

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАМЕТРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ И СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ ДОКЕМБРИЙСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АЛДАНО-МАЙСКОЙ ВПАДИНЫ

И.Д. Тимошина, Л.С. Борисова

TimoshinaID@ipgg.sbras.ru, BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

Таблица 1. Концентрации  $C_{opt}$ , его пиролитические характеристики и изотопный состав

№	Скважина	Глубина, м	Возраст	Свита	Порода	Н.о., % на породу		$T_{max}$ , °C	$\delta^{13}C_{opt}$ , ‰	
						$C_{opt}$	HI, мгУВ/г $C_{opt}$			
1	Скв. Усть-Майская-366	1713,88	V	сарданинская	глинист. доломит	17,0	0,2	71	435	-28,0
2		1748,32	V	сарданинская	аргиллит	93,5	0,4	80	436	-26,4
3		1929,4	R <sub>3</sub>	усть-кирбинская	алевропелит	91,0	0,2	76	439	
4		3002,33	R <sub>3</sub>	кандыкская	аргиллит	89,5	0,2	49	448	
5		3015,5	R <sub>3</sub>	кандыкская	алевроаргиллит	74,0	0,9	187	447	-32,0
6		3024,94	R <sub>3</sub>	кандыкская	алевроаргиллит	78,0	0,3	31	452	-28,3
7		3133	R <sub>3</sub>	игниканская	песчаник	64,5	0,6	22	449	-26,1
8		3214,3	R <sub>3</sub>	игниканская	известняк	2,3	0,2	66	457	-26,9
9		3215,18	R <sub>3</sub>	игниканская	известняк	2,0	0,2	76	461	-26,3
10		3474,49	R <sub>3</sub>	нерюенская	черн. аргиллит	93,0	1,2	25	452	-28,2
11	Обнажения р.Мая		R <sub>3</sub>	мильконская	долом., изв.	1,2	0,2	205	430	
12			R <sub>2</sub>	ципандинская	черн. изв.	5,6	0,7	395	442	
13			R <sub>2</sub>	ципандинская	черн. изв.	7,0	0,8	267	443	
14			R <sub>2</sub>	ципандинская	т.-кор. изв. арг.	53,5	3,3	434	430	

Докембрийские битумоиды являются сложным объектом для изучения, поскольку часто имеют высокую преобразованность, которую не всегда можно проверить углепетрографическим методом из-за отсутствия подходящих мацералов, данные пироллиза могут быть искажены за счет присутствия твердых битумов, последнее повышает  $C_{opt}$  и снижает битумоидный коэффициент ( $\beta$ ), поэтому всегда остается сомнение в автохтонности битумоидов и соответственно в интерпретации данных по углеводородам (УВ)-биомаркерам. Привлекательными для изучения асфальтенов можно проверить генетические и катагенетические построения по УВ-биомаркерам, учитывая, что асфальтены отстают от керогена по катагенезу и довольно долго сохраняют состав и структуру, а также менее миграционноспособны и представляют собой наиболее автохтонную часть битумоидов.

Ранее докембрийское органическое вещество (ОВ) Алдано-Майской впадины Сибирской платформы было изучено в ряде работ Т.К. Баженовой и др. (1981, 2011, 2014) Н.И. Матвиенко и П.Н. Соболева (1984), П.Н. Соболева (1987), М.В. Дахновой и др. (2014), Т.М. Парфеновой и др. (2014, 2019), А.Ф. Сафронова и др. (2015), П.Н. Соболева и др. (2017), Е.А. Суловой и др. (2017). В настоящее исследование включены изученные ранее 4 образца из обнажений р. Мая [1, 2].

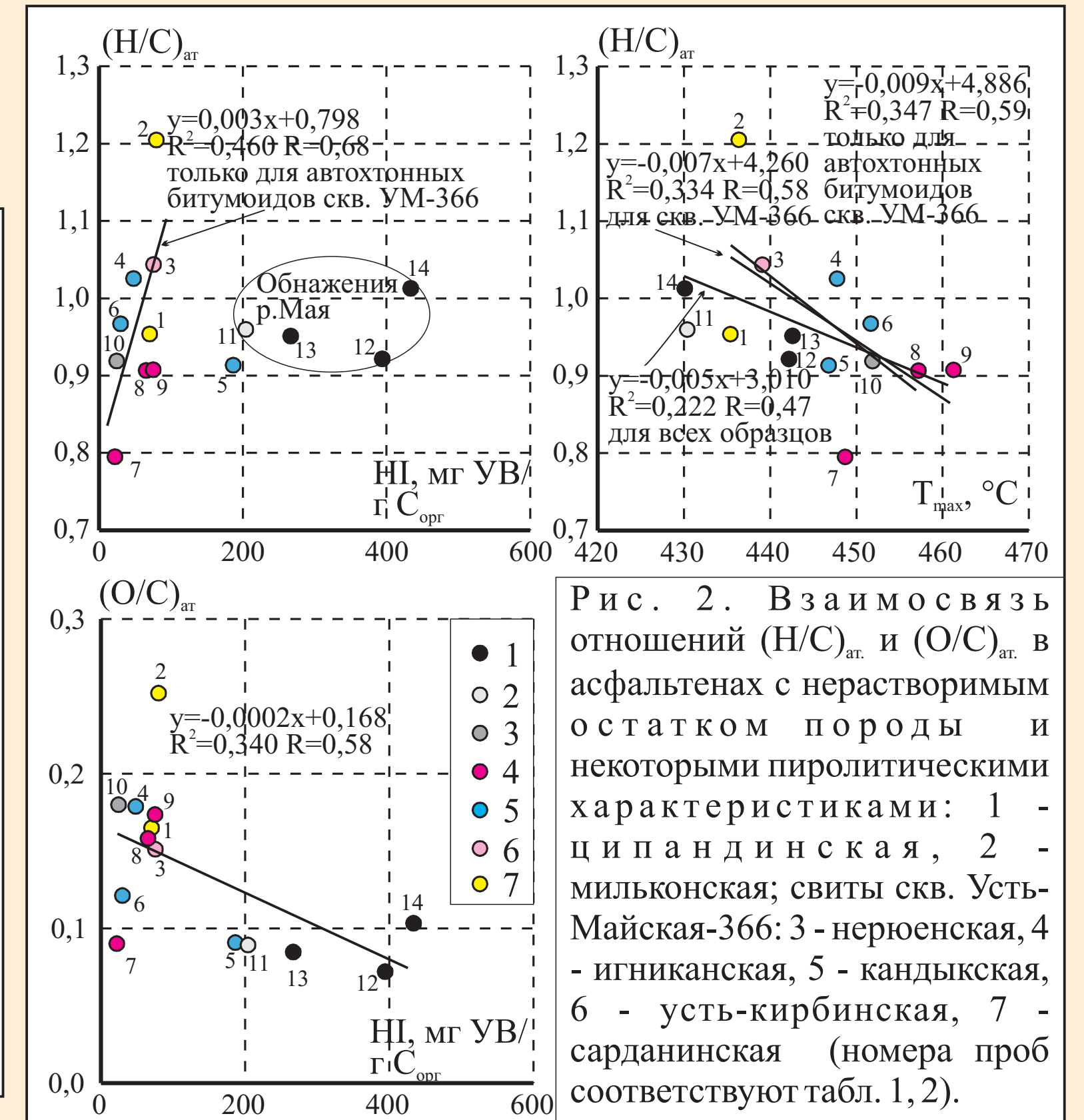


Рис. 2. Взаимосвязь отношений  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах с нерастворимым остатком породы и некоторыми пиролитическими характеристиками: 1 - ципандинская, 2 - мельконская; свиты скв. Усть-Майская-366: 3 - нерюенская, 4 - игниканская, 5 - кандыкская, 6 - усть-кирбинская, 7 - сарданинская (номера проб соответствуют табл. 1, 2).

Таблица 2. Концентрации, групповой состав битумоидов и элементный состав асфальтенов

№	$b_{bit}$ , % на породу	$\beta$ , %	Насыщ. УВ	Аром. УВ	Смола	Асфальтены	Элементный состав асфальтенов	
							$(H/C)_{at}$	$(O/C)_{at}$
1	0,007	3,0	27,5	11,9	49,4	11,2	1,0	0,16
2	0,005	1,0	35,0	11,5	49,9	3,5	1,2	0,25
3	0,007	2,1	16,9	11,4	61,9	9,7	1,0	0,15
4	0,007	2,7	21,2	6,6	55,2	17,0	1,0	0,18
5	0,211	17,9	67,8	11,4	18,3	2,5	0,9	0,09
6	0,008	1,7	29,3	9,4	51,6	9,8	1,0	0,12
7	0,009	1,2	9,9	13,4	40,1	36,6	0,8	0,09
8	0,007	3,2	32,8	8,5	41,0	17,7	0,9	0,16
9	0,015	5,4	50,5	9,5	31,7	8,3	0,9	0,17
10	0,007	0,5	32,4	10,8	51,8	5,1	0,9	0,18
11	0,036	17,1	38,0	3,1	48,3	10,6	1,0	0,09
12	0,033	5,1	9,2	16,1	42,7	32,1	0,9	0,07
13	0,029	3,8	12,2	14,2	46,6	27,1	1,0	0,08
14	0,094	2,8	10,4	17,5	60,9	11,3	1,0	0,10

В работе проведено сравнительное исследование асфальтенов и соединений насыщенной и ароматической фракции образцов Алдано-Майской впадины (табл. 1): 10 (нерюенская, игниканская, кандыкская, усть-кирбинская, сарданинская свиты) из скв. Усть-Майская-366 (УМ-366) и 4 (ципандинская, мельконская свиты) из обнажений р. Мая. Образцы низкоуглеродистые (0,2-0,9 %  $C_{opt}$ ), кроме нерюенского и ципандинского аргиллитов (1,2-3,3 %  $C_{opt}$ ). Судя по данным пироллиза, ОВ образцов р. Мая сохранило высокий генерационный потенциал (водородный индекс HI составляет 205-434 мгУВ/г  $C_{opt}$ ) и слабо преобразовано ( $T_{max}$  в пределах 430-443 °C). В образцах скв. УМ-366 в основном HI < 100 мгУВ/г  $C_{opt}$  за исключением 1 из образцов кандыкской свиты (HI=187 мгУВ/г  $C_{opt}$ ), ОВ которого к тому же обогащено изотопом  $^{13}C$  ( $\delta^{13}C_{opt} = -32,0$  ‰, в то время как в остальных образцах  $\delta^{13}C_{opt}$  составляет (-28,3)-(-26,1) ‰). Катагенетическая преобразованность ОВ скв. УМ-366 в целом выше, чем в ОВ р. Мая ( $T_{max}$  в пределах 435-461 °C) и растет вниз по разрезу. Однако следует учитывать, что присутствие битумов может завысить HI и снизить  $T_{max}$  и  $\delta^{13}C_{opt}$ .

Образцы бедны битумоидами (табл. 2), кроме содержащего аллохтонный ( $\beta=17,9$  %) битумоид ( $b_{bit}=0,2113$  %) кандыкского образца. Концентрации асфальтенов в образцах варьируют широко (2,5-36,6 %).

На диаграмме ван-Кревелена (рис. 1) изученные асфальтены р. Мая расположены вдоль нижней границы керогена II в области юрских зрелых аквагенных асфальтенов Западной Сибири [2]. Характеризуются они и близкими, но, по-видимому, более преобразованными параметрами структуры: при относительно невысокой степени ароматичности ( $(H/C)_{at}$ ) часть образцов характеризуются высокой степенью конденсированности ароматических структур. Асфальтены скв. УМ-366 занимают область между типами керогена II и III, причем нерюенский и игниканские тяготеют к верхней границе керогена III. Возможно ОВ этих отложений имеет более высокую стадию преобразованности (о чем свидетельствует более низкие значения  $(H/C)_{at}$  в асфальтенах) по сравнению с образцами усть-кирбинской и кандыкской свит. Кроме того, кандыкский образец ( $\beta=17,9$  %,  $\delta^{13}C_{opt} = -32,0$  ‰, HI=187 мгУВ/г  $C_{opt}$ ) по  $(H/C)_{at}$  асфальтенов (0,9) более преобразован и менее окислен ( $(H/C)_{at}=0,9$ ,  $(O/C)_{at}=0,09$ ), по сравнению с 2 другими кандыкскими образцами ( $\beta=2$  %,  $\delta^{13}C_{opt} = -28$  ‰, HI=40 мгУВ/г  $C_{opt}$ ,  $(H/C)_{at}=1,0$ ,  $(O/C)_{at}=0,12$  и 0,18) (табл. 1, 2).

По характеристикам насыщенных биомаркеров (табл. 3) все битумоиды аквагенные ( $nC_{27}/nC_{17} < 1$ , Pr/Ph в среднем 1,2, в стернах  $C_{29}/C_{27}$  в среднем 1,4, в гопанах Ts/Tm в среднем 1,0, в трицикланах  $2 \times C_{19,20}/C_{23,26}$  в среднем 1,0). Во всех образцах зафиксированы 12- и 13-монометилалканы в разных количествах. Накопление ОВ происходило в глинистом осадке (в стернах в основном  $\beta\alpha/(\alpha+\beta)$  0,3), диагенез – в морском осадке без сероводородного заражения (в гомопопанах  $C_{33}/C_{34} < 1$ ).

Выявлена прямая связь HI в ОВ с  $(H/C)_{at}$  асфальтенов для автохтонных битумоидов скв. УМ-366 и менее отчетливая обратная HI с  $(O/C)_{at}$  для всех битумоидов, а также обратная связь  $(H/C)_{at}$  с  $T_{max}$  (рис. 2). Отмечена обратная зависимость  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах от концентрации асфальтенов и прямая связь с отношением смола/асфальтены – чем более преобразованы асфальтены, тем меньше их концентрация (рис. 3).

Для УВ-биомаркеров насыщенной фракции отмечена прямая зависимость между  $(H/C)_{at}$  и Pr/Ph (рис. 4). Видимо, эта корреляция отражает катагенетическую преобразованность. В стернах отношение  $C_{29}/C_{27}$  обнаруживает обратную связь с  $(O/C)_{at}$  (рис. 4). Вероятно, здесь проявлен не катагенез, а другие факторы, возможно генетические.

Связь катагенетических параметров ароматической фракции с  $(H/C)_{at}$  в асфальтенах наиболее четко проявлена для MPI-1 в битумоидах скв. УМ-366 (рис. 5). Так, кандыкский аллохтонный битумоид имеет высокое значение MPI-1=1,0 (между  $MK_1^2$ - $MK_2$  и  $MK_2$ - $MK_3$ ) и для него фиксируется повышение ТАСИ и MDR в асфальтенах  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  по сравнению с другими образцами свиты. Вероятно, этот битумоид мигрировал из более погруженных отложений. Аналогичная зависимость отмечена и для игниканского битумоида из песчаника. Битумоид сарданинского аргиллита наоборот имеет очень высокие  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах и очень низкие MPI-1 и MDR и, вероятно, эти характеристики отражают реальный катагенез ОВ сарданинской свиты.

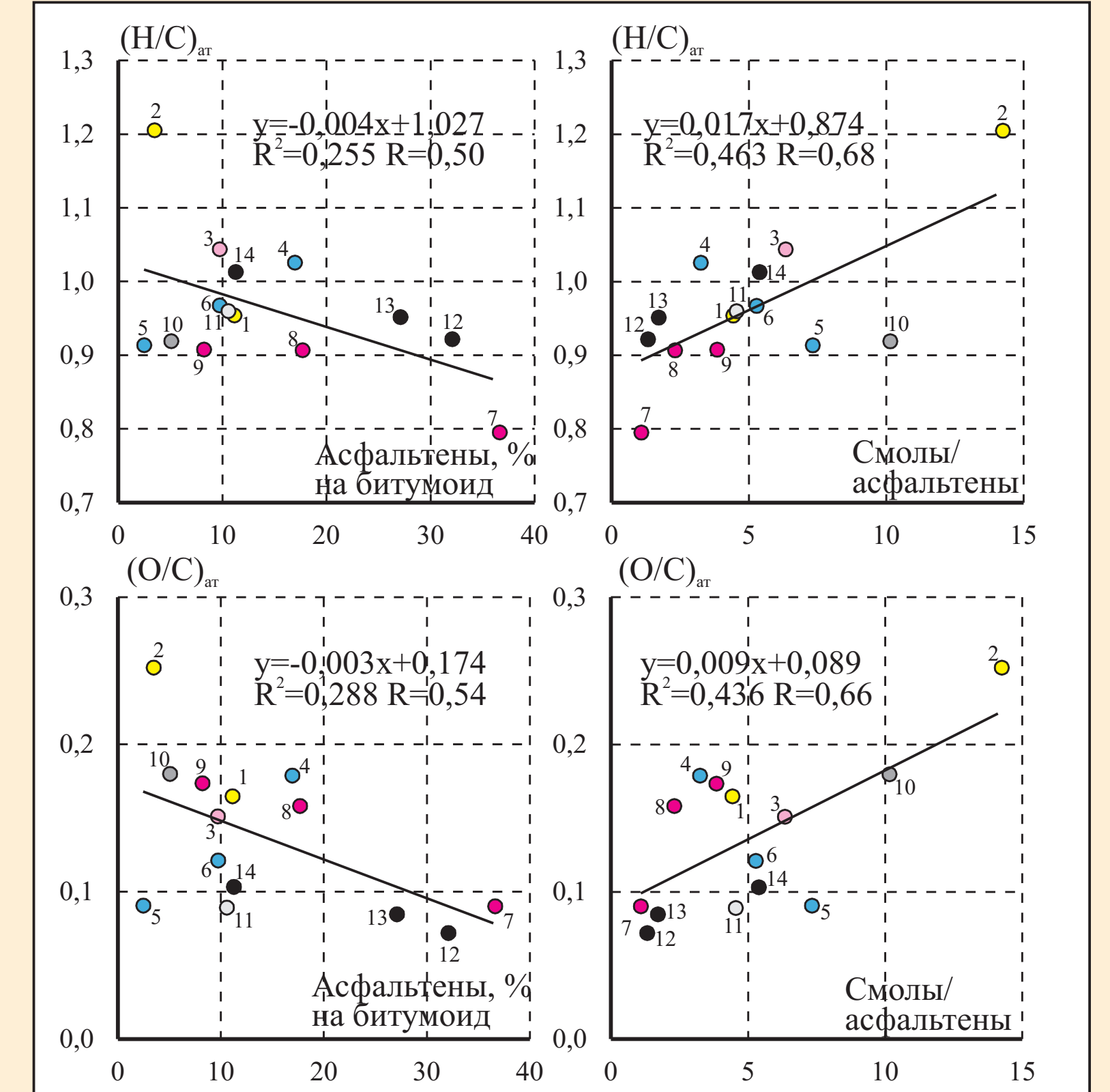


Рис. 3. Взаимосвязь отношения  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах с концентрацией асфальтенов (условные обозначения на рис. 2).

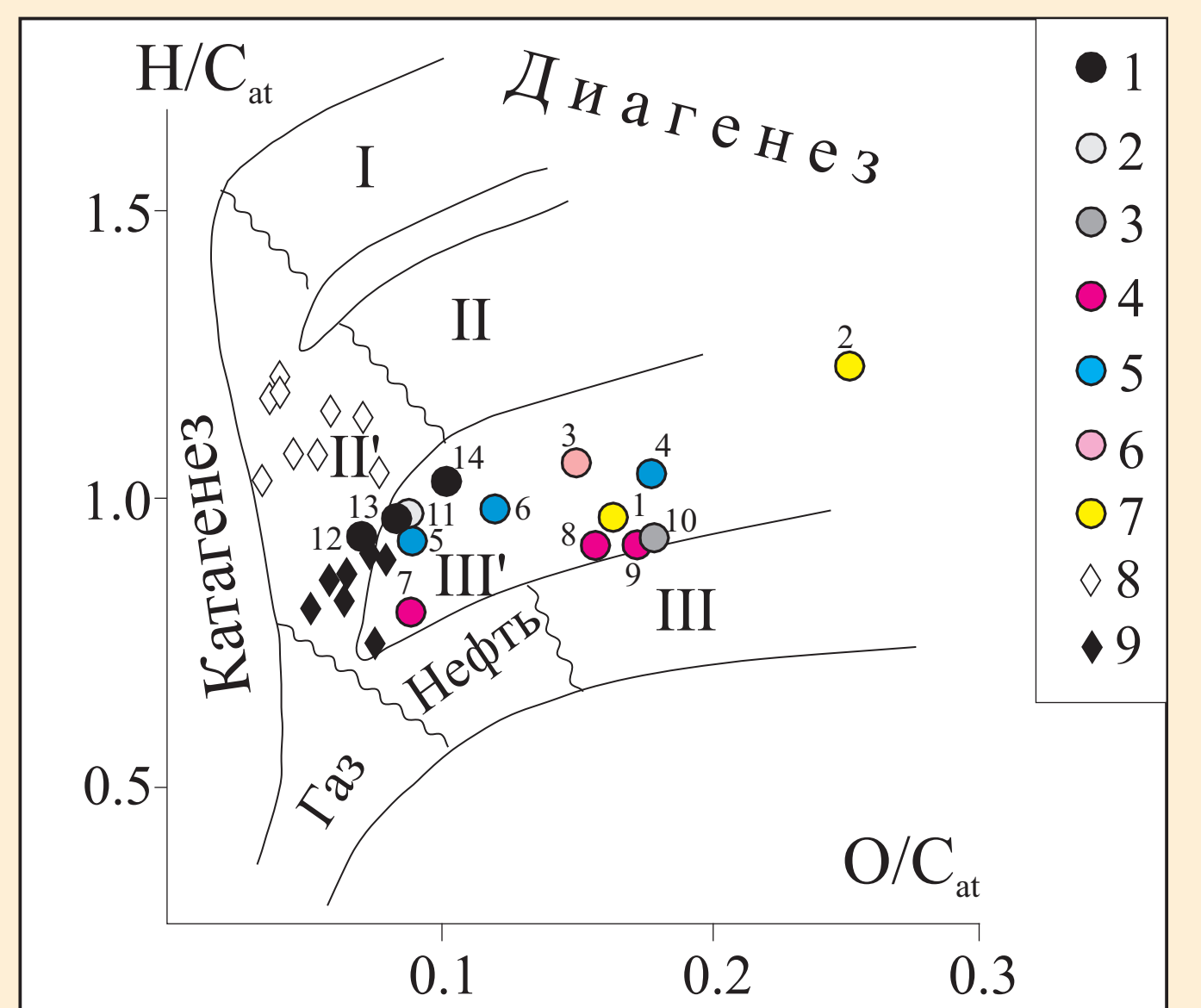


Рис. 1. Диаграмма Ван-Кревелена по асфальтенам (I, II, III – типы керогенов: озерный, морской и континентальный соответственно; II', III' – типы асфальтенов по Л.С. Борисовой (2004): морской и континентальный) в образцах докембрия Алдано-Майской впадины, свиты в обнажениях р. Мая: 1 – ципандинская, 2 – мельконская; свиты скв. Усть-Майская-366: 3 – нерюенская, 4 – игниканская, 5 – кандыкская, 6 – усть-кирбинская, 7 – сарданинская; для сравнения юрское ОВ Западной Сибири: 8 – аквагенное, 9 – террагенное (номера проб соответствуют табл. 1, 2).

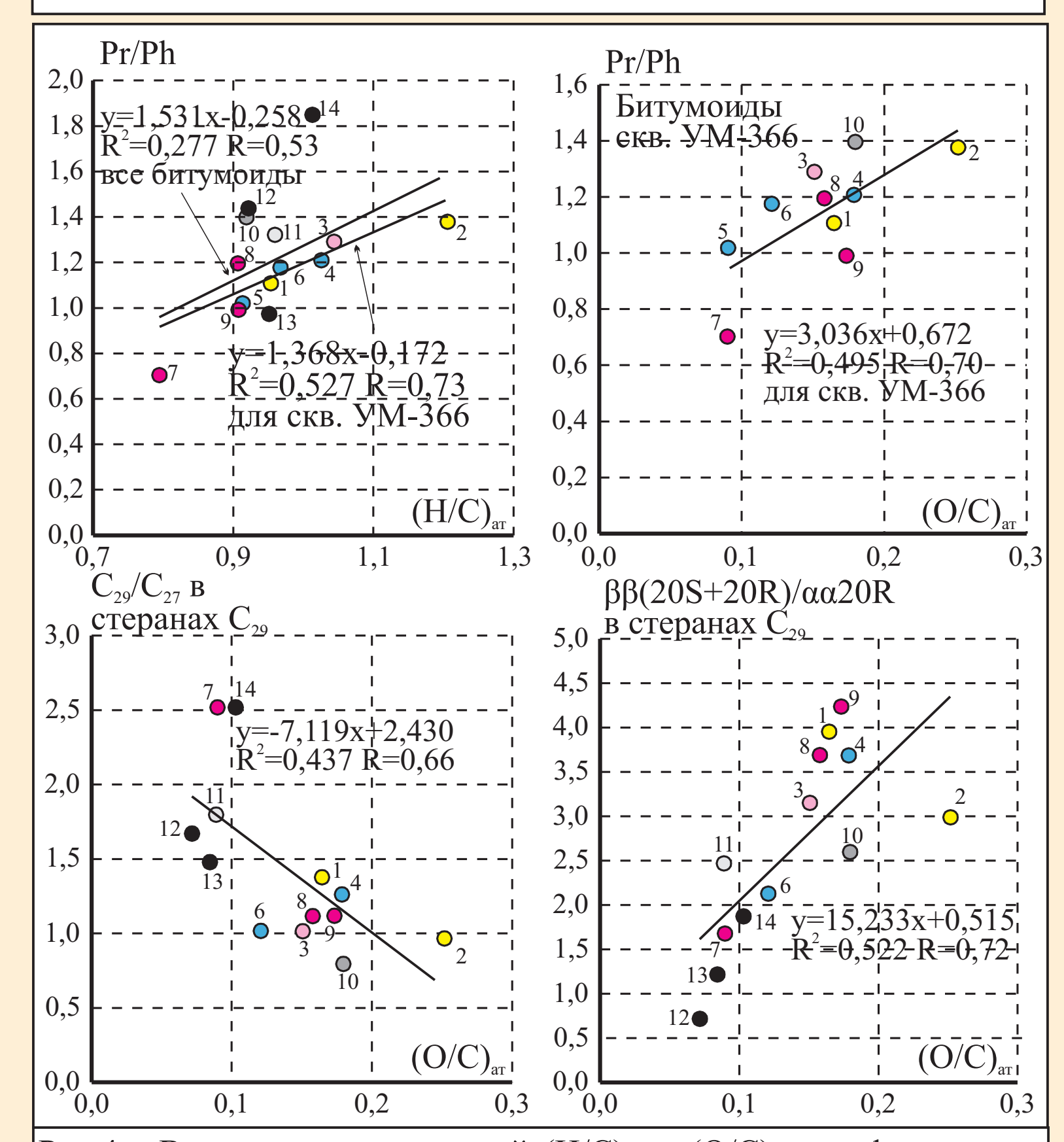


Рис. 4. Взаимосвязь отношений  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах с некоторыми параметрами насыщенных углеводородов-биомаркеров (условные обозначения на рис. 2).

Выводы.

Нефтематеринские толщи могут быть локализованы в нерюенской и ципандинской свитах, которые содержат обогащенные  $C_{opt}$  аргиллиты.

Битумоиды рифа скв. УМ-366 подобны нерюенскому автохтонному, их катагенетическая преобразованность не превышает его преобразованность. Ряд характеристик (в целом увеличение  $T_{max}$  для  $C_{opt}$ , уменьшение  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах, увеличение MPI-1 и MDR в ароматической фракции) указывают на увеличение катагенетической преобразованности вниз по разрезу скважины.

Катагенетическая преобразованность ОВ ципандинской и мельконской свит в обнажениях р. Мая ниже, чем в рифе скв. УМ-366, судя по меньшим значениям  $T_{max}$ , MPI-1 и MDR, большим  $(H/C)_{at}$  в асфальтенах (чем для нижней части разреза УМ-366), а также менее окислено (меньше  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах). Кроме того, судя по высоким HI, ОВ ципандинской и мельконской свит не исчерпало свой генерационный потенциал, как ОВ скв. УМ-366.

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011

Литература:

- Тимошина И.Д. Геохимия органического вещества неопротероза на юго-востоке Сибирской платформы / И.Д. Тимошина, Л.Н. Болдушевская // Георесурсы. – 2020. – Т. 22. – № 4. – С. 41–54.
- Борисова Л.С. Состав и структура асфальтенов в диа- и катагенезе / Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина // Петролеумика. – 2022 – Т. 2. – в печати.

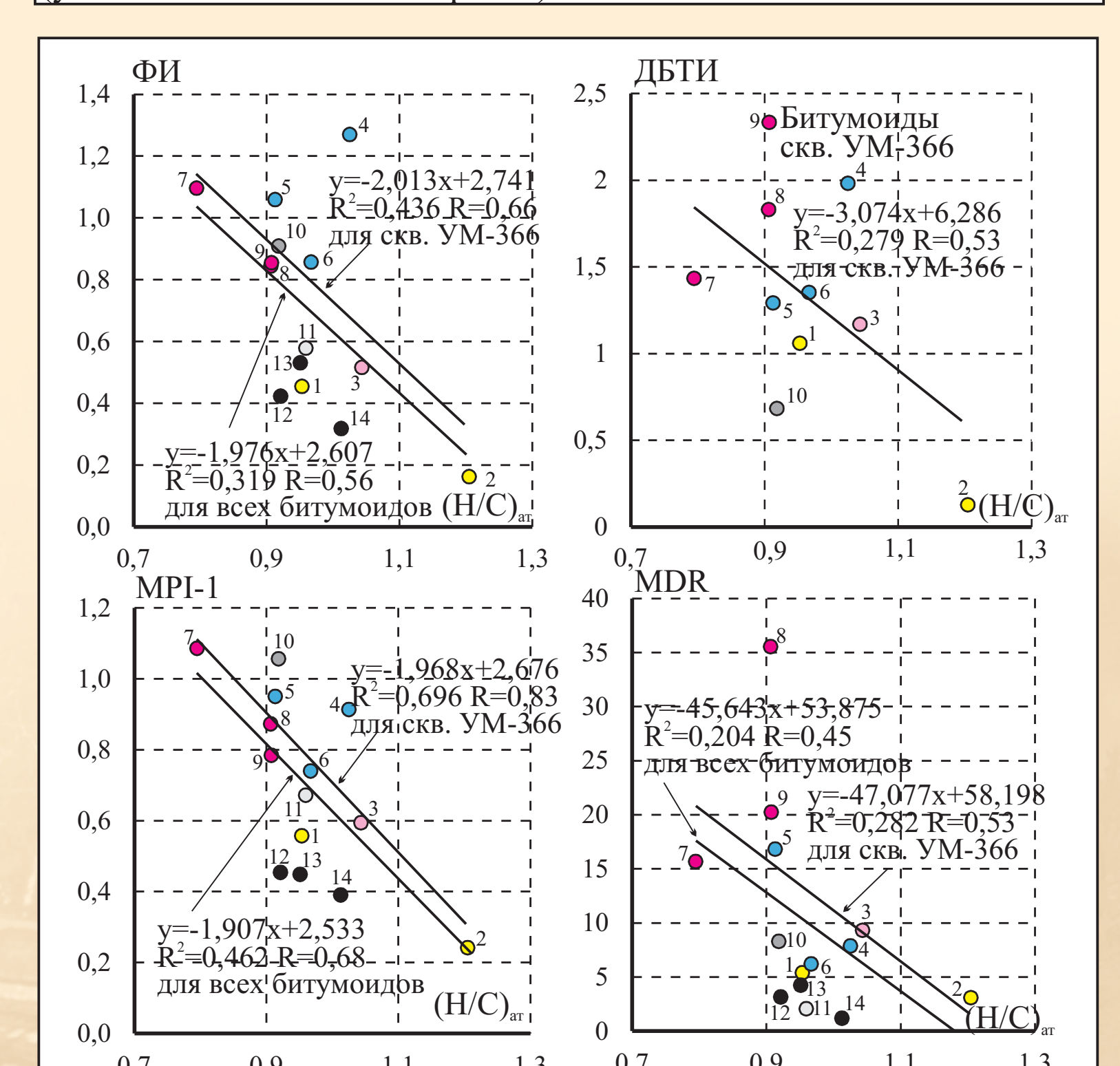


Рис. 5. Взаимосвязь отношений  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  в асфальтенах с некоторыми параметрами ароматических и серосодержащих соединений (ДБТИ=2+3МДБТ/ДБТ, ФИ=2МР/Р, MPI-1=1,5\*(2МР+3МР)/(Р+1МР+9М), MDR=4МДБТ/1МДБТ) (условные обозначения на рис. 2).

Таблица 3. Характеристики соединений насыщенной и ароматической фракций битумоидов

№	Насыщенные УВ-биомаркеры										Ароматические и серосодержащие соединения					
	Ациклические		Стераны			Терпаны					Ф/ДБТ	ДБТИ=2+3МДБТ/ДБТ	ФИ=2МР/Р	ТАСИ=(TASC20+TASC21)/TAC	MDR=4МДБТ/1МДБТ	MPI-1=1,5*(2МР+3МР)/(Р+1МР+9МР)
	Pr/Ph	$nC_{27}/nC_{17}$	$12-, 13-$ -нма, %	$C_{29}/C_{27}$	$K2=\beta\beta(20S+20R)/\alpha\alpha(20R+C_{29})$	$\beta\alpha/(\alpha+\beta)$	Ts/Tm в гопанах	$C_{33}/C_{34}$ в гомопопанах	$2 \times C_{19,20}/C_{23,26}$ в трицикланах	Гопаны $C_{27,33}/$ трицикланы						
1	1,1	0,9	3,8	1,4	4,0	1,1	2,3	0,6	0,6	0,8	8,9	1,1	0,5	0,6	5,4	0,6
2	1,4	0,2	4,9	1,0	3,0	0,5	0,6	0,4	1,8	0,7	8,9	0,1	0,2	0,8	3,1	0,2
3	1,3	0,3	6,0	1,0	3,2	0,4	0,7	0,4	0,8	0,7	8,4	1,2	0,5	1,0	9,3	0,6
4	1,2	0,2	8,1	1,3	3,7	0,3	0,8	0,7	0,6	1,4	16,1	2,0	1,3	0,5	7,9	0,9
5	1,0	0,1	7,7								13,9	1,3	1,1	1,0	16,8	1,0
6	1,2	0,5	8,0	1,0	2,1	0,4	0,8	0,5	0,9	2,1	17,0	1,4	0,9	0,5	6,2	0,7
7	0,7	0,3	8,0	2,5	1,7	0,1	0,4	0,9	0,6	3,3	20,6	1,4	1,1	0,5	15,7	1,1
8	1,2	0,3	4,7	1,1	3,7	0,3	0,9	0,4	0,7	1,8	3,7	1,8	0,8	0,8	35,5	0,9
9	1,0	0,4	5,5	1,1	4,2	0,4	0,5				5,2	2,3	0,9	1,0	20,3	0,8
10	1,4	0,2	9,4	0,8	2,6	0,5	1,0	0,4	0,8	1,6	41,9	0,7	0,9	0,6	8,3	1,1
11	1,3	0,1	12,9	1,8	2,5	0,3	4,2	0,5	0,2	1,3	2,5	56,1	0,6	0,3	2,1	0,7
12	1,4	0,1	3,8	1,7	0,7	0,4	0,3	0,5	1,7	4,6	18,6	1,2	0,4		3,1	0,5
13	1,0	0,2	2,8	1,5	1,2	0,4	0,7	0,5	1,8	4,0	14,9	1,1	0,5	0,6	4,2	0,4
14	1,8	0,1	2,1	2,5	1,9	0,4	0,2	0,5	2,0	4,6	27,1	2,0	0,3		1,2	0,4