БИОМАРКЕРЫ НЕФТЕЙ НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАСЕЙНА

Д. А. Бушнев, О. В. Валяева, Н. С. Бурдельная

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

boushnev@geo.komisc.ru

Углеводородный состав ряда образцов нефти из отложений силура, нижнего девона и нижнего карбона северной части Тимано-Печорского бассейна был исследован методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Особенностью распределения *n*-алканов в данных нефтях является наличие максимумов, приходящихся на углеводороды состава C_{17} и C_{19} . Это является одним из характерных признаков нефтей, образованных из органического вещества, сложенного остатками проблематичного организма *G. Prisca*, характерного для отложений ордовикского возраста (кукерсит). Экспериментальное моделирование катагенеза прибалтийского кукерсита дало результаты, не противоречащие данному выводу.

Ключевые слова: Тимано-Печорский бассейн, нефть, биомаркеры, *G. Prisca*, ордовик.

BIOMARKERS OF LOWER PALEOZOIC OILS IN THE NORTHERN PART OF THE TIMAN-PECHORA BASIN

D. A. Bushnev, O. V. Valyaeva, N. S. Burdelnaya

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The hydrocarbon composition of a number of oil samples from Silurian and Lower Devonian and Lower Carboniferous deposits in the northern part of the Timan-Pechora Basin was investigated by gas chromatography and chromatography-mass spectrometry. A feature of the distribution of *n*-alkanes in these oils is the presence of maximums in C_{17} and C_{19} hydrocarbons. This is one of the characteristic features of the oils formed from organic matter by the remains of the problematic organism *G. Prisca*, characteristic of Ordovician sediments of the Ordovician age (Kukersite). Experimental modeling of the thermal maturation of the Baltic Kukersite confirmed the obtained results.

Keywords: Timan-Pechora basin, oil, biomarkers, *G. Prisca*, Ordovician.

Выяснение генетической природы нефтей является одной из важнейших задач, стоящих перед нефтяной геохимией. Одним из аспектов, важных для решения данной задачи, является корреляция между нефтью и нефтематеринской породой. Задача такой корреляции традиционно решается при сопоставлении состава углеводородных биомаркеров, содержащихся в нефти и в органическом веществе нефтематеринских пород [4]. Подбор корреляционных пар естественно затруднён в нефтегазоносных бассейнах, имеющих широкий стратиграфический интервал нефтегазоносности и многочисленные уровни присутствия нефтепроизводящих отложений. К таким бассейнам относится и Тимано-Печорский [1]. Выделение генетических типов нефти, присутствующих в разных нефтегазоносных комплексах, является важным этапом изучения региональных проявлений нефтегазоносности. Особенностью состава нефтей, встречающихся в отложениях силура, нижнего девона и карбона в северной части Тимано-Печорского бассейна, является распределение *n*-алканов с максимумами на нечётных гомологах в низкомолекулярной области [3]. Эта особенность значительной группы нефтей позволила в своё время выделить их в генетически самостоятельную группу [3].

Исследование углеводородного состава нефтей из отложений силура и нижнего девона севера Тимано-Печорского бассейна было выполнено во фракции, содержащей смесь алифатических и ароматических углеводородов, методами ГЖХ и ХМС (таблица). Отличительной характеристикой исследованной группы нефтей является то, что среди *n*-алканов наблюдается характерное доминирование углеводородов состава C_{17} , C_{19} над соседними чётными гомологами и значительное снижение концентраций углеводородов C_{20}^{+} . Для всех этих нефтей характерен в общем невысокий

уровень концентраций изопреноидных алканов (рис. 1, таблица).

Фракция нефти, содержащая насыщенные углеводороды, была исследована методом хромато-масс-спектрометрии для выяснения особенностей распределения полициклических биомаркеров (рис. 2, таблица). Судя по коэффициентам, отвечающим за определение термической зрелости, катагенез органического вещества, продуцирующего данные нефти, не превышает стадии МК₂ [8]. В пользу этого вывода свидетельствуют значения коэффициентов 20S/S+R и соотноше-

Рис. 1. Хроматограммы углеводородных фракций нефтей. C (число) — *n*-алканы, Pr — пристан, Ph — фитан

Fig. 1. Chromatograms of hydrocarbon fractions of oils. C (number) — *n*-alkanes, Pr — prystone, Ph — phytane

Геохимические показатели исследованных нефтей
Geochemical indices of studied oils

№	Скважина, возраст коллектора Well, Reservoir age	Pr/Ph	Pr+Ph/ n-C ₁₇ +n-C ₁₈	2*H-C ₁₇ / n-C ₁₆ +n-C ₁₈	2*H-C ₁₉ / n-C ₁₈ +n-C ₂₀	αββ-стераны (steranes) C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	αββ/αββ+ααα C ₂₉ -стераны (steranes)	22S/S+R C ₃₁ -αβ-гопаны (hopanes)	20S/S+R C ₂₉ -ααα-стераны (steranes)
1	Лабоганская-71 (Laboganskaya-71), C ₁ t	0.96	0.25	1.69	1.38	32:26:42	0.56	0.59	0.41
2	Мядсейская-46 (Myadseyskaya-46), D ₁ e	0.93	0.23	1.96	1.58	25:27:48	0.63	0.60	0.39
3	Тобойская-14 (Toboyskaya-14), D ₁	0.74	0.23	1.58	1.52	33:28:39	0.62	0.57	0.40
4	Тобойская-14 (Toboyskaya-14), D ₁ (обр. 2 Sample 2)	1.07	0.19	1.89	1.93	29:31:39	0.60	0.58	0.43
5	Наульская-40 (Naulskaya-40), D ₁	1.06	0.17	1.71	1.33	29:28:43	0.62	0.59	0.39
6	Варандейская-7 (Varandeyetskaya-7), S+D ₁	1.24	0.17	1.93	1.59	33:25:42	0.63	0.59	0.43

Рис. 2. Масс-хроматограммы углеводородной фракции нефти из скважины Тобойская-14

Fig. 2. Mass-chromatograms of hydrocarbon fraction of oil from Toboyskaya-14 well

ние $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$, рассчитанные по соотношению стерановых углеводородов состава C₂₉. При этом величина отношения 22S/S+R для гомогопанов C₃₁ и C₃₂ достигла равновесной величины (0.6), а содержание моретанов, понижающееся при катагенезе, ещё не снизилось до минимального уровня. Распределение регулярных $\alpha\beta\beta$ -стеранов в изученных нефтях (см. таблицу) не имеет каких-то характерных, уникальных признаков. Напротив, оно вполне обычно для широко распространённого органического вещества, типичного для морских карбонатных осадков, и продуцируемых этим органическим веществом нефтей [8].

Представленные ранее по нефтям из отложений верхнего девона Тимано-Печорского бассейна данные [2] свидетельствуют о том, что нефти с характерно повышенными концентрациями алкилбензолов состава C₂₁ и C₂₃ распространены в северной части Тимано-Печорского бассейна. Распределение алкилциклогексанов в нефтях из отложений верхнего девона в ряде случаев также повторяет распределение алкилбензолов, как и в нефтях из отложений нижнего палеозоя. Поэтому данные о распределении алкилбензолов с максимумами на C₂₁- и C₂₃-гомологах и распределение алкилциклогексанов с максимумами на нечётных УВ до C₂₃ включительно не являются уникальной характеристикой нефтей из нижнепалеозойских отложений.

Преобладание среди нормальных алканов нечетных гомологов состава C₁₅–C₁₉ (иногда C₂₁), сочетающееся с низкими концентрациями более высокомолекулярных n-алканов и низкими концентрациями изопреноидов, широко распространено в органическом веществе ордовикских нефтематеринских пород и продуцируемых ими нефтях [9, 10].

Остатки проблематичного организма *Gloeocapsomorpha prisca* Zalesky 1917 составляют основную часть ископаемого органического вещества широко известного горючего сланца Прибалтики — эстонского кукурсита [6]. Согласно исследованиям [7], *G. prisca* была широко распространена в тёплых низкоширотных эпиконтинентальных морях ордовикского периода. Органическое вещество ордовикского кукурсита было изучено нами на материале образца из разреза Кохтла (Kohla) кукурзерского горизонта среднего ордовика в

Рис. 3. Хроматограммы алифатической фракции битумоида (верх) и термобитума (низ) кукерсита из разреза Кохтла

Fig. 3. Chromatograms of aliphatic fraction of bitumen (top) and thermobitumen (bottom) of kukersite from Kohtla section

Эстонии [11]. Результаты пиролиза Rock-Eval образца ордовикского сланца свидетельствуют о низкой степени катагенетической изменённости ($T_{\max}$ 423 °C) и высоком углеводородном потенциале (HI 783 мг УВ/г С) [5]. С целью повышения уровня термической зрелости органического вещества кукерсита нами был осуществлён эксперимент по гидротермальной обработке эстонского сланца [5]. Распределение *n*-алканов битумоида кукерсита и термобитума, полученного при гидротермальном воздействии на породу при 300 °C, отличается незначительно. Его особенностями является доминирование нечётных углеводородов состава C_{17} , C_{19} , C_{21} и C_{23} и резкое снижение концентраций *n*-алканов более высоких молекулярных масс (рис. 3). Стерановые углеводороды битумоида и термобитума (300 °C) представлены преимущественно $\alpha\alpha\alpha$ -20R-диастереомерами, а в распределении стеранов C_{27} – C_{29} доминирует C_{29} . Соотношение данных углеводородов составляет 35 : 9 : 56 в исходном битумоиде 32 : 11 : 57 — в термобитуме (300 °C). Таким образом, данные по распределению стерановых углеводородов в изученных нефтях и кукерсите не позволяют использовать их как корреляционный признак.

Заключение

Ряд образцов нефти из силурийских, нижнедевонских и нижнекаменноугольных резервуаров северной части Тимано-Печорского бассейна демонстрируют геохимические признаки, позволяющие предполагать возможность генерации данных нефтей отложениями, содержащими характерные для ордовикских пород остатки проблематичной микроводоросли *G. Prisca*. Корреляционными признаками, позволяющими делать такие выводы, являются прежде всего распределение *n*-алканов с характерным доминированием углеводородов состава C_{17} и C_{19} , а также низкие концентрации изопреноидных алканов и *n*-алканов состава C_{20+} . Экспериментальное моделирование термического созревания органического вещества прибалтийского кукерсита подтверждает полученные данные. Генетические показатели, определяемые по распределению полициклических биомаркеров, например соотношение $\alpha\beta\beta$ -стеранов состава $C_{27} : C_{28} : C_{29}$, не позволяют осуществлять надёжную корреляцию между нефтями нижнего палеозоя ТПП и органическим веществом среднеордовикского возраста.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» по теме НИР «Геология, условия формирования и нефтегазоносность осадочных комплексов северо-востока европейской части России, органическая геохимия нефтей и доманикитов» ГР № АААА-А17-117121270033-6.

Литература

1. Баженова Т. К., Шиманский В. К., Васильева В. Ф., Шапиро А. И. Яковлева (Гембицкая) Л. А., Климова Л. И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 2008. 164 с.
2. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Валяева О. В., Деревесникова А. А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 410–422.
3. Бушнев Д. А. Генетические особенности нефтей Варандей-Адзвинской зоны Печорского бассейна. Сыктывкар, 1998. 24 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО Российской академии наук; вып. 401).
4. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 375–382.
5. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Мокеев М. В. Изменения состава битумоида и химической структуры керогена при гидротермальном воздействии на породу // Геохимия. 2013. № 9. С. 819–833.
6. C. B. Foster, J. D. Reed., R. Wicander. Gloeocapsomorpha Prisca Zalesky, 1917: A New Study. Part I: Taxonomy, Geochemistry, and Paleocology. // Geobios, № 22, fasc. 6, 1989.
7. M. G. Fowler. The influence of Gloeocapsomorpha Prisca on the Organic Geochemistry of Oils and Organic-Rich Rocks of Late Ordovician Age from Canada. // Early Organic Evolution: Implication for Mineral and Energy Reservoirs, 1992.
8. Peters, K. E., Walters, C. W., Moldowan, J. M. The Biomarker Guide. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, 706 p.
9. Reed J. D., Illich H. A., Horsfield B. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. // Org. Geochem., 1986, Vol. 10, pp. 347–358.
10. S. P. Jacobson., J. R. Hatch., S. C. Teerman., R. A. Askin. Middle ordovician organic matter assemblages and their effect on ordovician-derived oils // The AAPG Bulletin. V. 72, N. 9, 1988, PP. 1090–1100.
11. Saadre T. Stop 9. Kohtla quarry and Estonian oil shale // 8th Meeting of the Working Group on the Ordovician Geology of Baltoscandia, 2004. Conference materials (Abstracts and Guidebook). Tallinn and Tartu, Estonia. Pp. 135–136.

References

1. Bazhenova T. K., Shimanskii V. K., Vasileva V. F., Shapiro A. I. Yakovleva (Gembitskaya) L. A., Klimova L. I. *Organicheskaya geokhimiya Timano-Pechorskogo basseina* (Organic geochemistry of Timan-Pechora basin). St. Petersburg: VNIIGRI, 2008, 164 pp.
2. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Valyaeva O. V., Derevesnikova A. A. *Geokhimiya nefei pozdnego devona Timano-Pechorskogo basseina* (Oil geochemistry of Late Devonian Timan-Pechora basin). *Geologiya i geofizika*, 2017, V. 58, No. 3–4, pp. 410–422.

3. Bushnev D. A. *Geneticheskie osobennosti neftei Varandei-Adz'vinskoi zony Pechorskogo basseina* (Genetic features of oils of Varandey-Adzva zone of Pechora basin. Syktyvkar, 1998, 24 pp. (Proceedings of Komi Science Center UB RAS, 401).
4. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S. *Nefti i organicheskoe veshchestvo pozdnedevonskih otlozhenii Timano-Pechorskogo basseina, sopostavlenie po molekulyarnym i izotopnym dannym* (Oils and organic matter of Late Devonian deposits of Timan-Pechora basin, comparison by molecular and isotope data). *Neftehimiya*, 2015, V.55, No. 5, pp. 375–382.
5. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Mokeev M. V. *Izmeneniya sostava bitumoida i himicheskoi struktury kerogena pri gidrotermal'nom vozdeystvii na porodu* (Changes of composition of bitumoid and chemical structure of kerogen at hydrothermal influence on rocks). *Geohimiya*, 2013, No. 9, pp. 819–833.
6. C. B. Foster., J. D. Reed., R. Wicander. *Gloeocapsomorpha prisca* Zalesky, 1917: A New Study. Part I: Taxonomy, Geochemistry, and Paleoecology. *Geobios*, No. 22, fasc. 6, 1989.
7. M. G. Fowler. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the Organic Geochemistry of Oils and Organic-Rich Rocks of Late Ordovician Age from Canada. *Early Organic Evolution: Implication for Mineral and Energy Reservoirs*, 1992.
8. Peters, K. E., Walters, C. W., Moldowan, J. M., *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, 706 p.
9. Reed J. D., Illich H. A., Horsfield B. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Org. Geochem.*, 1986, V. 10, pp. 347–358.
10. S. P. Jacobson., J. R. Hatch., S. C. Teerman., R. A. Askin. Middle ordovician organic matter assemblages and their effect on ordovician-derived oils. *The AAPG Bulletin*. V. 72, No. 9, 1988, pp. 1090–1100.
11. Saadre T. Stop 9. Kohtla quarry and Estonian oil shale. 8th Meeting of the Working Group on the Ordovician Geology of Baltoscandia, 2004. Conference materials (Abstracts and Guildbook). Tallinn and Tartu, Estonia, pp.135– 136.