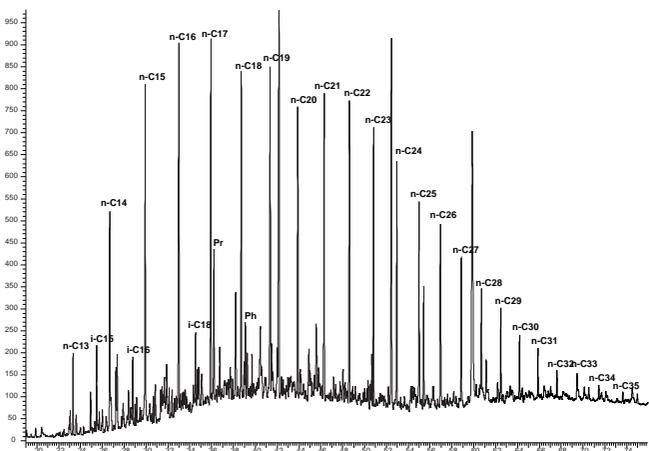


Рис. 6. Хроматограмма битумоида среднеюжных отложений, обр. 16, р. Чанты-Аргун, J<sub>2</sub>

хромато-масс-спектрометрических исследований насыщенной и ароматической фракций битумоидов.

Судя по распределению стеранов C27:C28:C29, исходное ОВ изученных образцов нефтематеринских пород

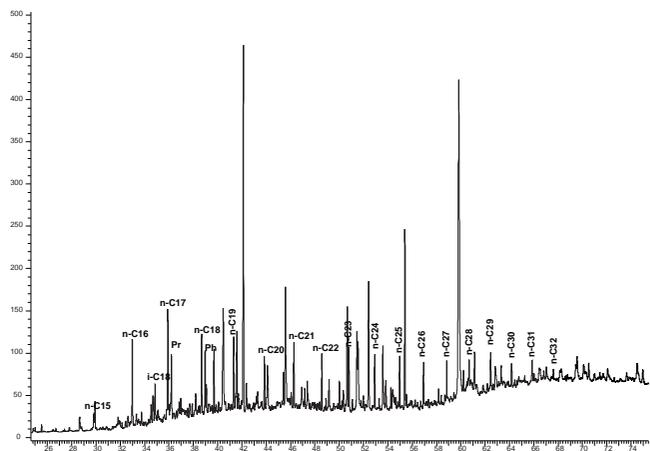


Рис. 7. Хроматограмма битумоида альбских отложений, обр. 32, р. Шаро-Аргун, К альб

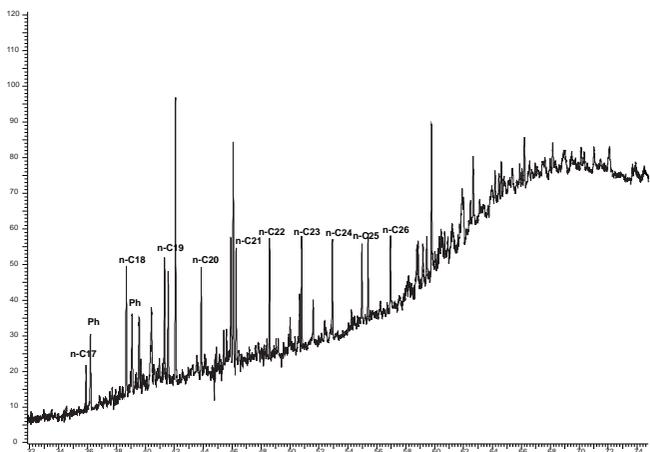


Рис. 8. Хроматограмма битумоида альбских отложений, обр. 6, р. Шаро-Аргун, К альб

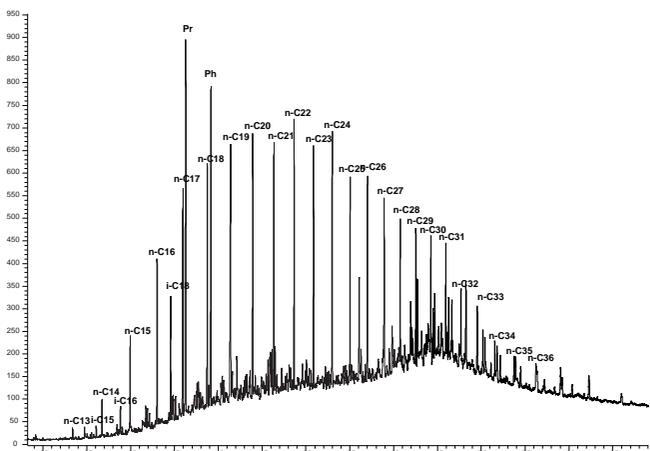


Рис. 9. Хроматограмма битумоида нижнемайкопских отложений (олигоцен), обр. №3, р. Чанты-Аргун

накапливалось преимущественно в морских и прибрежно-морских обстановках (Waples, Machihara, 1991) (Рис. 10). Относительно низкие значения гомоганового индекса ( $C_{35}/(C_{31}-C_{35})=0,08-0,16$ ) свидетельствуют о преобладании слабоэволюционных условий в седиментогенезе и диагенезе.

Величина отношения диастеранов к регулярным стеранам ( $dia29(S+R)/29(S+R)$ ) является одним из показателей фациальных условий осадконакопления (Петров и др., 1991). Низкие значения (0,1-0,2) указывают на глубокую

переработку исходного ОВ в условиях мелководного морского бассейна в карбонатных породах, а повышенные значения (0,5-0,7) характерны для терригенных пород, где высока доля детритного материала. Для юрских и нижнемеловых образцов этот коэффициент изменяется в пределах 0,54-0,60 (терригенные породы), а для палеоген-неогеновых – 0,21-0,41 (терригенные породы с примесью карбонатного материала).

По стерановым коэффициентам ( $K_1=29S/29S+29R$  и  $K_2=29abb(S+R)/29(S+R)+29abb(S+R)$ ) степень преобразования битумоидов в целом ниже, чем на диаграмме Кеннона-Кессоу. Наиболее преобразованы среднеюрский и хадумский битумоиды ( $K_1=0,37$  и  $0,47$ ;  $K_2=0,41$  и  $0,32$ , соответственно), что соответствует началу «нефтяного окна». Нижнемеловые и неогеновые битумоиды диагностируются как «незрелые» ( $K_1=0,09$  и  $0,05$ ;  $K_2=0,26$  и  $0,24$ , соответственно).

Различия в степени катагенетической преобразованности битумоидов находят подтверждение и в биомаркерных параметрах ароматических УВ. Для среднеюрских и палеогеновых образцов определены следующие соотношения:  $TA/TA+MA=0,73-0,78$ ;  $MPI-1=0,61-0,66$ ;  $4-МДБТ/1-МДБТ=2,34-1,38$ , что соответствует зоне «нефтяного окна» (Соболева, Гусева, 2010). Для нижнемеловых и неогеновых битумоидов:  $TA/TA+MA=0,12-0,28$ ;  $MPI-1=0,37-0,39$ ;  $4-МДБТ/1-МДБТ=0,69-1,44(?)$ , что указывает на «незрелость» ОВ.

### Результаты исследований нефтей

По молекулярно-массовому распределению нормальных и изо-алканов (Рис. 11) изученные нефти различаются существенно.

Для нижнемеловых нефтей характерно одномодальное распределение n-алканов с максимумом в низкомолекулярной области (Рис. 12). Идентифицируются n-алканы с  $C_9$  по  $C_{34}$ , изо-алканы  $iC_{13}-C_{16}$  и  $iC_{18}-20$ , соотношение  $iC/nC$  низкое, пристан преобладает над фитаном (Табл. 3). После максимумов

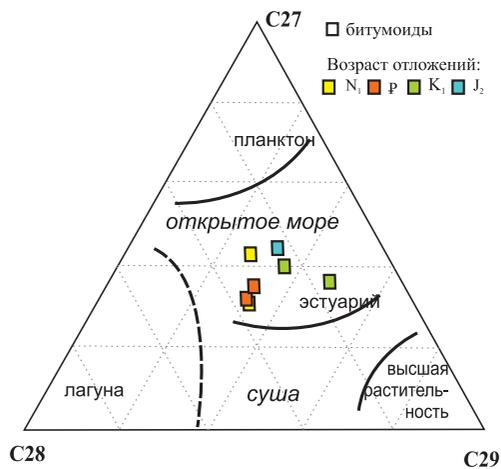


Рис. 10. Треугольная диаграмма для классификации генетических типов ОВ по соотношению стеранов  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  для битумоидов

происходит постепенное снижение концентраций нормальных алканов с незначительным преобладанием нечетных гомологов.

По диаграмме Кеннона-Кессоу можно сделать вывод, что исходное ОВ накапливалось в лагунных обстановках осадконакопления в слабовосстановительных условиях. Для нефтей характерна высокая степень зрелости исходного ОВ (особенно для Эльдаровской залежи).

Хроматограммы нефтей из верхнемеловых и верхнемеловых-фораминиферовых залежей однотипны (Рис. 13). Их характеризует также одномодальное распределение n-алканов с максимумом в области  $C_{13}-C_{15}$  и плавным

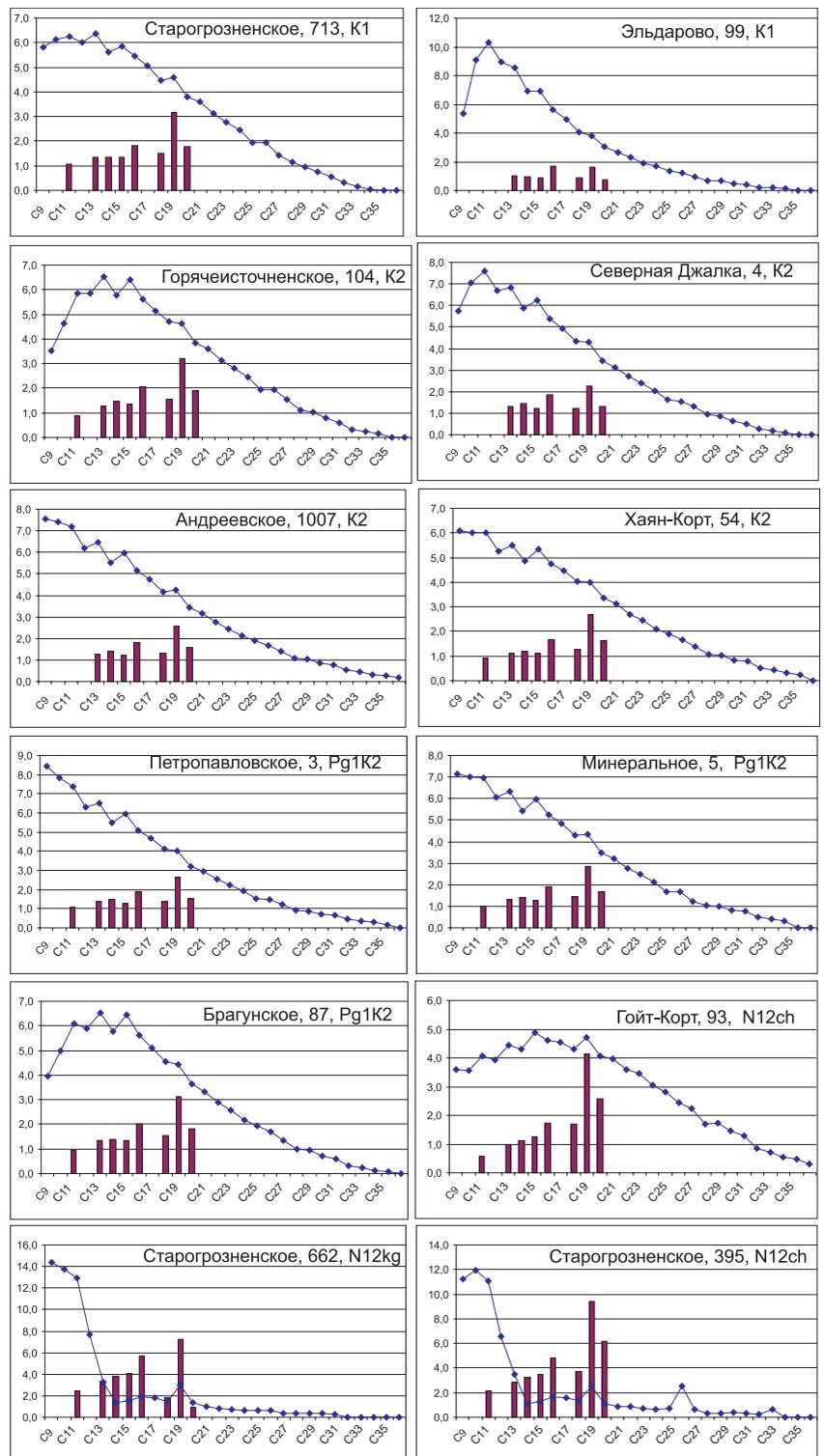


Рис. 11. Молекулярно-массовое распределение нормальных и изо-алканов в нефтях

Месторождение	Эльдарово 99	Старогрозненское 713	Андреевское 1007	Северная Джалка 4	Горячее источенское 104	Хаян-Корт 54	Минеральное 5	Брагуновское 87	Петропавловское 3	Старогрозненское 395	Гойт-Корт 93	Старогрозненское 662
<b>Геохимические параметры/Возраст залежи</b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>1</sub>+K<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>1</sub>+K<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>1</sub>+K<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>1</sub><sup>2</sup>ch</b>	<b>N<sub>1</sub><sup>2</sup>ch</b>	<b>N<sub>1</sub><sup>2</sup>kg</b>
CPIv2	0,99	0,96	1,02	1,00	0,98	1,04	0,97	1,02	0,99	0,59	1,07	0,92
$2=2* \frac{-C_{29}}{(-C_{28}+ -C_{30})}$	1,12	0,98	1,07	1,05	1,06	1,10	1,07	1,09	1,07	0,88	1,10	0,91
$=i \frac{-C_{19}}{i-C_{20}}$	2,15	1,78	1,65	1,70	1,68	1,69	1,73	1,71	1,74	1,53	1,59	8,23
$i = \frac{(i-C_{19}+i-C_{20})}{(-C_{17}+ -C_{18})}$	0,26	0,52	0,46	0,38	0,52	0,51	0,49	0,51	0,48	5,33	0,76	2,50
$1 = \frac{(-C_{13}+ -C_{15}+ -C_{17})}{(-C_{25}+ -C_{27}+ -C_{29})}$	6,86	4,00	4,02	4,80	4,04	3,53	4,41	4,28	4,70	3,93	2,04	5,16
/	1,08	1,10	1,15	1,11	1,09	1,14	1,14	1,10	1,16	1,23	1,11	1,33
i-C/n-C	0,08	0,15	0,12	0,12	0,16	0,13	0,15	0,16	0,14	0,56	0,16	0,42
i-C <sub>19</sub> / -C <sub>17</sub>	0,33	0,63	0,54	0,45	0,62	0,61	0,59	0,61	0,57	5,95	0,91	3,96
i-C <sub>20</sub> / -C <sub>18</sub>	0,18	0,40	0,38	0,30	0,40	0,40	0,39	0,40	0,37	4,61	0,60	0,62

Месторождение	Ахлово-799	Заманкул-76	Заманкул-46	Заманкул-66	Заманкул-66	Заманкул-26	Малгобек-868	Малгобек-859	Малгобек-57/1
<b>Геохимические параметры/ Возраст залежи</b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>J<sub>3</sub></b>	<b>J<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>Pg<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>1</sub></b>
CPIv2	1,05	0,97	0,96	1,00	0,97	0,99	1,02	1,05	1,03
$2=2* \frac{-C_{29}}{(-C_{28}+ -C_{30})}$	1,07	1,01	0,97	1,02	0,99	1,01	1,07	1,10	1,06
$=i \frac{-C_{19}}{i-C_{20}}$	2,12	1,43	1,5	1,42	1,4	1,59	1,91	1,94	1,95
$i = \frac{(i-C_{19}+i-C_{20})}{(-C_{17}+ -C_{18})}$	0,78	0,22	0,22	0,28	0,28	0,28	0,53	0,64	0,72
$1 = \frac{(-C_{13}+ -C_{15}+ -C_{17})}{(-C_{25}+ -C_{27}+ -C_{29})}$	2,29	4,80	4,66	3,68	3,78	3,80	3,81	2,79	2,62
/	1,11	1,13	1,14	1,10	1,11	1,09	1,13	1,13	1,10
i-C/n-C		0,56				0,6	0,68		0,72
i-C <sub>19</sub> / -C <sub>17</sub>	1,02	0,23	0,23	0,29	0,29	0,3	0,67	0,81	0,91
i-C <sub>20</sub> / -C <sub>18</sub>	0,52	0,22	0,21	0,26	0,27	0,25	0,38	0,46	0,51

Табл. 3. Газохроматографические параметры исследованных нефтей  
 $CPIv2 = (2 * (n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31})) / ((n-C_{22} + n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30}) + (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32}))$

снижением концентраций в высокомолекулярной области. Более высокие содержания n-алканов с C<sub>8</sub> по C<sub>12</sub> в нефтях из скважин Андреевская-1007, Хаян-Корт-54, Петропавловская-3 и Минеральная-5, возможно, свидетельствуют о подтоке легких УВ из нижележащих залежей.

Среди УВ идентифицируется значительное количество изо-алканов C<sub>11</sub>, C<sub>13-16</sub>, C<sub>18-20</sub>, пристан преобладает над фитаном. Коэффициенты Pг/Ph – 1,65-1,74, Pг/nC<sub>17</sub> – 0,45-0,61, Ph/nC<sub>18</sub> – 0,3-0,4, Ki – 0,38-0,52 варьируют в небольших пределах.

Нефти обогащены алканами нормального строения по сравнению с ациклическими изопреноидами. Содержание n-алканов составляет 86-89%, ациклических изопреноидов 11-14%. Отношение изо/n-алканы варьирует в пределах

0,12-0,16. Коэффициент нечетности CPI близок к 1 (0,97-1,02), что указывает на значительную катагенетическую преобразованность. Исходное ОВ также накапливалось в лагунных обстановках, в слабовосстановительной геохимической среде. Генетическую однотипность нефтей подчеркивает «кучность» их расположения на диаграмме и близость геохимических параметров.

Из неогеновых залежей были отобраны пробы нефти на Старогрозненском (скв. 395 и 662) и Гойт-Кортском месторождениях (скв. 93).

Нефть из чокракских отложений скважины Гойт-Корт-93 характеризуется одномодальным распределением n-алканов с максимумом на C<sub>15</sub> и более значительной составляющей высокомолекулярных алканов по сравнению с меловыми-палеогеновыми нефтями (Рис. 14).

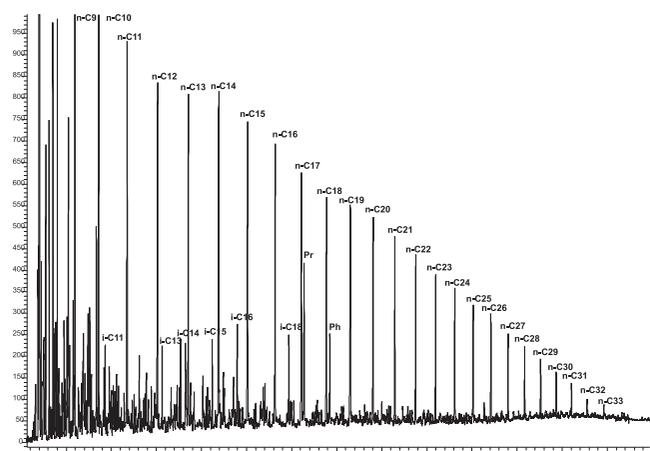


Рис. 12. Хроматограмма нефти нижнемеловой залежи Старогрозненского месторождения, скв. 713, глубина 4396-4675 м К1

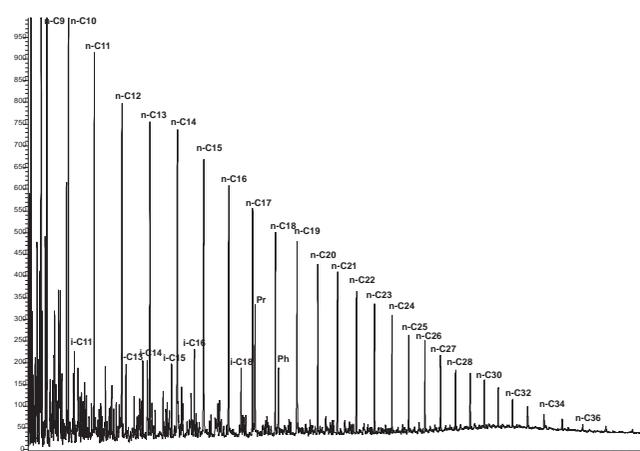


Рис. 13. Пример хроматограммы нефтей верхнемеловых залежей (скважина Андреевская-1007), глубина 5613-5684 м К2

Коэффициент CPI равняется 1,07, отношение Pr/Ph=1,59, их отношение к n-алканам ( $iC_{19}/nC_{17}$  и  $iC_{20}/nC_{18}$ ) равно 0,91 и 0,6, соответственно. Степень преобразованности соответствует «нефтяному окну». Исходное ОВ классифицируется как лагунного генезиса, накапливавшееся в слабовосстановительных условиях.

Хроматограммы неогеновых нефтей Старогрозненского месторождения (скв. 395 – чокракский горизонт и скв. 662 – караганский горизонт) схожи между собой (Рис. 15). Но, в отличие от чокракской нефти месторождения Гойт-Корт, в неогеновых нефтях Старогрозненского месторождения увеличивается роль изо-алканов (содержание n-алканов составляет 64-71%, ациклических изопреноидов 29-36%). Отношения изо-к нормальным алканам – 0,42 и 0,56, соответственно. Коэффициент нечетности CPI – 0,59 и 0,92. Пристан преобладает над фитаном (1,53 и 8,23), отношения изо-алканов к нормальным ( $iC_{19}/nC_{17}$  и  $iC_{20}/nC_{18}$ ) очень высокие: Pr/nC<sub>17</sub>=5,95 и 4,61; Ph/nC<sub>18</sub>=3,69 и 0,62, соответственно. На диаграмме Кеннона-Кессоу караганская нефть попадает в зону биodeградации.

Высокие значения изо-алканов по отношению к нормальным указывают на среднюю степень биodeградации нефти. Высокие содержания C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>, возможно, говорит о вертикальном подтоке легких УВ из нижележащих залежей.

Таким образом, преобладающее большинство изученных нефтей по распределению нормальных и изо-

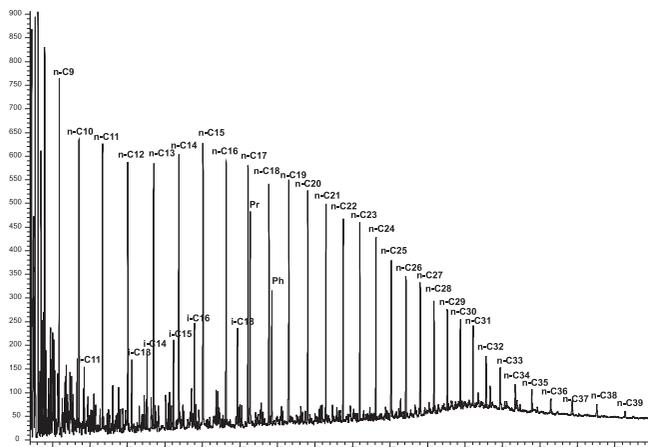


Рис. 14. Хроматограмма нефти чокракской залежи месторождения Гойт-Корт, скв. №93, глубина 3484-3513 м N<sub>1</sub><sup>2</sup>ch

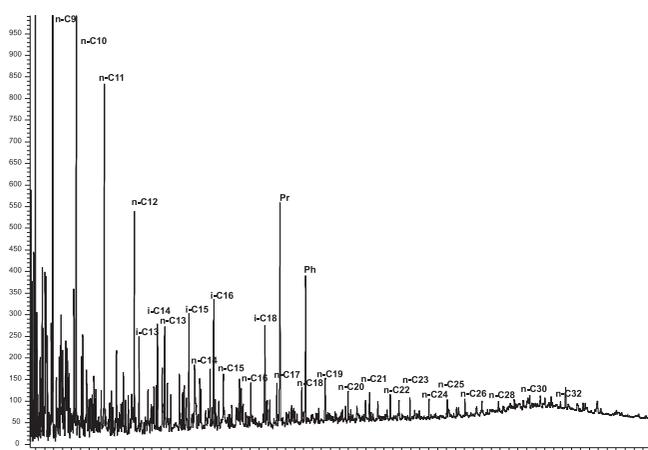


Рис. 15. Хроматограмма нефти чокракской залежи Старогрозненского месторождения, скв. №395, глубина 690-698 м N<sub>1</sub><sup>2</sup>ch

алканов характеризуется высокой зрелостью и имеет мелководный морской или лагунный генезис исходного ОВ. Геохимические условия в седиментогенезе и раннем диагенезе определяются как преимущественно слабавосстановительные. Исключением являются неогеновые нефти Старогрозненского месторождения, которые отличаются низкой зрелостью, подвержены биodeградации и, возможно, подпитываются (снизу?) миграционными потоками легких УВ.

По результатам хромато-масс-спектрометрических исследований насыщенной и ароматической фракций нефтей отмечается доминирование C<sub>27</sub> (66-83%) в стернах нефтей скважин Старогрозненская-713 (нижний мел), Андреевская-1007 (верхний мел), Брагунская-87 и Петропавловская-3 (верхний мел-фораминиферовая свита), что указывает на значительный вклад водорослевого ОВ (Рис. 16). Неогеновые нефти (Гойт-Корт-93, Старогрозненская-662 и 395) и верхнемеловая (Сев. Джалка-4) демонстрируют относительно равные содержания всех трех компонентов (40:28:32), что свидетельствует о преобладающем вкладе морской органики с незначительной наземной составляющей (Waples, Machihara, 1991).

Повышенные значения отношения dia29(S+R)/29(S+R) (0,45-1,75) свидетельствуют о преобладании глинистой составляющей в исходных нефтематеринских породах, а также о высокой степени их преобразованности, ибо диастераны могут формироваться в результате процессов фракционирования стеранов на этапах глубокого катагенеза (Рис. 17).

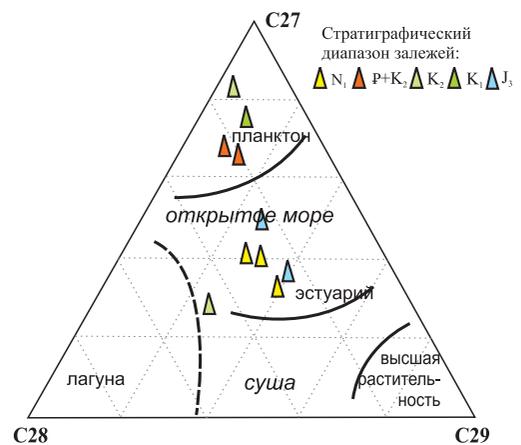


Рис. 16. Треугольная диаграмма для классификации генетических типов исходного ОВ по соотношению стеранов C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> для изученных нефтей

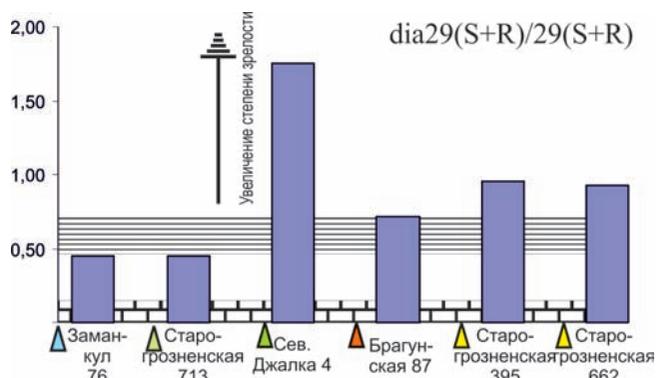


Рис. 17. Гистограмма распределения коэффициента диастераны/регулярные стераны

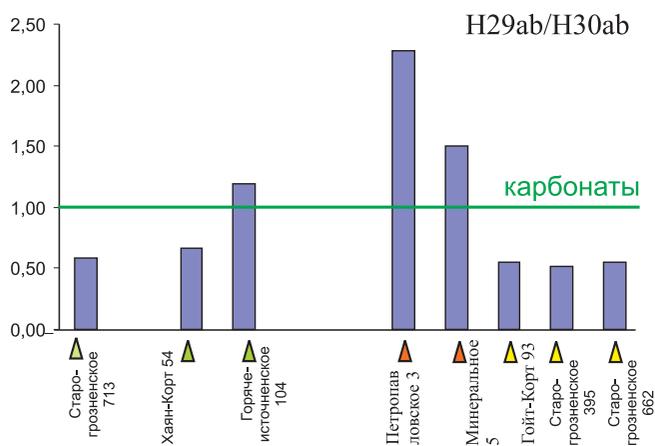


Рис. 18. Гистограмма распределения параметра H29/H30 в разновозрастных нефтях

Вместе с тем, в некоторых нефтях отмечены высокие значения соотношения норгопана (C<sub>29</sub>) к гопану (C<sub>30</sub>), что указывает на присутствие значительной карбонатной составляющей в исходных нефтематеринских породах (Рис. 18). Значения выше 1 встречены в нефтях скв. Горячеисточенская 104 (K<sub>2</sub>), Петропавловская 3 и Минеральная 5 (верхнемеловые-палеогеновые залежи).

По стерановым коэффициентам наибольшей зрелостью отличается нефть из верхнемеловой залежи скважины Андреевская-1007 (K<sub>1</sub>=0,85 и K<sub>2</sub>=5,38), которая залегает на глубинах более 5600 м. Несмотря на относительно небольшую глубину и мягкие термобарические условия залегания, высокой преобразованностью отличается и верхнеюрская (надсолевая юра) нефть месторождения Заманкул (K<sub>1</sub>=0,72). Степень преобразованности большинства меловых (и мел-палеогеновых) нефтей соответствует «нефтяному окну» (K<sub>1</sub>=0,5-0,71; K<sub>2</sub>=2,09-3,36) (Рис. 19). Неогеновые нефти характеризуются низкой преобразованностью, соответствующей началу «нефтяного окна» (K<sub>1</sub>=0,34-0,48; K<sub>2</sub>=1,18-2,13).

В качестве фактора, определяющего геологический возраст исходного ОВ, используется соотношение St<sub>28</sub>/St<sub>29</sub> (Peters, Moldowan, 1993; Петров и др., 1994; Петров и др., 1991; Чахмахчев, 1993). Возрастание доли стерана St<sub>28</sub> объясняется не химической эволюцией стеролов, а расширением видового разнообразия фитопланктона в более позднее геологическое время.

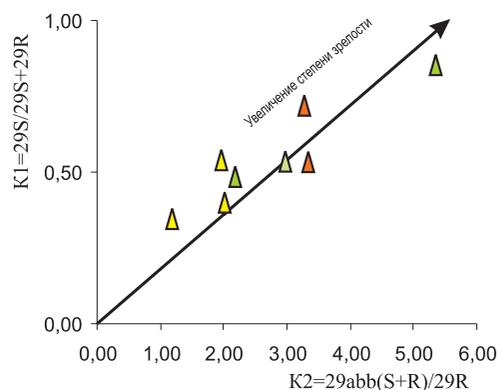


Рис. 19. Стерановые индексы зрелости

Этот параметр St<sub>28</sub>/St<sub>29</sub> «работает» только для морских отложений, и по нему четко отделяются нефти докембрия и палеозоя (0,2-0,6) от мезозойских (0,6-1,2) и кайнозойских (>1,2). Для исследованных нефтей этот параметр варьирует в пределах 1,17-1,47 и все нефти разделяются на два поля: «кайнозойское» – скважины Брагунская-87, Петропавловская-3, Гойт-Корт-93 и Старогрозненская-662; и «мезозойско-кайнозойское» (мел/палеоген) – Старогрозненская-713 и Андреевская-1007 (Рис. 20). Что интересно, наиболее «старой» (St<sub>28</sub>/St<sub>29</sub>=1,06) оказалась нефть из чокракской залежи Старогрозненского месторождения (скв. №395). Такая «мозаичная» картина распределения изученных нефтей по возрасту может указывать на полигенность и межформационные миграционные перетоки углеводородных флюидов в разрезе осадочного чехла региона.

Геохимические условия осадконакопления исходного органического вещества для меловых и мел-палеогеновых нефтей, судя по высоким значениям отношения триснорнеогпана к трисноргопану (T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>, T<sub>s</sub>/(T<sub>m</sub>+T<sub>s</sub>)), характеризовались обогащенностью кислородом. Наиболее высокие показатели T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> зафиксированы для группы глубокозалегающих меловых нефтей центральной части Терской зоны нефтегазонакопления: Эльдарово-99 (K<sub>1</sub>) – 16,6; Минеральная-5 (K<sub>2</sub>) – 8,69; Горячеисточенская-104 (K<sub>2</sub>) – 6,68. Более низкие значения установлены для нижнемеловой нефти Старогрозненского месторождения (скв. № 713 – 3,22) и верхнемелово-палеогеновой нефти Петропавловского месторождения (скв. № 3 – 4,81). Неогеновые нефти и верхнемеловая нефть месторождения Хаян-Корт характеризуются наиболее низкими значениями T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> (1,41-1,47). На преобладание преимущественно субокислительных или слабовосстановительных условий

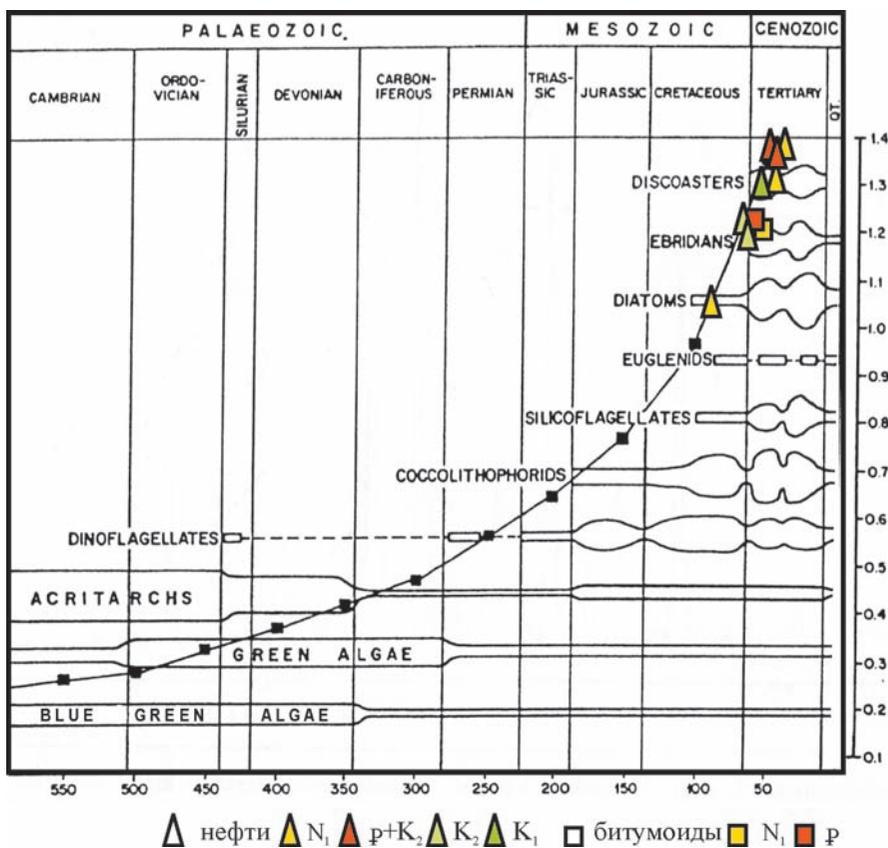


Рис. 20. График соотношения St<sub>28</sub>/St<sub>29</sub> как функции геологического времени

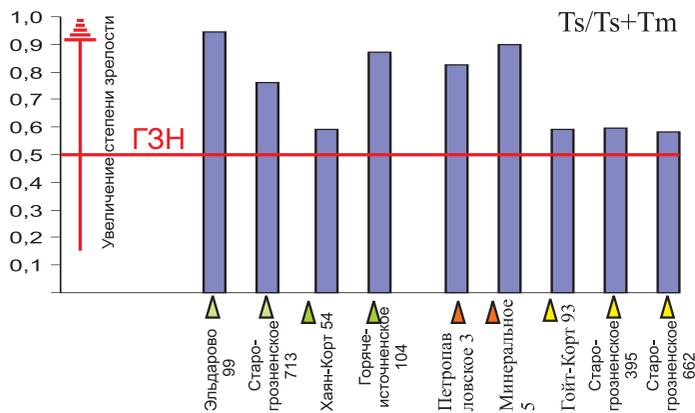


Рис. 21. Гистограмма распределения параметра  $T_s/(T_m + T_s)$  в разновозрастных нефтях

в седиментогенезе и диагенезе для исходного органического вещества указывают и относительно низкие концентрации гомогопана  $C_{35}$ . Значения гомогопанового индекса ( $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ ) для всех исследованных нефтей варьирует в пределах 0,03-0,08.

По мнению некоторых исследователей (Петров и др., 1994; Петров и др., 1991) отношение триснорнеогопана к трисноргопану зависит также от катагенетической превращенности нефтей: увеличивается с повышением зрелости и в главной зоне нефтеобразования составляет 1, а на поздних стадиях катагенеза – 5-10. Эта закономерность отчетливо подтверждается на примере исследованных нефтей: наиболее высокие значения  $T_s/(T_m + T_s)$  установлены для нефтей, залегающих на больших глубинах и в жестких термобарических условиях (Рис. 21).

Впервые для нефтей данного региона проведены хромато-масс-спектрометрические исследования ароматической фракции нефтей. В исследованных нефтях выявлены моно- и триароматические стероиды, фенантрен и его метильные гомологи, диметилнафталины, дибензотиофены (Рис. 22).

Судя по распределению моноароматических стероидов состава  $C_{27}-C_{29}$  (Рис. 23), исходное органическое вещество исследованных нефтей состоит преимущественно из фитопланктона (Waples, Machihara, 1991).

Степень зрелости нефтей по соотношению  $TA/TA+MA$  (0,72-0,86) соответствует уровню «нефтяного окна». Это подтверждается и значениями метилфенантренового индекса (MPI-1), который варьирует в пределах 0,78-0,84.

Значения параметра 4-МДБТ/1-МДБТ, основанного на разной термодинамической устойчивости гомологов одного ряда, изменяются в широких пределах – от 2,77 до 14,56. По этому коэффициенту нефти меловых и мел-палеогеновых залежей образованы в «позднюю генерацию» (4-15), а караганская нефть Старогрозненского месторождения – на стадии «нефтяного окна».

### Генетические корреляции «нефть-нефть»

Для выявления генетических сходств и различий изученных нефтей проводился анализ «звездных» диаграмм, построенных по биомаркерным характеристикам.

Корреляция нефтей проводилась по соотношениям между концентрациями пар углеводородов, близких по химической структуре и температурам кипения (Дахнова и

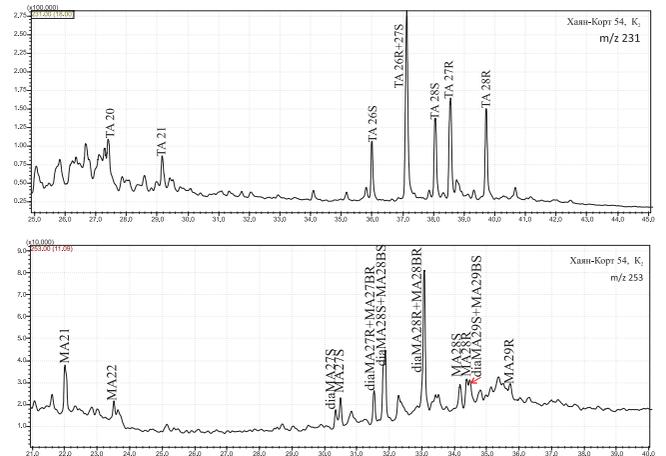


Рис. 22. Пример масс-фрагментограммы три- и моноароматических стероидов ( $m/z$  231 и 253) ароматической фракции верхнемеловой нефти (скв. Хаян-Корт-54)

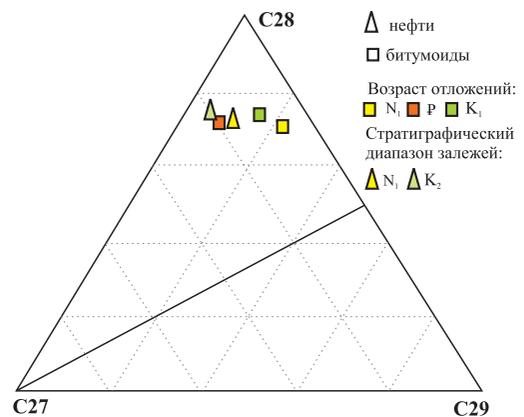


Рис. 23. Треугольная диаграмма для стероидов  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$

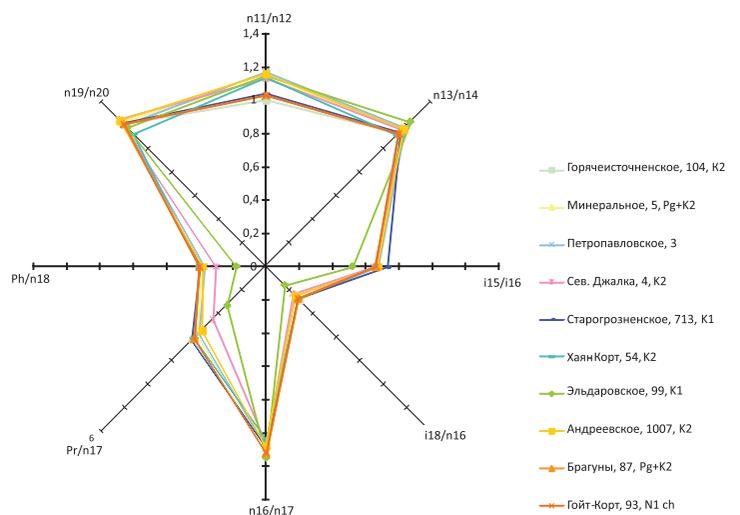


Рис. 24. Корреляция нефтей по соотношениям концентраций пар близких углеводородов

др., 2007). Мы использовали следующие соотношения:  $n11/n12$ ,  $n13/n14$ ,  $i15/i16$ ,  $i18/n16$ ,  $n16/n17$ ,  $Pr/n17$ ,  $Ph/n18$ ,  $n19/n20$  (Рис. 24).

По распределению нормальных и изо-алканов практически все изученные нефти (включая даже нефть из чокракской залежи месторождения Гойт-Корт), характеризуются очень близким составом.

Исключение составляют среднемиоценовые нефти Старогрозненского месторождения, в которых

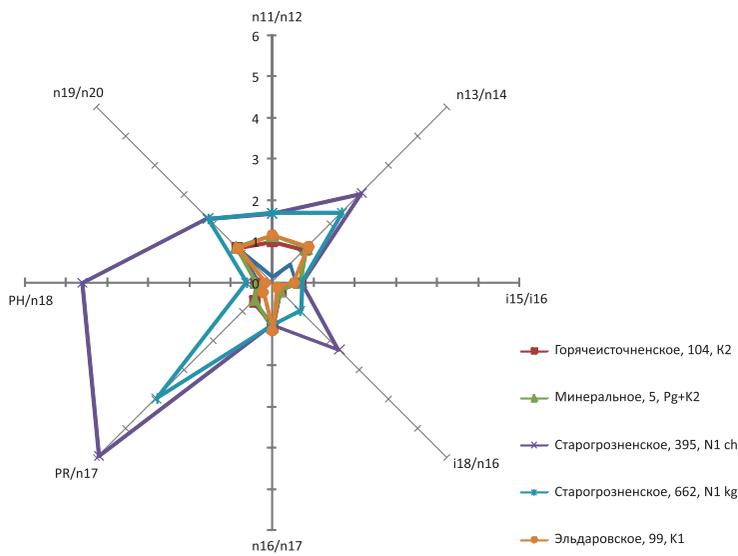


Рис. 25. Звездные диаграммы разновозрастных нефтей

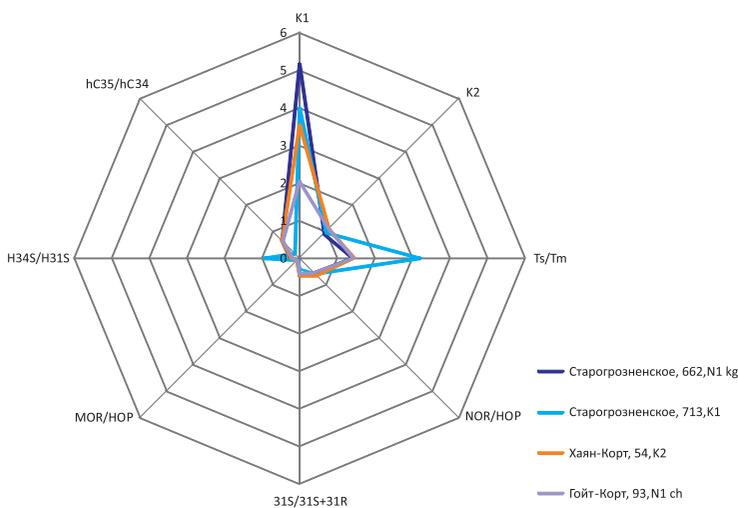


Рис. 26. Звездная диаграмма по стерановым и гопановым коэффициентам

наблюдаются заметно высокие концентрации н-алканов  $C_8-C_{11}$  и значительное уменьшение пиков более высокомолекулярных соединений на фоне повышенных содержаний изо-алканов (29-36%). Коэффициент нечетности CPI составляет 0,59 и 0,92. Пристан преобладает над фитаном (1,53 и 8,23), отношения изо-алканов к нормальным ( $iC_{19}/nC_{17}$  и  $iC_{20}/nC$ ) очень высокие, что характеризует исходное вещество лагунного генезиса со значительной примесью наземного ОВ, которое накапливалось в слабовосстановительных и субокислительных условиях. Это находит отражение и в звездных диаграммах (Рис. 25).

По распределению стерановых и гопановых коэффициентов заметно отличается нефть из нижнемеловой залежи Старогрозненского месторождения (Рис. 26). Остальные нефти по конфигурации звездных диаграмм характеризуются достаточным сходством.

Сравнительный анализ звездных диаграмм нефтей из разновозрастных залежей многопластового месторождения Заманкул выявил резкое отличие верхнеюрской нефти от меловых и майкопских нефтей, что может свидетельствовать о наличии нескольких (как минимум двух) источников УВ в данном районе (Рис. 27).

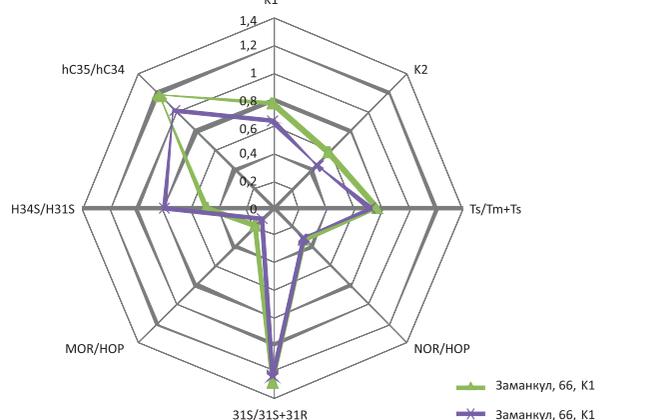
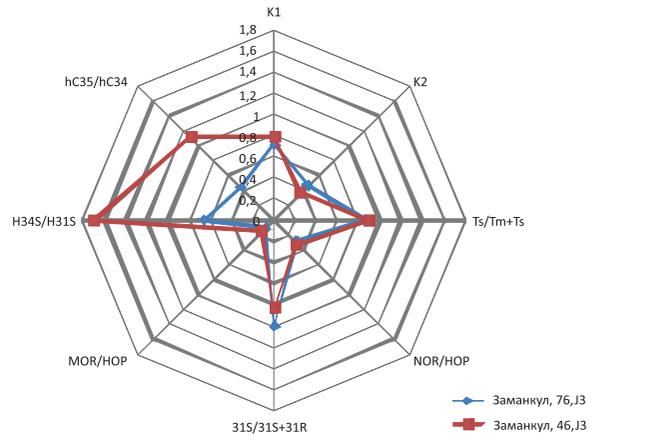
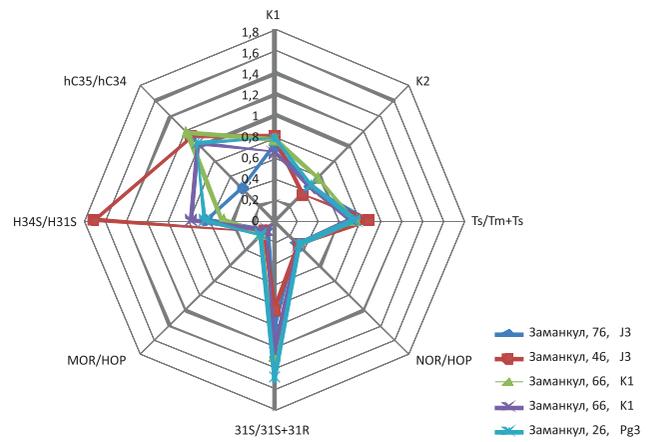


Рис. 27. Биомаркерные параметры нефтей из разновозрастных залежей месторождения Заманкул.

### Генетические корреляции «РОВ-нефть»

Для определения возможных источников УВ проводился сравнительный анализ распределения генетических параметров изученных нефтей и битумоидов. Результаты генетических корреляций представлены на комбинированной звездной диаграмме (Рис. 28).

Видно, что из изученных битумоидов нефтематеринских свит определенным сходством биомаркерных параметров с меловыми и неогеновыми нефтями обладает хадумский битумоид. По стерановым коэффициентам K1 и K2 он является менее преобразованным, а по гопановому индексу (Ts/Tm) - более «морским».

Петерс и Молдован (Peters, Moldowan, 1993) считают, что весьма надежным геохимическим инструментом для корреляции нефтей и ОВ пород является сопоставление содержания  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  и  $C_{29}$  моноароматических стероидов.

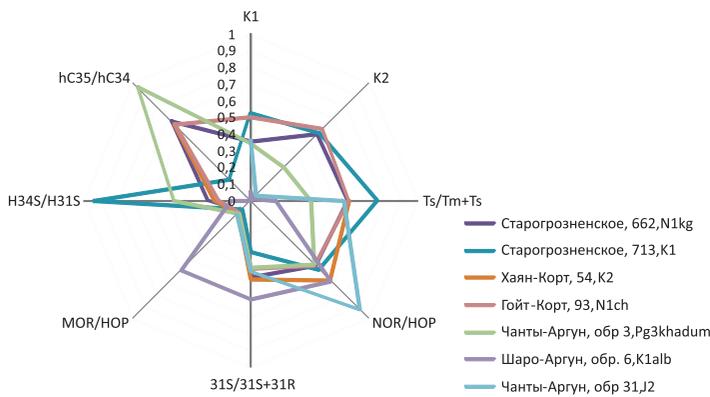


Рис. 28. Звездная диаграмма по стерановым и гопановым коэффициентам битумоидов и нефтей

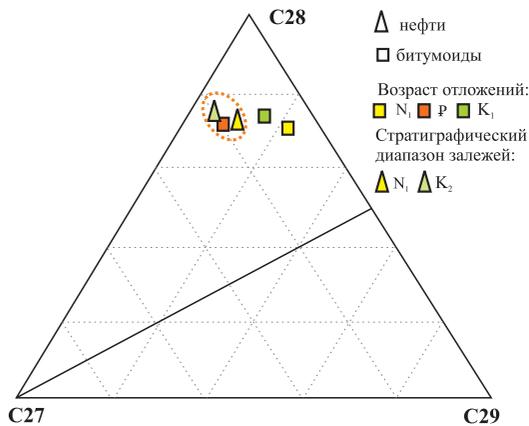


Рис. 29. Соотношения моноароматических стероидов на треугольной диаграмме

Ароматизация терпеноидов начинается на ранних стадиях диагенеза, когда и образуются моноароматические стероиды. Их наличие предполагает, что нефти не подвергались воздействию высоких температур, иначе они бы трансформировались в триароматические УВ. На треугольной диаграмме соотношений моноароматических стероидов  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  также наиболее близок к верхнемеловым и неогеновым нефтям битумоид из хадумского горизонта (Рис. 29).

Дополнительными аргументами в пользу «палеогенового» источника для исследованных нефтей являются также и высокие значения «критерия Грэхема» ( $>1,2$ ), указывающие на кайнозойский возраст исследованных нефтей.

Вместе с тем, учитывая ограниченный объем биомаркерных исследований ОВ нефтематеринских отложений, сделать однозначный вывод об источнике (источниках?) углеводородов для мезозойских и кайнозойских залежей Терско-Каспийского прогиба сложно. Скорее всего, мы имеем дело со сложной природной смесью УВ из различных источников, претерпевшей значительные изменения в процессе сложной геологической истории региона.

## Литература

Дахнова М.В. Применение геохимических методов исследований при поисках, разведке и разработке месторождений углеводородов. *Геология нефти и газа*. 2007. №2. С. 81-89.

Петров Ал.А. Биометки и геохимические условия преобразования нефтей России. *Геология нефти и газа*. 1994. № 6. С. 13-19.

Петров Ал.А. Геохимическое значение стеранов. Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа. М: ИГИРГИ. 1991. С. 21-30.

Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых. М: Изд-во Московского университета. 2010. 342 с.

Чахмахчев А.В. Углеводороды-биомаркеры как показатели геологического возраста нефти. *Геохимия*. 1993. № 12. С. 1806-1813.

Connon J., Cassou A.M. Properties of gases and petroleum lipids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. No. 44. Pp. 1-23.

Grantham P., Warefield I. Variation in the steranes carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organ. Geochem*. 1988. V.12. Pp. 61.

Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Prentice Hall: Englewood Cliffs. New Jersey. 1993. 353 p.

Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for Geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum exploration. *Tulsa AAPG*. 1991. 91 p.

## Сведения об авторах

**Нурдин Шамаевич Яндарбиев** – доцент, кандидат геолого-минералогических наук, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(917)512 21 19, e-mail: yandarbiev@mail.ru

**Елена Владимировна Козлова** – старший научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Центр добычи углеводородов

Сколковский институт науки и технологий

Россия, 143026, Москва, ул. Нобеля, 3

e-mail: e.kozlova@skoltech.ru

**Наталья Петровна Фадеева** – вед. науч. сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(495)939 24 98

e-mail: fadeeva\_nataly@mail.ru

**Олег Владимирович Крылов** – доцент, кандидат геолого-минералогических наук, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(495)939 15 37, e-mail: krylov@geol.msu.ru

**Юрий Владимирович Наумчев** – аспирант, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

e-mail: yurana@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.03.2017

Принята к публикации 21.04.2017

Опубликована 20.05.2017

## Geochemistry of hydrocarbons of the Terek-Caspian trough

N.Sh. Yandarbiev<sup>1</sup>, E.V. Kozlova<sup>2</sup>, N.P. Fadeeva<sup>1</sup>, O.V. Krylov<sup>1</sup>, Yu.V. Naumchev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

**Abstract.** Within the Terek-Caspian oil and gas bearing basin of the Eastern Ciscaucasia, oil deposits occur in a wide stratigraphic range of rocks of the Mesozoic-Cenozoic section, from the Jurassic, at depths from 5800 to 200 m. In the sedimentary section, carbonate and terrigenous Middle Jurassic, Lower Cretaceous, Oligocene-Lower Miocene and Miocene oil-mother rocks are distinguished. Organic matter from them have different geochemical characteristics and different maturity to realize the generation potential. The article presents the results of a comprehensive study of potential petroleum-bearing rocks and hydrocarbon fluids from the Terek-Sunzha folded zone of the Terek-Caspian Trough, including lithological, chemical-bituminological, pyrolytic, chromatographic and chromatographic-mass spectrometry investigations. A detailed description of hydrocarbon fluids at the molecular level and genetic correlations of oil-oil and oil-organic matter are given. Specific features of the oil deposits of the Mesozoic-Cenozoic section are noted. Among the studied bitumens, the chromatographic characteristics of the extractable organic matter from the Khadum carbonate-clayey deposits and oils from the Cretaceous and Neogene reservoirs are most similar. The composition of a complex natural mixture of hydrocarbons from various sources, with different maturation during the geological history of the region, does not allow making unambiguous conclusions about the source or sources of hydrocarbons for the deposits of the Terek-Caspian Trough.

**Keywords:** hydrocarbons, bitumen, source rock, star diagrams.

**For citation:** Yandarbiev N.Sh., Kozlova E.V., Fadeeva N.P., Krylov O.V., Naumchev Yu.V. Geochemistry of hydrocarbons of the Terek-Caspian trough. *Georesursy = Georesources*. 2017. Special issue. Part 2. Pp. 227-239. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.22>

### References

- Dahnova M.V. Application of geochemical research methods for prospecting, exploration and development of hydrocarbon fields. *Geologiya nefi i gaza = The geology of oil and gas*. 2007. No. 2. Pp. 81-89. (In Russ.)
- Chahmahchev A.V. Hydrocarbons-biomarkers as indicators of the geological age of oil. *Geohimiya = Geochemistry*. 1993. No. 12. Pp. 1806-1813. (In Russ.)
- Connon J., Cassou A.M. Properties of gases and petroleum lipids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. No. 44. Pp. 1-23.

Grantham P., Warefield I. Variation in the steranes carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organ. Geochem.* 1988. V.12. Pp. 61.

Petrov A.I.A. Biometrics and geochemical conditions for the transformation of Russia's oils. *Geologiya nefi i gaza = The geology of oil and gas*. 1994. No. 6. Pp. 13-19. (In Russ.)

Petrov A.I.A. Geochemical significance of steranes. *Nauchno-prikladnye aspekty geohimii nefi i gaza* [Scientific and Applied Aspects of Oil and Gas Geochemistry]. Moscow: IGIRGI. 1991. Pp. 21-30. (In Russ.)

Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Prentice Hall: Englewood Cliffs. New Jersey. 1993. 353 p.

Soboleva E.V., Guseva A.N. Khimiya goryuchih iskopaemyh [Chemistry of combustible minerals]. Moscow: Moscow State University Publ. 2010. 342 p. (In Russ.)

Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for Geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum exploration. Tulsa. AAPG. 1991. 91 p.

### About the Authors

*Nuridin Sh. Yandarbiev* – Associate Professor, PhD in Geology and Mineralogy, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1  
Phone: +7(917)512 21 19, e-mail: [yandarbiev@mail.ru](mailto:yandarbiev@mail.ru)

*Elena V. Kozlova* – PhD in Geology and Mineralogy, Senior Researcher, Hydrocarbon Production Centre Skolkovo Institute of Science and Technology  
Russia, 143026, Moscow, Nobel St., 3

*Nataliya P. Fadeeva* – Leading Researcher, PhD in Geology and Mineralogy, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1  
Phone: +7(495)939 24 98, e-mail: [fadeeva\\_nataly@mail.ru](mailto:fadeeva_nataly@mail.ru)

*Oleg V. Krylov* – Associate Professor, PhD in Geology and Mineralogy, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1  
Phone: +7(495)939 15 37, e-mail: [krylov@geol.msu.ru](mailto:krylov@geol.msu.ru)

*Yurii V. Naumchev* – PhD student, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1  
e-mail: [yurana@mail.ru](mailto:yurana@mail.ru)

Manuscript received 15 March 2017;

Accepted 21 April 2017;

Published 20 May 2017