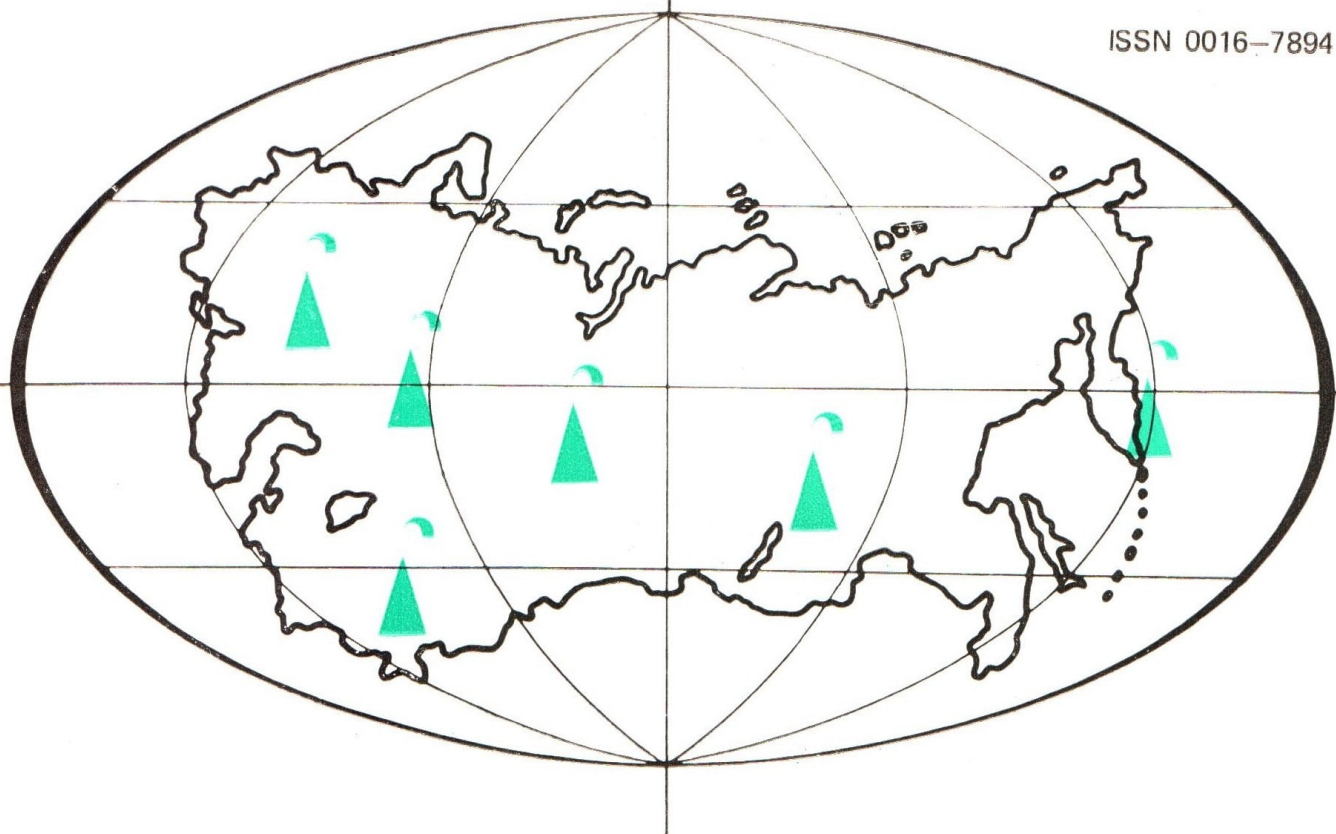


ISSN 0016-7894



ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

8•1987

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

ОСНОВАН В 1957 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР,
МИНИСТЕРСТВА ГАЗОВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ,
МИНИСТЕРСТВА НЕФТЯНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

8 ● август ● 1987

Гл. редактор С. П. Максимов

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

*А. Г. Будагов, И. В. Высоцкий, В. А. Двуреченский,
В. М. Добрынин, Б. Ф. Дьяков, Н. А. Еременко,
В. И. Ермаков, И. П. Жабров, А. Н. Золотов,
Л. М. Зорькин, Л. И. Иванов, К. А. Клещев,
Л. Г. Краснов, Н. А. Крылов, Н. Н. Лисовский,
М. С. Львов, И. И. Нестеров, Л. И. Ровнин,
Ф. К. Салманов, В. В. Самсонов, В. В. Семенович,
Н. Н. Сохранов, Ю. И. Сысов (зам. гл. редактора),
В. А. Теплицкий, акад. А. А. Трофимук,
Э. М. Халимов, В. П. Щербаков*



Москва, «Недра»

© Издательство «Недра»
«Геология нефти и газа», 1987

В. А. ЕРШОВ, В. С. НОСОВА, М. Ю. ЗУБКОВ, Т. В. ЯРОСЛАВЦЕВА,
Н. И. ЖИЛЬЦОВ (СибНИИП)

Хемофоссилии в нефтях и породах баженовской свиты Салымского месторождения

Механизм формирования залежей нефти в баженовской свите до настоящего времени не имеет однозначного объяснения, хотя большинство исследователей считают баженовскую нефть автохтонной, т. е. продуктом термической деструкции РОВ. Однако ряд авторов допускает аллохтонное происхождение нефтяных залежей — в результате поступления УВ из более древних отложений по тектоническим нарушениям [8, 10, 13].

От принятой модели формирования нефтяных залежей в свите зависит стратегия поисков месторождений, поэтому установление источника УВ в баженовской свите имеет важное не только теоретическое, но и практическое значение.

Для решения этого вопроса широко используются результаты изучения хемофоссилий, к которым в числе других относятся *n*-алканы, карбоновые кислоты и алифатические изопреноиды, в частности пристан C_{19} и фитан C_{20} .

На распределение реликтовых УВ кроме состава исходного ОВ влияют также условия осадконакопления (*Eh* и *pH*), минеральный состав отложений и степень катагенеза ОВ, зависящая главным образом от пластовых температур $T_{пл}$. Поэтому в настоящей работе наряду с сопоставлением хемофоссилий, обнаруженных в салымских нефтях и породах, приведен анализ распределения пристана и фитана в зависимости от $T_{пл}$ термического воздействия на ОВ и минерального состава пород.

Исследование реликтовых УВ проводили хроматографическим и хромато-масс-спектроскопическим методами [2, 5, 6].

Нефти и экстракты вводили микрошприцем, а керн и кероген помещали в испаритель в специальном кварцевом патрончике. Хлороформенные экстракты были получены в результате горячей экстракции тонкораздробленных образцов керна в аппарате Сокслета. Кероген выделяли из раздробленной

породы после экстракции в хлороформе путем ее обработки в концентрированных соляной и плавиковой кислотах по методике [9].

При изучении термического воздействия на концентрированное (кероген) и рассеянное в породе (образцы керна) ОВ нагрев доводили до температур 250 и 360 °С в течение 7—8 ч в герметизированном объеме испарителя хроматографа «Хром-5», после чего анализировали оставшиеся в керне и керогене УВ.

Для оценки распределения изопреноидов в качестве наиболее информативных показателей были взяты отношение пристана к фитану П/Ф и величина k_i , равная отношению суммы пристана и фитана к сумме нормальных гепта- и октадеканов, характеризующая изменение концентрации основных изопреноидных алканов по сравнению с *n*-алканами в этой же области (табл. 1 и 2).

Отношение П/Ф в салымских нефтях невысокое (0,96—1,08), что указывает на довольно однородный состав исходного ОВ преимущественно сапропелевого типа, накапливавшегося в

Таблица 1

Объект исследования	Номер скважины	П/Ф	k_i
Нефть	93	1,04	0,33
	116	0,97	0,31
	118	0,96	0,34
	121	1,01	0,32
	141	1,08	0,33
	304	1,00	0,26
Экстракты	554	1,01	0,30
	554	1,14	0,38
	554	1,21	0,40
	554	1,28	0,40
	135	1,10	0,38
Экстракт из абалакской свиты	559	1,09	0,40
	559	2,08	0,74

Таблица 2

Объект исследования	П/Ф		k_i		Минеральный состав образцов ¹ , %		
	до нагрева	после нагрева при 360 °С	до нагрева	после нагрева при 360 °С	Глинистые минералы	Карбонаты	Кварц (халцедон)
Керн, экстрагированный хлороформом	0,98	0,78	0,46	0,49	15,4	33,6	51,0
	0,99	0,84	0,52	0,57	20,5	22,5	57,0
	1,18	0,87	0,49	0,50	32,6	8,3	59,1
Кероген	0,57	0,58	0,53	0,41	31,8	12,0	56,2
	1,20	0,92	0,42	0,49	21,0	5,4	73,6
	0,71	—	0,45	0,50	22,9	13,8	63,3
	0,85	0,46	0,43	0,48	28,6	12,7	58,7
	0,44	—	0,40	—	15,1	32,4	52,6
Кероген из абалакской свиты	1,27	—	0,43	—	72,4	4,3	23,3

¹ Суммарное содержание глин, карбонатов и минералов кремнезема приведено к 100 %.

морской обстановке в восстановительных условиях.

Анализ зависимости отношения П/Ф в нефтях от $T_{пл}$ показал слабый рост величины П/Ф (на 30 °С — в 1,13 раз). Очевидно, пристан, содержащийся в матрице керогена, с повышением $T_{пл}$ переходит в нефть интенсивнее, чем фитан, поэтому остаточное ОВ должно обогащаться фитаном.

Анализ результатов термического воздействия на образцы керна и керогена также указывает на преимущественное удаление из него пристана с ростом температуры, что отразилось на уменьшении величины отношения П/Ф в среднем почти на 0,2 (см. табл. 2). Кроме того, в образцах, подвергшихся нагреву до 360 °С, общее содержание изопреноидных и высших *n*-алканов C_{14} — C_{20} уменьшилось в 30—40 раз, а при нагреве до 250 °С оно практически не изменилось. При этом после высокотемпературного воздействия (360 °С) появилось значительное количество легких УВ C_6 — C_{10} , обусловленное термической деструкцией керогена, что, однако, не наблюдается после нагревания при температуре 250 °С.

Более интенсивное удаление пристана из матрицы при нагреве по сравнению с фитаном скорее всего связано с более низкой температурой его кипения, поэтому при одной и той же температуре пристан испаряется быстрее, чем фитан. Для ряда месторождений

нефти в карбонатных породах отмечаются низкие значения отношения П/Ф. Некоторые авторы это объясняют более восстановительными условиями осадконакопления, существовавшими в карбонатных породах, чем, например, в обычных глинистых. В образцах керна и керогена отмечается уменьшение величины П/Ф (см. табл. 2). Напротив, с увеличением доли минералов кремнезема отчетливо растет значение отношения П/Ф, а связь последнего и концентрации глин не является однозначной (см. табл. 2).

Низкие величины отношения П/Ф в карбонатных породах скорее всего связаны с быстрой литификацией карбонатных осадков, что способствует ранней изоляции РОВ от кислородсодержащих вод и восстановлению фитольной цепи до фитана, создавая впечатление более восстановительных условий.

Напротив, осадки, обогащенные кремнеземом (главным образом за счет кремнистых раковин и скелетов диатомей и радиолярий), максимально подвержены воздействию фильтрующихся через них иловых вод, что связано с достаточно высокой пористостью и проницаемостью кремнистого осадка и замедленными темпами его уплотнения.

Сравнение интервалов изменения значений отношения П/Ф и величины k_i для нефтей, с одной стороны, и экстрактов, образцов керна и кероге-

на — с другой, показало, что в нефтях эти отношения варьируют в гораздо меньших пределах, чем в экстрактах и особенно образцах (см. табл. 1, 2). Это объясняется выравниванием в нефтях концентраций реликтовых УВ, поступающих из РОВ, состав которого несколько изменяется в зависимости от типа исходных организмов, физико-химических условий седименто-, диа- и катагенеза.

Близкие значения отношения П/Ф и величины k_i для нефтей, экстрактов и образцов керна из отложений баженовской свиты Салымского месторождения (см. табл. 1, 2) указывают на автохтонность нефтяных залежей, т. е. баженовская нефть является продуктом термокаталитической деградации РОВ, что согласуется с выводами, сделанными ранее другими авторами. Сравнение тех же величин для керогена и особенно экстракта, полученных из абалакской свиты на расстоянии 8—10 м от подошвы баженовской свиты (см. табл. 1, 2), показало, что они заметно отличаются от последних (для экстрактов почти в 2 раза). Следовательно, поступление абалакских битумоидов в баженовскую свиту, а баженовских — в абалакскую вряд ли возможно. Высокое значение отношений П/Ф в абалакских глинах указывает на более окислительные условия осадконакопления, существовавшие во время их накопления.

Важную генетическую информацию несут нормальные алканы, в частности распределение их четных и нечетных гомологов, а также содержание отдельных *n*-алканов в нефтях, так как они входят в состав фито- и зоопланктона, а также бентосных растений и могут попадать в нефть в неизменном виде.

Твердый парафин, представляющий ряд *n*-алканов, выделенных из салымских нефтей, имеет минимальную из всех западносибирских нефтей температуру плавления — в среднем 54 °С, что обусловлено преобладанием в его составе легкоплавких *n*-алканов C_{16} — C_{26} . Максимум в содержании *n*-алканов приходится на УВ C_{21} — C_{26} . Коэффициент нечетности, определенный как отношение $2n-C_{29}/n-C_{28} + n-C_{30}$, близок к единице (0,97—1,02).

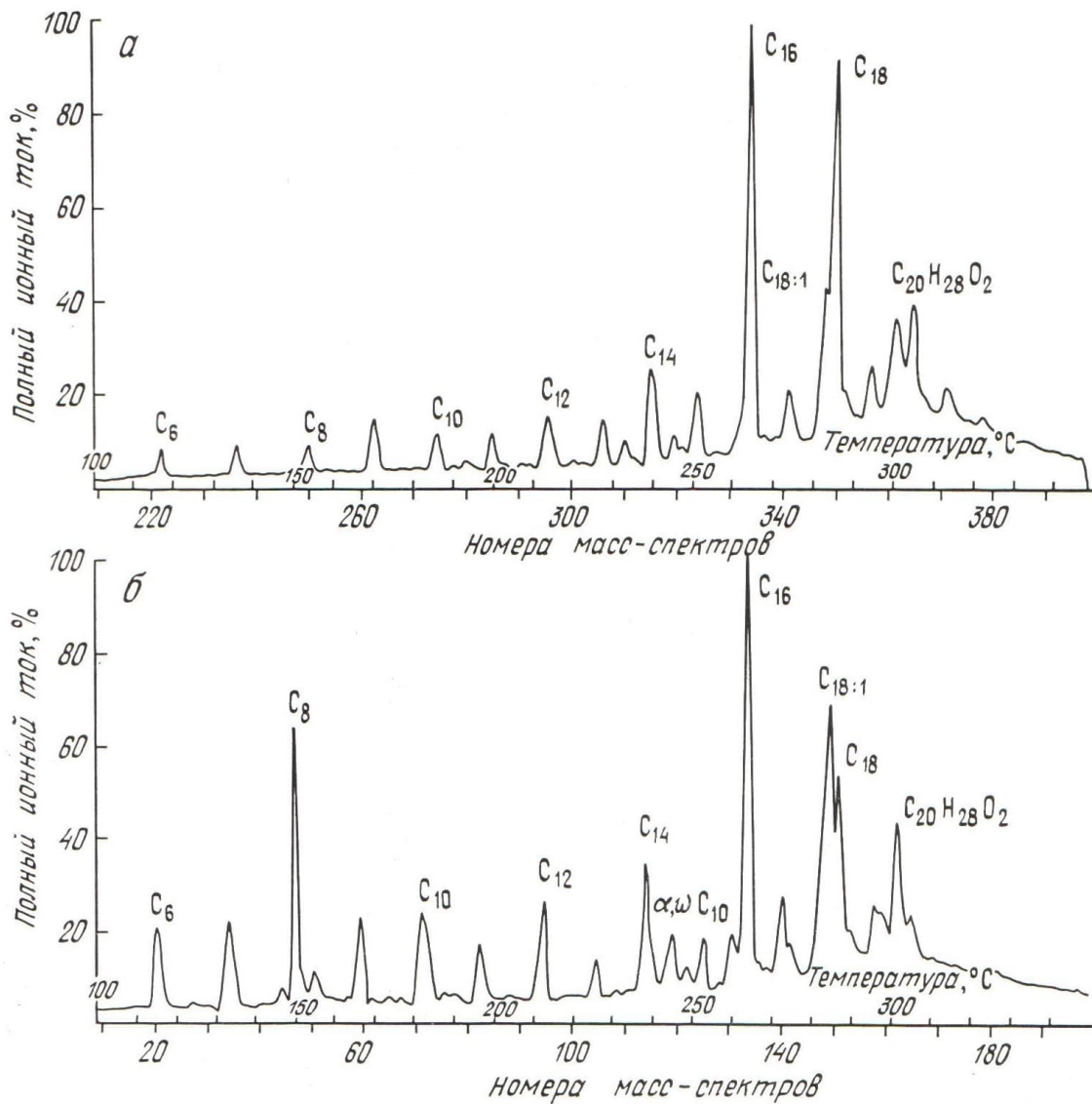
С целью более детального анализа распределения нечетных и четных

n-алканов были изучены их отношения в интервалах C_{16} — C_{21} и C_{27} — C_{34} — соответственно 1,4 и 1,1, что указывает не преобладание нечетных УВ в области C_{16} — C_{21} и незначительное их преобладание в интервале C_{27} — C_{34} .

Полученные данные о содержании и соотношении четных и нечетных *n*-алканов в салымских нефтях свидетельствуют о том, что их источником было морское ОВ, подвергшееся значительному термокаталитическому воздействию (повышенное отношение нечетных *n*-алканов к четным в низкомолекулярной области и общее преобладание *n*-алканов с низкой молекулярной массой). Преобладание *n*-алканов состава C_{21} — C_{26} может указывать на присутствие в исходном ОВ травянистой морской растительности, распространенной в морских солоноватых прибрежных или мелководных условиях. Этот вывод очень важен, так как говорит о мелководности верхневолжского моря и наличии в нем условий, близких к лагунным с солоноватыми водами.

Карбоновые кислоты — важные представители реликтовых молекул биогенного происхождения. Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав карбоновых кислот из нефти и керогена баженовской свиты скв. 554 Салымского месторождения. Ранее [7] было установлено, что в этих нефтях содержание карбоновых кислот ниже (0,003 %), чем в нефтях других месторождений Западной Сибири. Причем среди жирных кислот в концентратах выделяются пальмитиновая и стеариновая. На рисунке (а) приведена хроматограмма триметилсилиловых эфиров карбоновых кислот из нефти скв. 554 Салымского месторождения. В концентрате преобладают четные жирные кислоты C_8 — C_{18} . Причем, так же как и в нефтях других месторождений Западной Сибири, наибольшее содержание приходится на долю пальмитиновой, стеариновой и олеиновой, в концентрате присутствует себаценовая кислота. Эти кислоты, как известно, — основные компоненты липидов живых организмов. Они широко распространены в морских водорослях, спорах и пыльце наземных растений. Отношение четных гомологов к нечетным равно 3,3, что подтверждает биогенное происхождение жирных кислот в нефтях.

Для получения концентратов карбоновых кислот из керогена его обраба-



Хроматограммы триметилсилиловых эфиров концентратов карбоновых кислот.
 а) — нефть баженовской свиты, скв. 554; б) — кероген из скв. 554

тывали спиртово-водным раствором гидроксида калия. После подкисления экстракта выделяли хлороформом концентрат ОВ, промывали водой, сушили и очищали от нейтральных веществ и фенолов на силикагеле, модифицированном гидроксидом калия. Содержание карбоновых кислот в керогене составляет 0,23 %, т. е. на два порядка выше, чем в нефти этой же скважины.

На рисунке (б) приведена хроматограмма триметилсилиловых эфиров карбоновых кислот керогена. Обращает на себя внимание сходство компонентного состава карбоновых кислот нефти и керогена. В обоих образцах преобладают четные жирные кислоты. В концентрате из керогена отмечается несколько большее содержание себациновой и олеиновой кислот. Сходство состава карбоновых кислот нефти и керогена также является подтверждением

автохтонности нефти в баженовской свите.

Приведенные факты свидетельствуют о преимущественно водорослевом типе исходного ОВ с небольшой примесью наиболее устойчивых к окислению продуктов растений (споры, пыльца и т. п.) принесенных ветрами, реками и морскими течениями с окружавшего верховолжское море континента. Низкие значения содержания жирных кислот и отношений четных гомологов к нечетным однозначно свидетельствуют о сильном термокаталитическом преобразовании керогена и нефтей, содержащихся в отложениях баженовской свиты — главным образом вследствие реакции декарбоксилирования.

Присутствие дегидроабетиновой кислоты в салымских нефтях указывает на участие в формировании исходного ОВ баженовской свиты смол, вероятнее

всего, хвойных растений, попадавших в осадок примерно тем же путем, что и споры или пыльца, и служивших источником полициклических УВ.

Выводы

1. Изменение отношения П/Ф в салымских нефтях варьирует в узких пределах, причем с ростом $T_{пл}$ отмечается его увеличение, что приводит к относительному обогащению остаточного керогена фитаном.

2. Термическое воздействие на образцы керна и керогена также приводит к обогащению остаточного ОВ фитаном, что объясняется повышенной интенсивностью испарения более легкого пристана.

3. Отношение П/Ф с ростом содержания в породах баженовской свиты карбонатов уменьшается, с увеличением концентрации кремнезема возрастает, что объясняется, по-видимому, быстрой литификацией известковых осадков, предотвращающей воздействие на ОВ кислородсодержащих вод.

4. Большая близость значений отношений П/Ф и k_i в салымских нефтях, экстрактах и образцах керна и керогена, а также сходство состава карбоновых кислот свидетельствуют об их генетическом родстве и, следовательно, автохтонности нефтяных залежей в баженовской свите.

5. Анализ значений отношений П/Ф, содержания и отношения нечетных n -алканов к четным, а также гомологическое распределение жирных кислот свидетельствуют о глубоком преобразовании исходного ОВ, отлагавшегося, вероятно, в мелководном морском бассейне, в котором наряду с фито- и зоопланктоном были развиты бентосные растения, а также споры, пыльца и смолы континентальной растительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Генерация битумоидов и формирование емкостного пространства в отложениях баженовской свиты* / М. Ю. Зубков, В. А. Ершов, И. А. Прямоносова, А. Х. Шакирова.— В кн.: Научно-технический прогресс при поисках и освоении нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири. Тюмень, 1984, вып. 63, с. 16—21.
2. *Геохимические особенности процессов нефти и газообразования в отложениях баженовской свиты Западно-Сибирской низменности* / С. Г. Неручев, Е. А. Рогозина, И. А. Зеличенко и др.— Изв. АН СССР, сер. Геол., 1980, № 2, с. 5—16.
3. *Гурари Ф. Г., Гурари И. Ф.* Формирование залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты Западной Сибири.— Геология нефти и газа, 1974, № 5, с. 36—40.
4. *Дорофеева Т. В., Лебедев Б. А., Петрова Т. В.* Особенности формирования коллекторских свойств баженовской свиты Салымского месторождения.— Геология нефти и газа, 1979, № 9, с. 20—23.
5. *Ершов В. А., Носова В. С., Шакирова А. Х.* Метод имитированной дистилляции нефти и его применение при исследовании нефтей месторождений Западной Сибири.— В кн.: Проблемы нефти и газа Тюмени. Тюмень, 1977, вып. 35, с. 37—40.
6. *Жильцов Н. И., Ершов В. А., Самохвалова Г. И.* Групповой состав карбоновых кислот нефтей Западной Сибири.— Химия и технология топлив и масел, 1982, № 4, с. 29—31.
7. *Жильцов Н. И., Ершов В. А., Захарова Т. Ф.* Карбоновые кислоты из нефтей Западной Сибири.— Химия и технология топлив и масел, 1982, № 1, с. 31—33.
8. *Клубова Т. Т., Климушкина Л. П., Медведева А. М.* Особенности формирования залежей нефти в глинах баженовской свиты Западной Сибири.— Труды ИГиРГИ. М., 1980, с. 128—147.
9. *Корчагина Ю. И., Четверикова О. П.* Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М., Недра, 1976.
10. *Мелик-Пашаев В. С., Степанов А. И., Терещенко Ю. А.* О природе аномально высоких пластовых давлений в юрских отложениях Салымского месторождения.— Геология нефти и газа, 1979, № 7, с. 25—28.
11. *Нестеров И. И.* Новый тип коллектора нефти и газа.— Геология нефти и газа, 1979, № 10, с. 26—29.
12. *Петров А. А.* Химия алканов. М., Наука, 1974.
13. *Халимов Э. М., Мелик-Пашаев В. С.* О поисках промышленных скоплений нефти в баженовской свите.— Геология нефти и газа, 1980, № 6, с. 1—10.