

5. Тухватов К.Т., Диаров М.Д., Догалов А. Закономерности размещения калийных солей одного месторождения Индерского купола // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1974. – № 7. – С. 156-160.
6. Akhmedzhanov T.K., Abd Elmaksoud A.S., Baiseit D.K., Igembaev I.B. Evaluation of salt-section and interpretation of wells in the Kashagan field, southern part of pre-Caspian depression, Kazakhstan // Indian Journal of Marine Science. – 2014. – V. 43. № 3. – P. 329-336.
7. Volozh Y., Talbot C., Ismail-Zadeh A. Salt structures and hydrocarbons in the Pricaspian basin // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 2003. – V. 87, № 2. – P. 313-334.

УДК 550.43:622.363.2

DOI:10.7242/echo.2021.3.5

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА БИТУМОИДОВ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА СОЛЕЙ КАК ПОКАЗАТЕЛЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЭВАПОРИТОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕКАМСКОГО БАССЕЙНА

Е.С. Хохрякова, Б.А. Бачурин
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Исследован состав битумоидов нерастворимого остатка (НО) солей скважины № 704/1 Половодовского участка Верхнекамского месторождения. Проведено сопоставление полученных данных с геохимической информацией о составе битумоидов солей. На основе данных хромато-масс-спектрометрии установлены геохимические маркеры, позволяющие уточнить условия формирования галогенной формации ВКМС.

Ключевые слова: Верхнекамское месторождение солей, битумоиды солей и их нерастворимого остатка, геохимические маркеры, условия осадконакопления.

Введение

Рассеянное органическое вещество (РОВ) галогенных формаций рассматривается большинством исследователей как геохимический индикатор, позволяющий получить дополнительную информацию об особенностях формирования и постседиментационных преобразованиях данных отложений [12]. Основным объектом исследований обычно являлся выделенный из пород способом «холодной» экстракции хлороформенный битумоид (ХБА), являющийся наиболее информативной частью РОВ и отражающий присутствие как сингенетичных, так и миграционных соединений.

Проведенные исследования ХБА галогенных формаций Верхнекамского месторождения (ВКМС) [3] показали, что в его составе доминируют сингенетичные соединения РОВ преимущественно морского генезиса, преобразование которого происходило в восстановительной обстановке эвапоритовых фаций. Вместе с тем, на отдельных участках выявлено воздействие на сингенетичное РОВ флюидных потоков из нижележащей части разреза, являвшихся носителями геохимически активных веществ с высоким энергетическим потенциалом [4]. Особенно значительно это проявляется в пределах зон нефтегазонакопления, где в составе ХБА солей зафиксировано присутствие соединений нафтидного типа [8]. Довольно часто присутствие аллохтонных соединений приводит к значительной геохимической неоднородности состава битумоидов соляных пород, что затрудняет идентификацию условий их накопления. Дополнительную информацию в этом случае может дать исследование битумоидов нерастворимого остатка (НО) солей, присутствие в котором миграционных соединений маловероятно.

Основная цель данного исследования – выяснение состава битумоидов нерастворимого остатка солей с целью уточнения особенностей сингенетичной органики. Объектом исследования являлись пробы керна скважины № 704/1 Половодовского участка ВКМС, характеризующие весь разрез галогенной формации: подстилающая каменная соль (ПдКС), сильвинитовая зона (СЗ), карналлитовая зона (КЗ), покровная каменная соль (ПКС) (табл. 1).

Методы исследований

Для получения нерастворимого остатка солей образцы керна измельчали и растворяли в бидистиллированной воде (соотношение 1:5). Полученный раствор отфильтровывали, остаток с фильтра просушивали и проводили его экстракцию хлороформом. Количественное содержание битумоидов оценивали гравиметрическим методом.

Таблица 1

Характеристика параметров ХБА нерастворимого остатка солей скважины № 704/1 Половодовского участка ВКМС

Толща	Слои	Литология	Глубина, м	ХБА, мг/кг	$\Sigma C \leq 20 / \Sigma C \geq 21$	нч/ч	Пристан / фитан	Σизопренанов / Σn-алканов
Покров. кам. соль	ПП	кам. соль	178,2-178,3	199,11	7,61	2,02	0,36	1,06
	ПКС	кам. соль	180,3-192,9	61,05	4,75	0,51	0,73	0,91
	ПКС	кам. соль	191,8-192,2	51,95	2,86	0,49	6,78	1,27
Карналлитовая зона	Ж-З-И-К	кам. соль, карналлит	199,2-211,7	175,45	14,74	0,71	0,83	0,62
	Е-Ж	карналлит, кам. соль	213,7-216,2	169,74	3,97	0,74	1,31	0,11
	Е	карналлит, кам. соль	218,2-228,4	377,77	1,65	0,44	0,56	0,06
	Д-Е	карналлит, кам. соль	228,8-232,0	236,09	7,69	0,63	0,68	0,42
	Д	карналлит, кам. соль	232,1-243,0	176,85	3,81	1,02	1,79	0,24
	Г-Д	кам. соль	248,8-249,1	121,77	1,48	0,85	0,31	0,24
	Г	карналлит	250,9-264,0	227,61	3,44	0,26	0,66	0,23
	В-Г	кам. соль	264,4-265,2	381,81	1,25	1,44	0,28	0,74
	В	карналлит	268,6-281,1	136,32	15,73	0,39	0,48	0,23
Сильвинитовая зона	Б	пестрый сильвинит	282,8-285,4	220,39	2,29	0,55	0,40	0,2
	А	полосч. сильвинит	287,3-294,0	193,56	3,56	0,42	0,59	0,17
	А-Кр I	кр. сильвинит – кам.соль	294,8-296,6	236,73	1,78	0,44	0,37	0,38
	Кр I	красный сильвинит	296,6-297,3	562,86	1,09	0,52	0,17	0,51

	Кр I - КрII	красный сильвинит	297,2-298,6	92,43	2,25	0,78	1,15	0,47
	КрII	красный сильвинит	299,8-302,3	18,35	1,32	0,40	0,00	0,05
	КрII- КрIII	красный сильвинит	302,3-303,6	159,6	3,00	0,44	0,00	0,36
	КрIII	красный сильвинит	305,1-305,8	81,36	6,65	0,56	0,20	0,91
Подстигающая каменная соль	ПдКС	кам. соль	315,6-315,9	110,99	2,71	0,52	0,12	0,38
	ПдКС (под МГ)	кам. соль	333,3-333,7	23,78	3,26	0,41	0,00	0,18
	ПдКС	кам. соль	336,8-337,0	64,98	2,03	0,49	0,11	1,98
	ПдКС	кам. соль	343,1-343,3	17,86	2,26	0,21	0,00	0,17
	ПдКС	кам. соль	347,2-347,4	35,79	14,71	0,36	0,36	1,67
	ПдКС	кам. соль	348,1-350,6	34,48	32,44	1,00	0,34	2,42
	ПдКС	кам. соль	387,9-388,0	49,73	4,72	0,41	0,11	0,81
	ПдКС	кам. соль	390,4-390,5	260,39	1,73	0,31	0,39	1,5
	ПдКС	кам. соль	417,4-419,9	70,42	3,59	1,83	0,28	3,4

Качественный анализ состава РОВ проводился методом хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф Agilent Technologies 6890N MSD 5975) гексановой фракции хлороформенного битумоида (ГФ ХБА). Вещества идентифицировали по полным масс-спектрам с использованием библиотеки масс-спектров NIST-98.

В качестве основных характеристик состава битумоидов использовалось соотношение углеводородов (УВ) и гетеросоединений и их структура. При характеристике особенностей состава алифатических углеводородов использовались следующие геохимические параметры: характер молекулярно-массового распределения n-алканов (набор и специфика структур, протяженность и гомологичность рядов); их соотношение с изопреноидными УВ (Сизопренанов/ Σ n-алканов); соотношение коротко- и длинноцепочечных структур ($\Sigma C \leq 20$ / $\Sigma C \geq 21$), нечетных и четных алканов (нч/ч), пристана и фитана. Данные характеристики широко используются при определении типа РОВ и условий его накопления [1, 2, 9, 12].

Результаты

Содержание нерастворимого остатка солей исследованных проб, представленного преимущественно ангидритом, гипсом и галопелитами, колеблется в пределах 0,56-1,38% мас. Содержание ХБА в нерастворимом остатке солей варьирует от 17,86 до 562,86 мг/кг НО при концентрации ХБА в соляной матрице 7,87-94,46 мг/кг, т.е. основная доля битумоидов солей приурочена к их нерастворимому остатку. Четкой взаимосвязи между содержанием ХБА в солях и НО не отмечается, так в интервалах солей, где в них зафиксировано относительно повышенное содержание ХБА (68,6-94,5 мг/кг), его содержание в НО не превышает 260 мг/кг, в то время как в ряде других интервалов сильвинитовой и карналлитовой зон, где в его составе преобладает глинистый материал, достигает 380-563 мг/кг НО (48-80% ХБА солей). Наиболее высокие концентрации ХБА солей (244,49-442,44 мг/кг)

встречены в нижней части изученного разреза (ПдКС), где содержание битумоидов в нерастворимом остатке большинства проб не превышает 70 мг/кг НО. Подобная особенность распределения битумоидов по разрезу свидетельствует, по всей видимости, о присутствии в отложениях ПдКС миграционных соединений из подсолевой части разреза.

Гексановая фракция битумоидов НО отличается значительной невыдержанностью состава и геохимических характеристик по разрезу, даже в пределах литологически близких пачек. Содержание УВ в битумоидах НО колеблется в пределах 13,1-89,9% ГФ ХБА (в среднем 53%) и не имеет четкой зависимости ни от типа вмещающих пород, ни от глубины залегания. Основная часть гетеросоединений представлена О-содержащими структурами, на долю которых приходится до 75,0%. Доминирующими среди них являются кислоты в свободной и сложноэфирной формах (5,4-72,3%). Содержание других гетеросоединений (N-, S-, Hal-) составляет 0,94-26,98% (в среднем 8,1%).

Сопоставление состава ХБА солей и их нерастворимых остатков свидетельствует, что в последних отмечается, как правило, более высокое содержание углеводов, представленных алифатическими структурами (рис. 1). Среди них зафиксированы н-алканы (4,37-62,36%), изопреноидные структуры (1,50-51,10%), изо-алканы (0,70-27,28%). Олефины обнаружены менее чем в половине образцов с содержанием 0,38-5,02%. Нафтеновые УВ идентифицированы в 3 из 29 образцов с содержанием 0,50-5,87%; ароматические УВ не обнаружены. Явное преимущество алифатики в УВ объясняется тем, что в общем балансе ОВ соленосных бассейнов основной процент приходится на долю низших организмов с преимущественно алифатической структурой [5, 12].

В составе ХБА солей большинства исследованных проб преобладают гетеросоединения, основная часть которых также относится к категории кислородсодержащих структур (до 76-95% ГФ ХБА).

Кислородсодержащие соединения ХБА соляной матрицы представлены более широким спектром веществ с разными функциональными группами и структурами: окисями, спиртами, простыми эфирами (5,04-89,90%), альдегидами, кетонами (0,02-15,75%), кислотами и их производными (0,95-71,39%). Среди функциональных групп явно доминируют оксильная группа простых эфиров и карбоксильная группа сложных эфиров. По строению, в отличие от алифатической углеводородной составляющей ХБА НО, доминирующими являются циклические структуры (карбо- и гетероциклы) [3]. Циклическая структура наиболее типична для простых эфиров (алкоксициклопентаны, фураны, тетрагидрофураны, 1,3-диоксацикланы), генетически связанных с углеводами низшей и высшей растительности. Значительная часть циклических эфиров содержит, как правило, несколько разных функциональных групп на боковых радикалах (спиртоэфиры, альдо-, кетоэфиры), унаследованных от исходного углеводного материала, отличающего полифункциональностью. Соединения с алифатической структурой типичны для спиртов и кислот, среди которых имеются как одноосновные (уксусная, ацетоуксусная, миристиновая, пальмитиновая и т.д.), так и двухосновные (щавелевая, янтарная, адипиновая), преимущественно в сложноэфирной форме. Значительная часть спиртов и кислот относится к изопреноидам (фарнезол, фитановый спирт, фарнезановая, фитановая кислоты), разнообразие которых наиболее ярко проявляется в верхней части разреза.

Из других гетеросоединений отметим присутствие в ХБА солей галогенсодержащих структур (до 9,0%), представленных преимущественно хлоралканами ряда C₁₈-C₂₂.

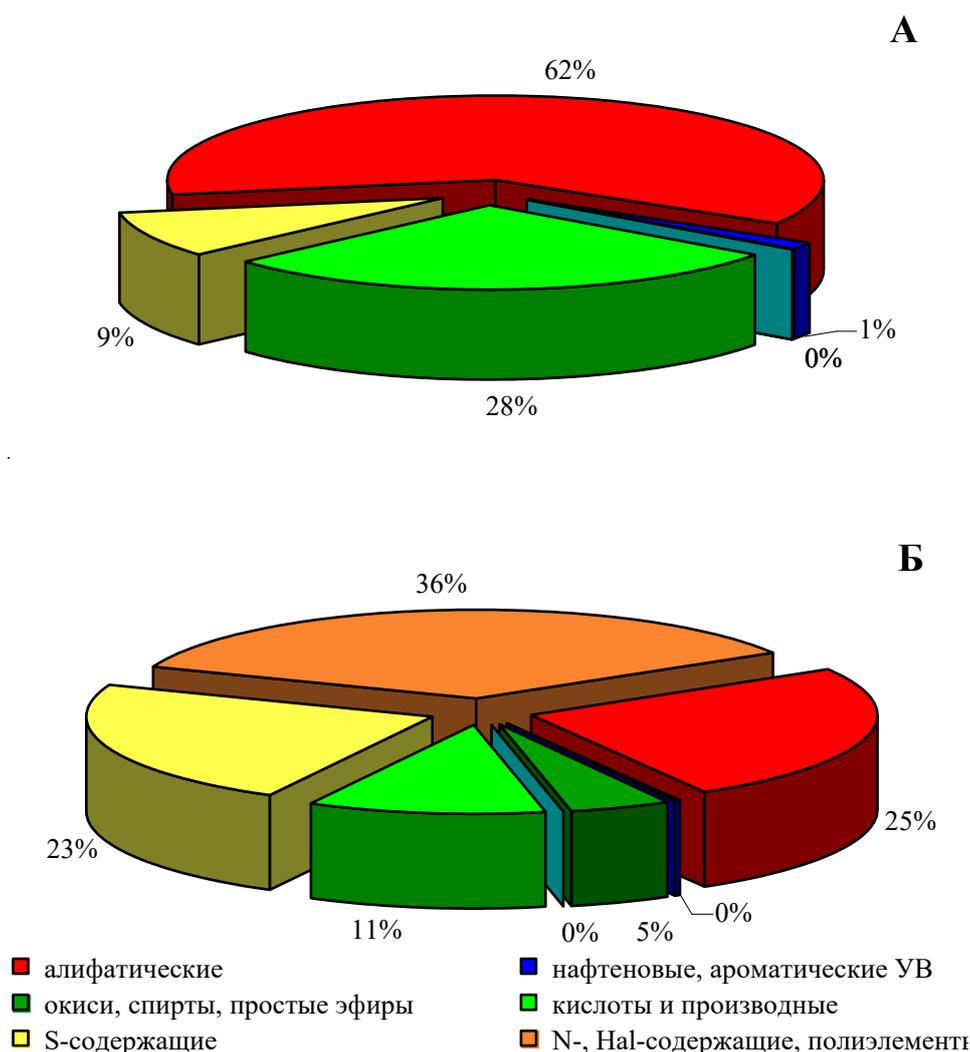


Рис. 1. Сопоставление состава ХБА сильвинита (Б) и его нерастворимого остатка (А)

Особый интерес представляют элементарная гекса- и октациклическая сера (S_6 , S_8) и сераорганические соединения (тиоспирты, тиоэфиры, в том числе и тиацикланы) с содержанием до 22,9-37,1% гексановой фракции ХБА. Следует отметить, что в ХБА нерастворимого остатка содержание этих соединений значительно ниже, что обусловлено, по всей вероятности, постседиментационным характером процессов осернения с участием сульфатредуцирующих галофильных бактерий.

В качестве геохимических маркеров РОВ наибольший интерес представляет углеводородная составляющая ХБА. Характеристика основных параметров углеводородов ХБА нерастворимого остатка исследованных проб солей приведена в таблице 1.

Содержание УВ в ХБА нерастворимого остатка крайне неравномерное и не имеет четкой связи с глубиной залегания и литологией отложений (рис. 2).

Молекулярно-массовое распределение n-алканов в ХБА НО представлено как гомологическими рядами разной протяженности ($C_{14}-C_{22}$, $C_{16}-C_{24}$, $C_{24}-C_{30}$), так и отдельными компонентами. Характер распределения достаточно однотипен: на

всех кривых четко выделяется два максимума – C_{16} - C_{18} и C_{20} . Среди *n*-алканов явно преобладают короткие гомологи: $\Sigma C_{\leq 20} / \Sigma C_{\geq 21}$ имеет значения 1,09-32,44. В большинстве проб преобладают четные *n*-алканы ($n_{ч/ч} < 1$, среднее значение – 0,66). Выявленные геохимические характеристики *n*-алканов указывают, что генетически они относятся к сапропелевому ОВ, сингенетичному вмещающим отложениям. Основным поставщиком данных УВ являются липиды морского планктона и, прежде всего четные жирные кислоты и высшие спирты, восстановление которых в условиях эвапоритовой фации идет, по всей видимости, с сохранением атома углерода при функциональной группе, т.е. четности [5]. По всей видимости, декарбоксилирование жирных кислот на глинах, как основная реакция образования нечетных *n*-алканов, в соленосных породах имеет явно подчиненное значение за счет лимита алюмосиликатного материала. Доминирование нечетных *n*-алканов, обнаруженное в единичных образцах, связано преимущественно с *n*- C_{15} и *n*- C_{17} , на долю которых приходится до 49% от суммы УВ. Следует отметить, что эти нечетные *n*-алканы в наибольших концентрациях содержатся в водорослях [9, 10].

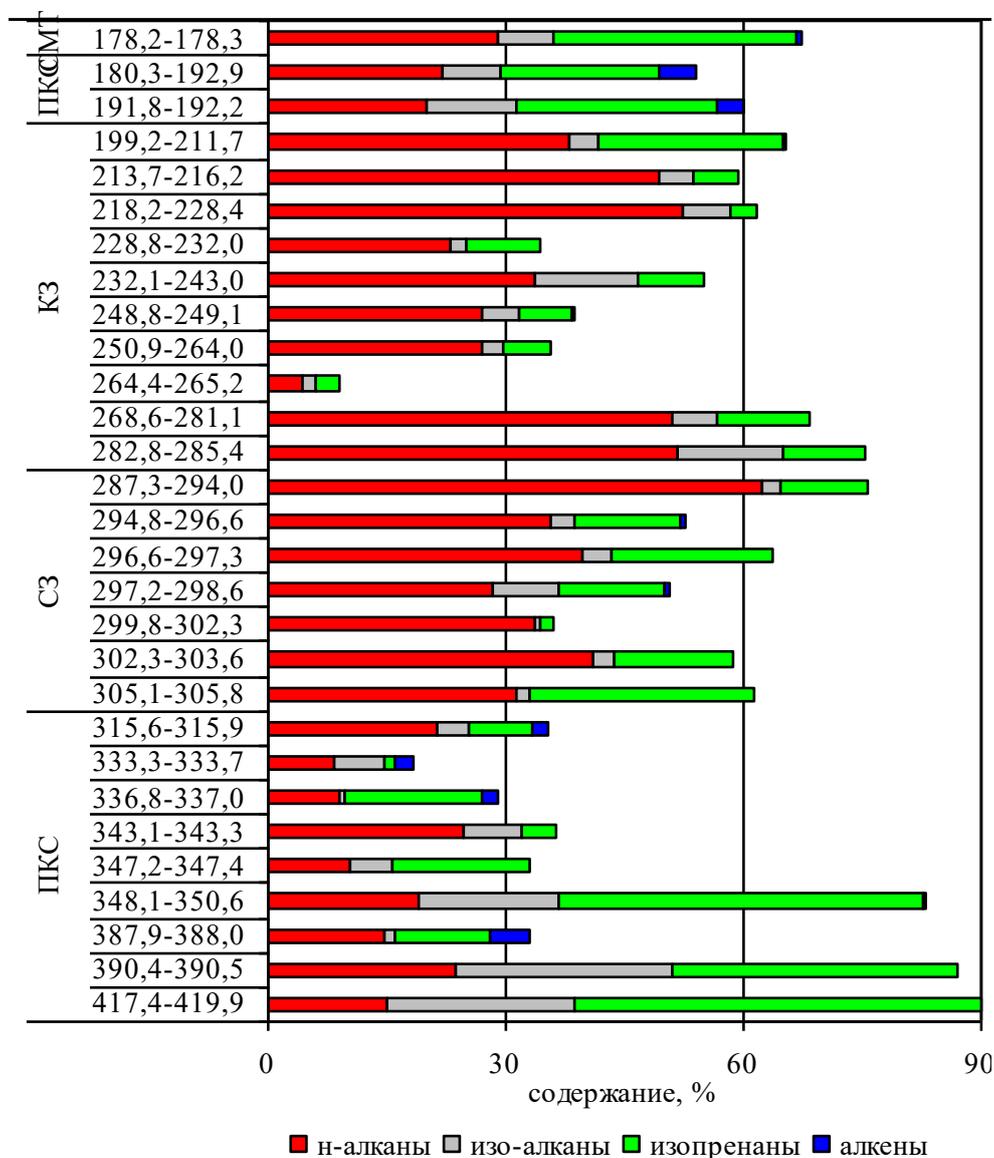


Рис. 2. Характер распределения углеводородов нерастворимого остатка солей по разрезу скважины № 704/1 Полововодского участка ВКМС

Приведенные данные свидетельствуют, что на фоне доминирования в ХБА НО короткоцепочечных *n*-алканов, генетически связанных с морским планктоном, во многих пробах присутствует достаточная доля длинноцепочечных структур (от C₂₅ и выше), присущих высшей растительности. Аналогичные выводы вытекают из анализа ХБА солей [3].

Изопреноидные алканы представлены преимущественно пристаном и фитаном, хотя и встречаются *i*-C₉, *i*-C₁₅, ряд *i*-C₁₇ – *i*-C₂₂, *i*-C₃₀. Значение коэффициента пристан/фитан (*i*-C₁₉/*i*-C₂₀) в НО большинства проб составляет менее 1 (среднее 0,67), что указывает на преимущественно восстановительные условия осадконакопления и умеренную степень термической зрелости ОВ [1]. Следует отметить более высокую степень катагенеза ОВ сильвинито-карналитовой зоны по сравнению с подстилающей каменной соли.

Соотношение изопренанов и *n*-алканов в солях и НО имеет близкий характер и свидетельствует о доминировании в разрезе неразветвленных углеводородных структур, присущих сапропелевой органике. Повышенные концентрации изопреноидных алифатических УВ, превышающие содержание *n*-алканов, отмечаются в разрезе ПдКС (рис. 2) и отражает, по всей вероятности, поступление в бассейн седиментации терригенного материала, обогащенного гумусовой органикой.

Содержание и набор изоалканов в ХБА НО, в сравнении с ХБА солей, несколько выше и разнообразнее. Среди идентифицированных соединений (C₉-C₁₃, C₁₅-C₂₄, C₃₄, C₄₀) 73% представлено моно-, 25% - ди- и 2% - тризамещенными структурами. Большинство данных соединений являются геохимическими метками сверхсоленых бассейнов осадконакопления [6].

Таким образом, анализ полученных геохимических данных свидетельствует, что битумоиды нерастворимого остатка солей, сформировавшиеся в восстановительных условиях морского осадконакопления, относятся к преимущественно сапропелевому органическому веществу низкой степени преобразованности. Эти битумоиды определяют основной геохимический облик ОВ галогенных формаций (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение средних значений геохимических коэффициентов битумоидов солей и нерастворимого остатка скважины № 704/1

Параметр	соляная матрица	НО
$\Sigma C \leq 20 / \Sigma C \geq 21$	5,2	7,0
нч/ч	0,7	1,0
пристан / фитан	1,0	0,2
Σ изопренанов / Σ <i>n</i> -алканов	0,8	0,4

Вместе с тем, в составе битумоидов солей отмечаются отличия от состава ОВ нерастворимого остатка, обусловленные постседиментационными процессами в галогенных формациях (снижение содержания УВ; более широкий спектр гетеросоединений, включая увеличение содержания сераорганических соединений). Кроме того, не исключается присутствие в соляной матрице аллохтонных соединений, поступивших из нижележащей части разреза (алкилзамещенные инданы, тетралины, дигидронафтали-

ны, флуорены и фенантрены, гетероциклические арены) [8] и отсутствующих в битумоидах нарастворимого остатка солей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от 29 декабря 2020 г.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Агафонова З.Г. Изопреноидные углеводороды и n-алканы – показатели зрелости нафтидов и типа углеводородных флюидов // Геология нефти и газа. – 2003. – № 5. – С. 37–40.
2. Баженова Т.К., Шапиро А.И. Алифатические углеводороды синбитумоидов как показатель фациально-генетического типа органического вещества // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 2.
3. Бачурин Б.А., Хохрякова Е.С., Одинцова Т.А. Органическое вещество галогенных формаций как индикатор постседиментационных преобразований // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: материалы VIII Всерос. литологич. совещ. / РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина – М., 2015. – Т.1. – С. 210-213.
4. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Хохрякова Е.С. Углеводородные маркеры органического вещества солей Верхнекамского месторождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского / ПГНИУ [и др.]. – Пермь, 2016. – Вып. 19. – С. 315-323.
5. Ильинская В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. – М.: Недра, 1985. – 160 с.
6. Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. – Якутск: Изд-во СО РАН, 2003. – 157 с.: ил.
7. Кулибакина И.Б. Факторы, определяющие приуроченность залежей углеводородов к бассейнам соленакопления // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления: материалы Всесоюз. совещ. – Новосибирск, 1982. – С. 3-5.
8. Одинцова Т.А. Бачурин Б.А. Особенности органического вещества солей зон нефтегазонакопления // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского / ПГНИУ [и др.]. – Пермь, 2018. – Вып. 21. – С. 443-450.
9. Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглинтон, М.Т. Дж. Мэрфи; пер. с англ. В.Ф. Камьянова. – Л.: Недра, 1974. – 487 с.: ил.
10. Родионова К.Ф., Максимов С.П. Геохимия органического вещества и нефтематеринские породы фанерозоя. – Москва: Недра, 1981. – 367 с.: ил.
11. Сафонова Г.И. Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделений / под ред. С.П. Максимова. – М.: Недра, 1980. – 260 с.: ил.
12. Федоров Ю.А. Рассеянное органическое вещество пород древних солеродных бассейнов // Физико-химические закономерности осадконакопления в солеродных бассейнах. – М., 1986. – С. 3-12.