

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕРРАГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МЕЗО- И АПОКАТАГЕНЕЗЕ

А.Э. Конторович^{1,2}, К.В. Долженко^{1,2}, А.Н. Фомин^{1,2}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

На современном аналитическом уровне в интервале глубин 3370—6458 м детально исследовано террагенное органическое вещество (ОВ) верхнепалеозойских отложений центральной части Вилуйской гемисинеклизы (Восточная Сибирь), вскрытых сверхглубокой скв. Средневилуйская-27. На коллекции из 71 образца керна показано изменение геохимических параметров ОВ вниз по разрезу в среднем—позднем мезокатагенезе и апокатагенезе: содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$); его пиролитических характеристик (HI , T_{max}); изотопного состава; уровня зрелости (R_{vt}^0 , %); группового состава (УВ-СМ-АСФ); распределения нормальных алканов (ТIC), стерановых (m/z 217) и терпановых (m/z 191) углеводородов, а также традиционно применяемых биомаркерных соотношений с ростом катагенеза. Установлено, что в глубинном мезокатагенезе и апокатагенезе пиролитические и биомаркерные показатели теряют информативность для диагностики уровня зрелости ОВ и его генетической природы.

Вилуйская гемисинеклиза, верхнепалеозойские отложения, террагенное ОВ, пиролиз, групповой состав, УВ-биомаркеры, катагенез.

TRANSFORMATION OF TERRESTRIAL ORGANIC MATTER DURING MESOCATAGENESIS AND APOCATAGENESIS

A.E. Kontorovich, K.V. Dolzhenko, and A.N. Fomin

A combination of modern analytical methods was used to study terrestrial organic matter from upper Paleozoic rocks in the central part of the Vilyui hemisyncline (East Siberia), sampled from the depth interval 3370–6458 m penetrated by the Srednevilyuiskaya-27 superdeep well. In this study we used 71 core samples to trace depth variations in the geochemical characteristics of organic matter during middle–late mesocatagenesis and apocatagenesis: organic-carbon content (C_{org}), Rock-Eval pyrolysis parameters (HI , T_{max}), carbon isotope composition, thermal maturity (R_{vt}^0 , %), hydrocarbon type composition (hydrocarbons, resins, and asphaltenes), distributions of n -alkanes (TIC), steranes (m/z 217), and terpanes (m/z 191), and standard biomarker indices with increasing degree of thermal maturity. It is shown that during late mesocatagenesis and apocatagenesis, the pyrolysis parameters and biomarker indicators are no longer effective as indicators of organic-matter maturity and genesis.

Vilyui hemisyncline, upper Paleozoic deposits, terrestrial organic matter, pyrolysis, hydrocarbon type composition, biomarker hydrocarbons, catagenesis

ВВЕДЕНИЕ

Термин «террагенное» органическое вещество (ОВ) — рожденное на суше (от латинских terra — Земля и genus, genesis — поколение, происхождение, зачатие) был предложен А.Э. Конторовичем вместо широко использовавшегося в русскоязычной научной литературе в 50—70-е годы XX в. термина «гумусовое» ОВ [Конторович, 1976]. При выборе термина его автор также учитывал смысловую близость аналогичного термина в англоязычной научной литературе — terrestrial organic carbon, terrestrial organic matter. На целесообразность отказа от термина «гумусовое» первым обратил внимание Н.Б. Васильев [Вышемирский и др., 1986]. Источником террагенного органического вещества являются высшие наземные растения.

Катагенез террагенного ОВ на высоких стадиях, после главной зоны нефтеобразования и, особенно, его битуминозных компонентов, изучен недостаточно. Одна из первых таких попыток повысить

уровень изученности этой проблемы была предпринята В.П. Даниловой, А.Э. Конторовичем и др. [Конторович и др., 1973а, б, 1974; Данилова и др., 1974] на примере углей разных районов Сибири.

Возможность для дальнейшего развития исследований катагенеза террагенного органического вещества на больших глубинах дало бурение в 1982—1984 гг. сверхглубокой скв. Средневилюйская-27 на Хапчагайском валу в Вилюйской гемисинеклизе (А.М. Зотеев, В.Е. Бакин) (рис. 1). В скважине № 27 отобран уникальный керновый материал верхнепалеозойского осадочного комплекса, позволивший исследовать постепенное изменение однотипного террагенного ОВ на современных глубинах от 3.0 до 6.5 км в процессе мезокатагенеза и апокатагенеза. На аналитическом уровне 80-х годов прошлого столетия этот материал был изучен А.Э. Конторовичем, И.Д. Поляковой, Л.И. Богородской, М.М. Колгановой, Г.Н. Перезио, Е.И. Соболевой [Перезио и др., 1981; Конторович и др., 1988].

По инициативе А.Н. Фомина, повторно и более детально отобравшего керн скв. Средневилюйская-27 в 2015—2019 гг., эти работы были продолжены [Каширцев и др., 2016, 2017; Долженко и др., 2019]. Настоящая работа развивает этот цикл исследований.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Был отобран 71 образец керна из сверхглубокой скв. Средневилюйская-27 для детального геохимического исследования по схеме, применяемой в ИНГГ СО РАН. На основании изучения пород в диапазоне глубин от 3370 до 6458 м были получены следующие данные: уровень зрелости ОВ по отражательной способности витринита (R_{Vt}^o , %), его пиролитические характеристики (НП, T_{max}), групповой состав (УВ-СМ-АСФ), значения содержаний органического углерода (C_{org}) на породе, его изотопный состав ($\delta^{13}C$), индивидуальные распределения углеводородов-биомаркеров. Органическое вещество экстрагировалось из породы хлороформом. Асфальтены осаждались петролейным эфиром. Мальтеновая часть разделялась на фракции в хроматографических колонках. Фракции насыщенных и ароматических УВ исследовались методом хромато-масс-спектрометрии на системе, состоящей из газового хроматографа 6890 и масс-селективного детектора Agilent 5973N. Замеры отражательной способности

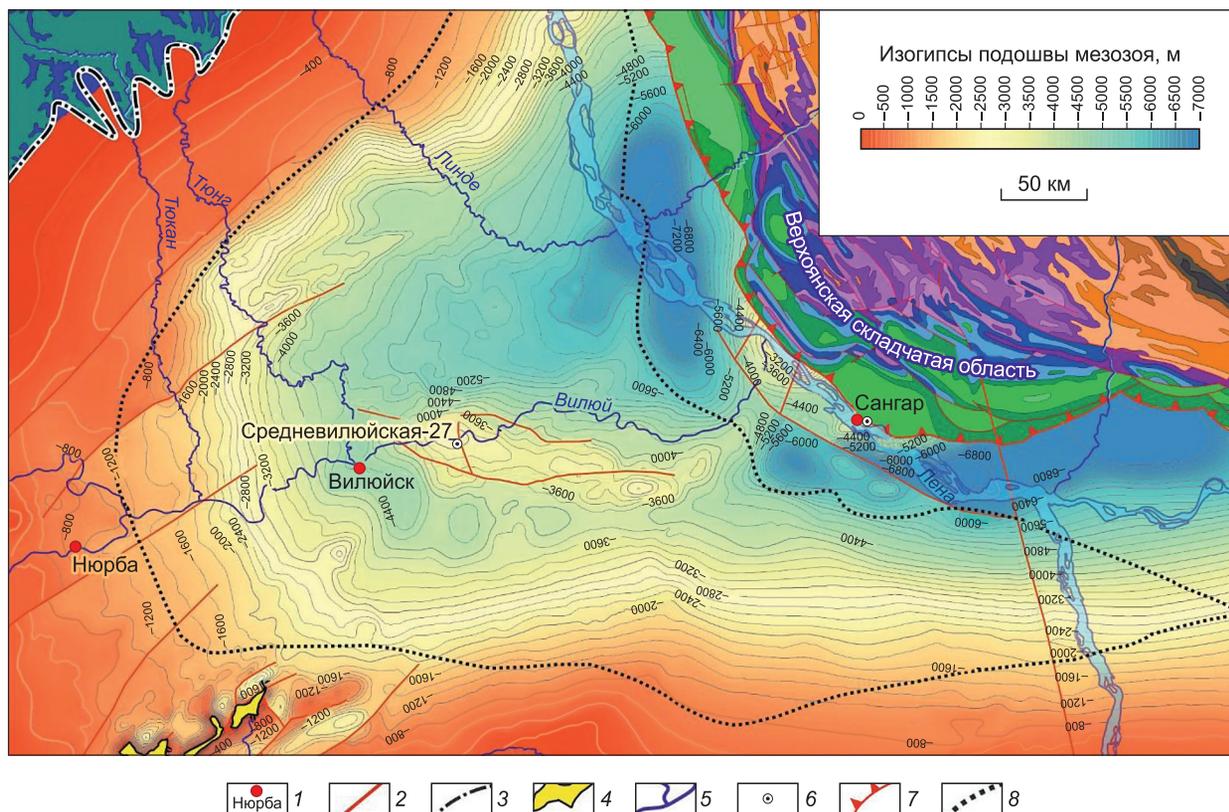


Рис. 1. Структурная карта по подошве мезозоя, (по материалам ИНГГ СО РАН, И.А. Губин).

1 — населенные пункты, 2 — разломы, 3 — граница выходов кембрия на дневную поверхность, 4 — зоны выходов на дневную поверхность отложений девона, карбона и перми в районе кемпендяйских дислокаций, 5 — гидросеть, 6 — местоположение скв. Средневилюйская-27, 7 — внешняя граница зоны надвигов со стороны Верхоянской складчатой зоны, 8 — граница Вилюйской НГО.

проводились на микроскопе-спектрофотометре МСФП-2. Пиролиз ОВ проводился на пиролизаторе варианта Rock-Eval без доступа кислорода с двукратным выделением из него УВ. Определения содержания органического углерода в породах выполнены с помощью экспресс-анализатора на углерод АН-7529, а изотопный состав его на масс-спектрометре МИ 1201В.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Геология объекта исследования. *Геохимическая характеристика органического вещества в разрезе верхнепалеозойских отложений Вилюйской гемисинеклизы.* Карбон-пермские и пермские отложения Вилюйской гемисинеклизы представлены озерно-болотными и аллювиальными, дельтовыми, угленосными, а на крайнем востоке в Предверхоянском прогибе и восточнее — шельфовыми и прибрежно-морскими отложениями [Нефтегазоносные бассейны..., 1994; Тектоника..., 2001]. Комплекс верхнепалеозойских пород, вскрытый скв. Средневилюйская-27, сложен переслаивающимися песчаниками, алевролитами и аргиллитами с углистым детритом и тонкими прослоями углей.

Литолого-стратиграфическая характеристика верхнепалеозойской части разреза Вилюйской гемисинеклизы описана авторами на основании работ [Голубева и др., 1980; Граусман и др., 1986]. Кровля угленосных отложений перми залегает во Внешнем поясе Вилюйской гемисинеклизы в интервалах глубин от 0 до 600 м на северо-западном и от 0 до 1000 м на западном склонах, от 400 до 1200 м на юго-западном и от 600 до 2000 м на южном склонах (см. рис. 1). Во Внутренней области Вилюйской гемисинеклизы кровля отложений перми залегает на Хапчагайском валу на глубинах от 2900 до 4200 м, на Логлорском валу — от 2600 до 4400 м, в Линденской впадине — от 4200 до 6200 м и в Лунхинской впадине — от 4200 до 7200 м. Толщина пермских отложений варьирует от 0 до 300 м во Внешнем поясе и возрастает до 3000—3400 м в Линденской и Лунхинской впадинах Внутренней зоны гемисинеклизы.

В скважине Средневилюйская-27 кровля перми вскрыта на глубине 2922 м, подошва на 6073 м. Нижележащие отложения (6073—6519 м) датированы поздним—средним карбоном, в них идентифицированы растительные остатки верхнего карбона [Голубева и др., 1980; Граусман и др., 1986]. Толщина вскрытого разреза перми превышает 3 км. Образцы керн, полученные из интервала 3370—6519 м, характеризуют следующие свиты (табл. 1): кюндейская — kn (3226—3480 м); харыйасская — hr (3480—3887 м); хомустахская — hm (3887—4305 м); кубалангдинская — kb (4305—4696 м); харбалахская — hrb (4696—5143 м); чочоская — cc (5143—5663 м); юнкюрская — jn (5663—6073 м) и юрэнская — jr (6073—6519 м). Во всем этом интервале глубин органическое вещество имеет террагенную, угленосную и субугленосную природу. Этот тип ОВ подтвержден углепетрографическими и химико-аналитическими исследованиями рассеянного органического вещества и углей.

Пермская флора района исследований, согласно палинологическим исследованиям, была представлена преимущественно голосеменными растениями (кордаиты, гинкго, саговники) и травянистыми сосудистыми папоротниками [Михайлова и др., 2011]. На высшую наземную растительность как на главный источник органического вещества в пермских отложениях указывает и изотопный состав углерода в них [Конторович и др., 1985а, б] (табл. 2). Изотопный состав углерода углей и керогена пермской и каменноугольной систем Вилюйской гемисинеклизы по результатам изучения коллекции образцов,

Таблица 1. **Отметки кровли и подошвы свит перми и карбона, вскрытых сверхглубокой скв. Средневилюйская-27 [Голубева и др., 1980; Граусман и др., 1986]**

Стратиграфия			Кровля, м	Подошва, м	Толщина, м
Система	Отдел	Свита			
Триасовая	Нижний	Таганжинская	2465	2868	403
		Неджелинская	2868	2922	54
Пермская	Верхний	Тарагайская	2922	3226	304
		Кюндейская	3226	3480	254
		Харыйасская	3480	3887	407
		Хомустахская	3887	4305	418
	Нижний	Кубалангдинская	4305	4696	391
		Харбалахская	4696	5143	447
		Чочоская	5143	5663	520
		Юнкюрская	5663	6073	410
Каменноугольная	Средний—верхний	Юрэнская	6073	6519	446

Таблица 2.

**Изотопный состав углерода в свитах верхнепалеозойского комплекса,
вскрытых сверхглубокой скв. Средневилюйская-27**

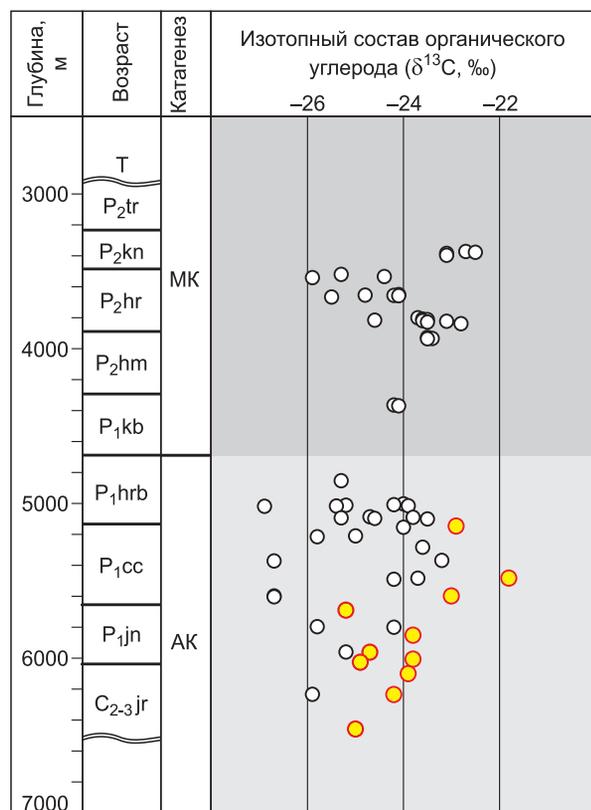
Система	Свита	Содержание $\delta^{13}\text{C}$, ‰			Кол-во образцов
		min	max	среднее	
Пермская	Кюндейская	-23.1	-22.5	-22.9	4
	Харыйаская	-25.9	-22.8	-24.2	16
	Хомустахская	-23.5	-23.4	-23.5	3
	Кубалангдинская	-24.2	-24.1	-24.2	2
	Харбалахская	-26.9	-23.5	-24.7	12
	Чочоская	-26.7	-21.8	-24.4	13
	Юнкюрская	-25.8	-23.8	-24.7	8
Каменноугольная	Юрэнская	-25.9	-23.9	-24.8	4

отобранных для настоящего исследования, варьирует от -26.9 до -21.8 ‰, чаще всего встречаются значения в интервале от -25.0 до -23.0 ‰ (рис. 2).

В отложениях верхнего палеозоя скв. Средневилюйская-27 содержание $C_{\text{орг}}$ в песчаниках меняется от 0.11 до 0.45 %, среднее 0.22 %, в алевролитах от 0.58 до 1.92 %, среднее 1.17 % и в аргиллитах от 1.06 до 2.76 %, среднее — 1.81 % (табл. 3). В наибольшей концентрации благодаря прослоям углистого материала органический углерод присутствует в углистых алевролитах — от 2.27 до 3.90 %, среднее 3.01 %.

Катагенез органического вещества изучен на глубинах от 890 до 6458 м (рис. 3). Этот рисунок уже публиковался ранее [Каширцев и др., 2017] при рассмотрении влияния высоких градаций катагенеза на биомаркерные показатели, но не комментировался с точки зрения влияния геологических процессов на интенсивность роста зрелости ОВ и вмещающих пород. В интервале глубин от 890 до 2744 м преобразованность ОВ изучена в скважинах на северо-западном борту Вилюйской гемисинеклизы, на южном борту — от 2336 до 2854 м (кроме того, имеются два определения на глубинах 908 и 3839 м), на Логлорском валу — от 2572 до 3936 м (кроме того, имеется одно определение на глубине 1402 м) и на Хапчагайском мегавалу в интервале от 2840 до 6458 м (единичный замер на глубине 1681 м). Непосредственно в скв. Средневилюйская-27 авторами получены замеры отражательной способности витринита в диапазоне от 3370 до 6458 м.

Рассмотрим градации катагенеза органического вещества в зависимости от глубины залегания пород (см. рис. 3, табл. 4). В интервале глубин от 680 до 1800 м отражательная способность витринита в масле (R_{vt}^{o}) остается практически постоянной и варьирует от 0.45 до 0.60 % (градации $\text{ПК}_3\text{-МК}_1^1$), далее она монотонно возрастает вниз по разрезу от 0.55—0.65 % (МК_1^1) на глубинах 2300—2700 м до 0.65—0.85 % (МК_1^2) на глубинах 3400—3700 м. В скважине Средневилюйская-27 уже на глубинах 3300—3900 м фиксируется скачкообразное увеличение отражательной способности витринита до 1.00—1.15—1.40 % ($\text{МК}_2\text{-МК}_3^1$). На глубинах от 5000 до 6458 м отражательная способность витринита более или менее монотонно растет от 2.90 до 4.80 % ($\text{АК}_2\text{-АК}_3$). Скачки R_{vt}^{o} в интервалах 3300—3900 м (харыйаская свита — кровля хомустахской свиты) и 5200—5500 м (чочоская свита), вероятно, связаны с нали-



● ЭПАК

Рис. 2. Распределение изотопов органического углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в породах верхнепалеозойского комплекса скв. Средневилюйская-27.

ЭПАК — эпиасфальтеновый кероген.

Таблица 3. Распределение органического углерода в породах верхнепалеозойского комплекса, вскрытых скв. Средневиллойская-27

Верхнепалеозойские породы				
Порода	Содержание $C_{орг}$, %			Кол-во образцов
	min	max	среднее	
Песчаники	0.11	0.45	0.22	8
Алевролиты	0.58	1.92	1.17	25
Углистые алевролиты	2.27	3.90	3.01	10
Аргиллиты	1.06	2.76	1.81	26
Верхняя, нижняя пермь (P₁₋₂)				
Песчаники	—	—	0.45	1
Алевролиты	0.58	1.92	1.34	15
Углистые алевролиты	2.27	3.90	3.01	9
Аргиллиты	1.15	1.88	1.56	4
Средний, верхний карбон (C₂₋₃)				
Песчаники	0.11	0.35	0.18	7
Алевролиты	0.60	1.40	0.92	10
Углистые алевролиты	—	—	3.02	1
Аргиллиты	1.06	2.76	1.86	22

чием вблизи скважины на этих глубинах даек долеритов. В пользу такого предположения свидетельствует наличие в кровле кундейской свиты описанных В.В. Граусман с соавторами прослоев туфопесчаников и туффитов. Отдельные вариации в изменениях отражательной способности витринита с глубиной (см. рис. 3) могут быть связаны и с посткатагенетическими вертикальными тектоническими подвижками.

В скважине Средневиллойская-27 в верхней части пермского разреза выше харбалахской свиты органическое вещество находится на подэтапах среднего и позднего мезокатагенеза, а начиная с этой свиты — на подэтапе апокатагенеза.

Преобразования битумоидов террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе. Еще в 60-е годы XX столетия [Вассоевич, 1967; Неручев, 1973; Конторович, Трофимук, 1976; Конторович, 1976] было установлено, что катагенез органического вещества контролирует изменение содержания и состав битумоидов в нем. В протокатагенезе, раннем и среднем мезокатагенезе концентрация битумоидов обычно растет, достигая максимума на грациях МК₁¹ и МК₂ и далее снижается. Эти грации отвечают главной зоне (главной фазе) нефтеобразования.

Таблица 4. Обозначения граций катагенеза, применяемые российскими исследователями

Этап	Подэтап	Грация катагенеза		Марка углей	R_{Vb}^o , %
Литогенез		[Вассоевич, 1977]	[Конторович, 1976]	ГОСТ-12113-94	На начало грации
Катагенез	прото	ПК ₁	ПК ₁	Б ₁	0.25
		ПК ₂	ПК ₂	Б ₂	0.3
		ПК ₃	ПК ₃	Б ₃	0.4
	мезо	МК ₁	МК ₁ ¹	Д	0.5
		МК ₂	МК ₁ ²	Г	0.65
		МК ₃	МК ₂	Ж	0.85
		МК ₄	МК ₃ ¹	К	1.15
		МК ₅	МК ₃ ²	ОС	1.55
	апо	АК ₁	АК ₁	Т	2
		АК ₂	АК ₂	ПА	2.5
		АК ₃	АК ₃	А	3.5
		АК ₄	АК ₄	—	5

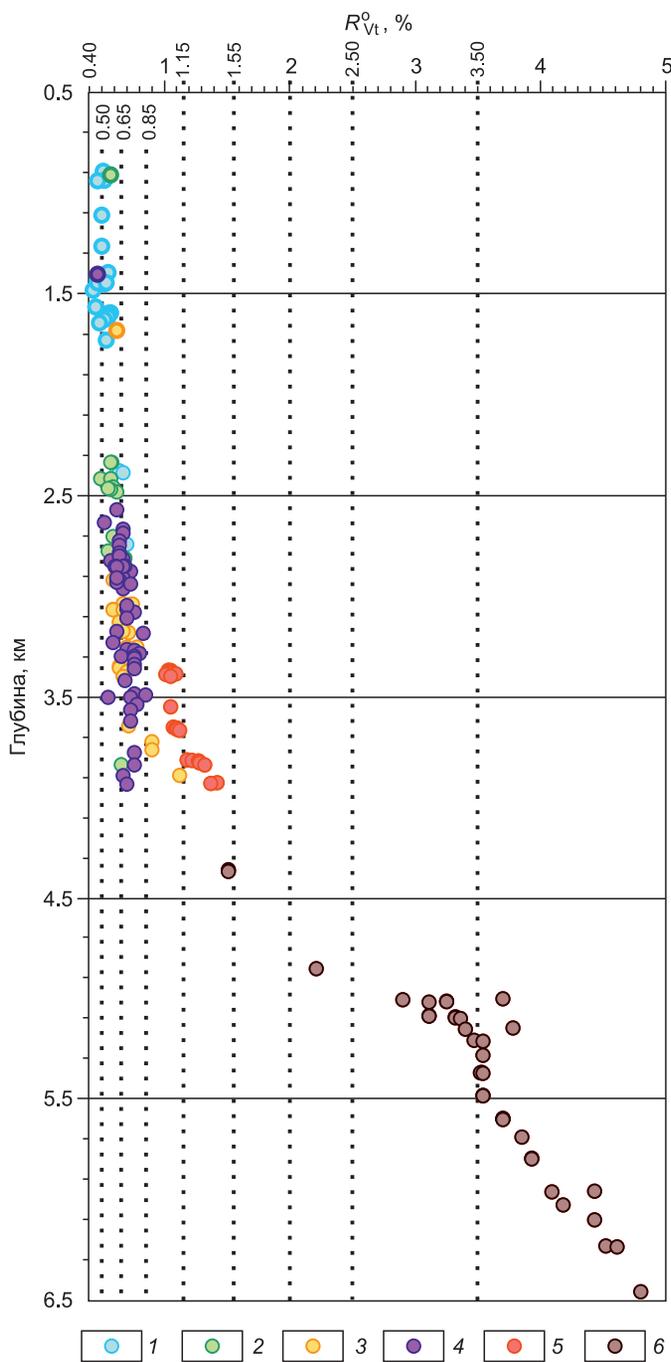


Рис. 3. Изменение отражательной способности витринита (R_{Vt}^0) в верхнепалеозойских отложениях Вилюйской гемисинеклызы [Каширцев и др., 2017].

В отложениях верхней перми (P_2): 1 — северо-западный борт, площади: Южно-Сагитайская, Тюкян-Тюнгская, 3-Тюнгская, Хоргочумская, Северо-Линденская; 2 — Южный борт, площади: Кумахская, Байская, Чебыдинская, Быраканская, Хайлахская; 3 — Хапчагайский мегавал, площади: Соболахская, Неджелинская, Мастахская, Толонская, Средневилюйская, Бадаранская; 4 — Логлорский вал, площади: Среднетюнгская, Верхнелинденская, Тысакытская, Андылахская; 5, 6 — в скв. Средневилюйская-27 (P_2-C_{2-3}): 5 — P_2 ; 6 — P_1-C_{2-3} .

В изученном разрезе скв. Средневилюйская-27 концентрация хлороформенного битумоида в породах в мезокатагенезе (градации $МК_2$, $МК_3^1$) монотонно снижается от 0.12—0.10 до 0.02 % на породу (рис. 4). В апокатагенезе концентрация хлороформенного битумоида в породах во всем изученном интервале не превышает 0.02 %. Одновременно (см. рис. 4) значение битумоидного коэффициента снижается от 2—6 до 1.0—2.0 % на ОВ в среднем и позднем мезокатагенезе и до 0.05—1.0 % в апокатагенезе. Изучение керн скв. Средневилюйская-27 позволяет детализировать закономерности изменения содержания битумоидов и битумоидного коэффициента после прохождения органическим веществом главной фазы нефтеобразования.

В частности, в среднем и позднем мезокатагенезе между содержанием битумоидов и $C_{орг}$ в породах имеет место сильная положительная корреляционная связь ($R = 0.82$) (рис. 5). В апокатагенезе, когда генерация битумоидов и углеводородов прекращается, такая связь отсутствует (см. рис. 5). Значения битумоидного коэффициента в среднем и позднем мезокатагенезе меняются от 2 до 5—6 % и не зависят от концентрации $C_{орг}$ (рис. 6). В апокатагенезе значения битумоидного коэффициента ниже и не превышают 1.0 % и также не зависят от концентрации $C_{орг}$

(см. рис. 6). Исключение составляют породы с содержанием $C_{орг}$ менее 0.5 %. Это преимущественно песчаники. В них при низком содержании битумоидов битумоидный коэффициент относительно высокий (до 6.0 %). Скорее всего, эти битумоиды имеют аллохтонную или параавтохтонную природу.

В изученной части разреза в зависимости от уровня катагенеза меняются не только концентрации битумоидов в породах и в органическом веществе, но и сам состав битумоидов (рис. 7): на глубинах более 4—5 км в них начинает увеличиваться содержание смол за счет резкого уменьшения концентрации асфальтенов. На глубине свыше 5300 м асфальтены из битумоидов исчезают полностью с образованием за счет лабильных компонентов жидких и газообразных, преимущественно насыщенных углеводородов и конденсации с ростом молекулярной массы, усложнением структуры и перехода в нерастворимые в органических растворителях компоненты, т. е. в кероген, остальной их части. Эта особенность катагенеза террагенного ОВ впервые была отмечена А.Э. Конторовичем, И.Д. Поляковой и другими еще в 1988 г. [Конторович и др., 1988] и впоследствии в работе [Долженко и др., 2019].

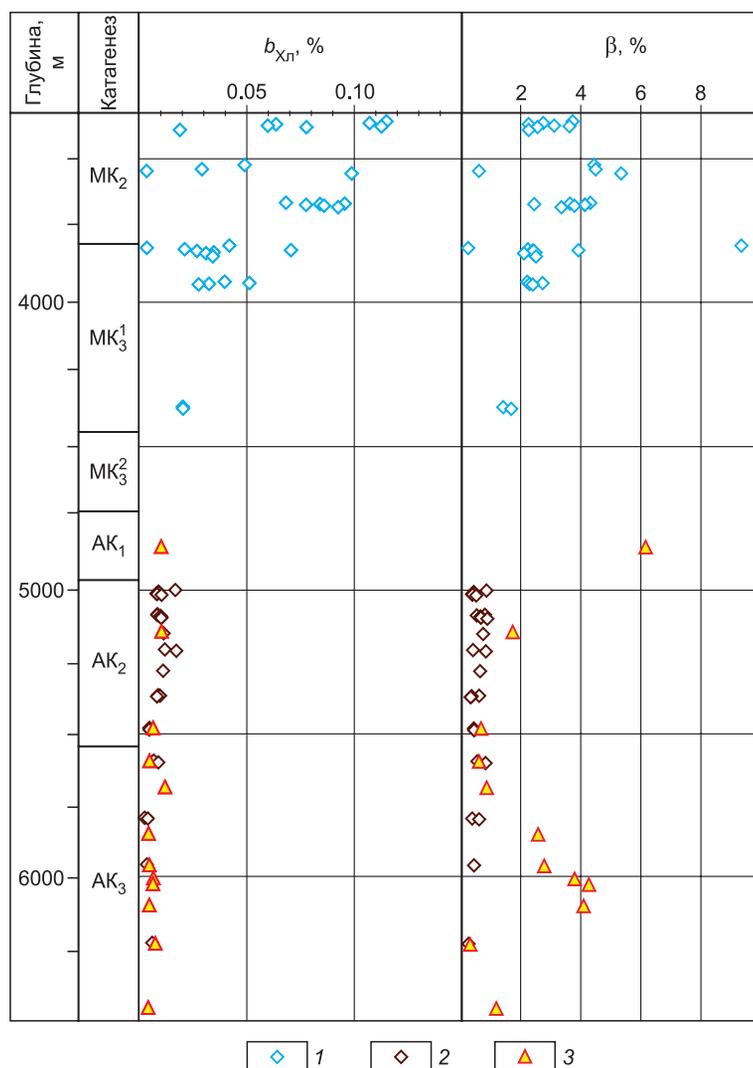


Рис. 4. Изменение количества выхода хлороформного битумоида ($b_{хл}$) и битумоидного коэффициента (β) с ростом катагенеза в скв. Средневилуйская-27.

Образцы из зоны: 1 — мезокатагенез, 2 — апокатагенез, 3 — ЭПАК.

Не остается неизменным и состав углеводородов битумоидов (см. рис. 7). В них в мезокатагенезе соотношение концентраций насыщенных и ароматических соединений меняется от 1 до 2—3. В апокатагенезе роль насыщенных соединений во фракции углеводородов резко увеличивается и отношение концентраций насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается до 4—5 и даже 5—10. К более детальному обсуждению изменений насыщенных и ароматических углеводородов террагенного ОВ мы вернемся несколько ниже, после рассмотрения результатов пиролитических исследований.

Пиролитические исследования в целом подтвердили результаты химических определений содержания органического углерода и битумоидов в породах перми скв. Средневилуйская-27. В мезокатагенезе между пиролитическим пиком S_2 и содержанием $C_{орг}$ в породе (рис. 8) имеется сильная положительная корреляционная связь ($R = 0.88$). Иная картина имеет место в апокатагенезе. В этой зоне пик S_2 не зависит от содержания в породе органического углерода и во всех изученных образцах очень низкий. Была изучена зависимость величины пиролитического пика S_1 от содержания в породе хлороформного битумоида. В мезокатагенезе между этими величинами также имеет место сильная положительная корреляционная связь ($R = 0.91$) (рис. 9). Для пород зоны апокатагенеза, как было показано выше, характерны очень низкие концентрации хлороформного битумоида и, соответственно, пик S_1 в них имеет минимальные значения.

Интересные и отчасти неожиданные результаты показало изучение зависимости температуры максимальной скорости выхода углеводородов (T_{max}) при пиролитическом крекинге (см. табл. 4) от глу-

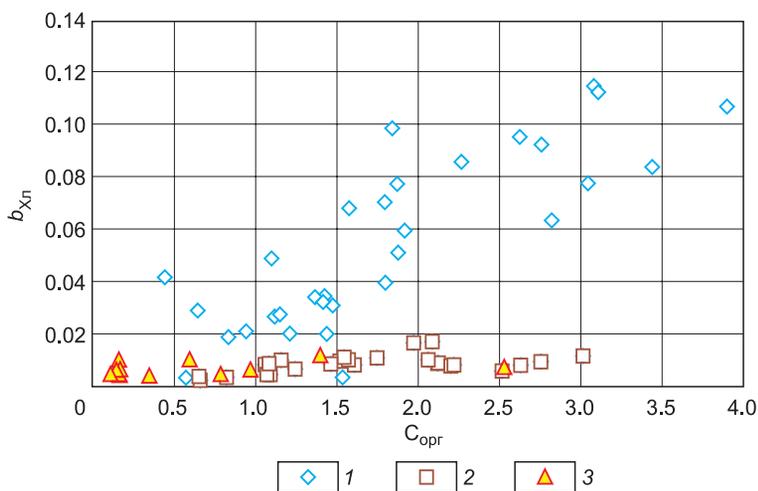


Рис. 5. Зависимость концентрации хлороформного битумоида ($b_{Хл}$, %) от содержания органического углерода ($C_{орг}$, %) в породе.

1 — мезокатагенез, 2 — апокатагенез, 3 — ЭПАК.

стоянными. Это показывает, что величина T_{max} может быть показателем уровня катагенетической преобразованности ОВ только до начала апокатагенеза и температур 570—580 °С. Для органического вещества, находящегося на градации апокатагенеза, этот показатель указывает только на то, что ОВ достигло подэтапа апокатагенеза, но не дает информации о градациях апокатагенеза (см. табл. 4).

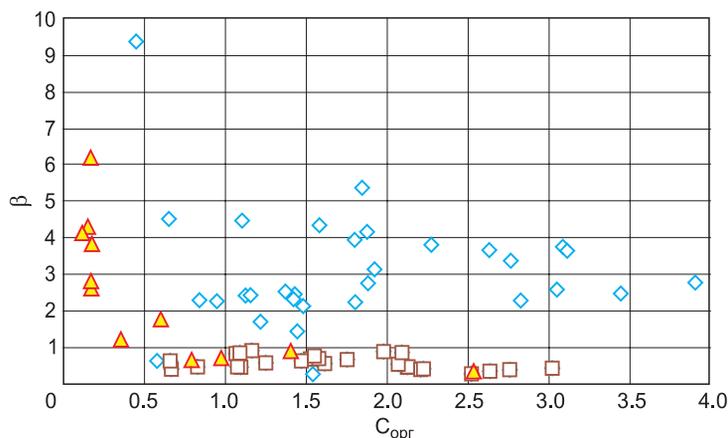
Еще один неожиданный, на первый взгляд, парадоксальный результат показан на рис. 10. Видно, что в апокатагенезе вся совокупность изученных образцов разбивается на две группы. Первая была описана выше и для нее характерны максимальные значения T_{max} . Вторая группа образцов характеризуется очень низкими значениями T_{max} от 450 до 380 °С и даже ниже. Отметим два обстоятельства. Первое, все эти образцы отобраны из той части коллекции, где асфальтены перешли в нерастворимые формы, в кероген. Выше мы писали, что по закономерности Успенского-Вассоевича битумоиды многих из них могут быть отнесены к аллохтонным (см. рис. 6). Они представлены песчаниками и алевролитами. Авторы предполагают, что керогены этих образцов являются продуктами, образовавшимися из перешедших в апокатагенезе в нерастворимые в органических растворителях формы асфальтенов. Отсюда следует второе. Новообразованные в апокатагенезе керогены по степени зрелости не достигли керогенов, претерпевших нормальную эволюцию в катагенезе. Авторы предлагают называть такие керогены эпиасфальтовыми (ЭПАК). Предлагаемое объяснение установленного явления подтверждает также зависимость водородного индекса НІ (остаточный генерационный потенциал) от уровня зрелости террагенного органического вещества. Из рисунка 11 видно, что с ростом глубины отбора образцов первой группы (без учета ЭПАКов) и отражательной способности витринита в них от среднего мезокатагенеза ($МК_2$) к глубинному ($МК_3^{1-2}$) и особенно к апокатагенезу (АК) водородный индекс террагенного органического вещества уменьшается от 123—200 до 0—10 мг УВ/г $C_{орг}$.

В образцах второй группы (ЭПАК) водородный индекс НІ в апокатагенезе имеет значения от 60 мг УВ/г $C_{орг}$ до близких к 0 мг УВ/г $C_{орг}$.

Наряду с изменением группового состава битумоидов направленные изменения в глубинном мезокатагенезе и апокатагенезе претерпевают отдельные группы насыщенных углеводородов-биомаркеров, состав и соотношение концентраций индивидуальных углеводородов. В составе n -алканов в катагенезе относительно возрастает количество низкомолекулярных соединений ($C_{19}+C_{20}+C_{21}$) и резко снижается количество высокомолекулярных ($C_{27}+C_{28}+C_{29}$). Свидетельством этого является стохастическое увеличение отношения $(C_{19}+C_{20}+C_{21})/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$ с ростом показателей катагенеза (R_{Vt}^0) — рис. 12. Отметим, что в углеводородной фракции эпиасфальте-

Рис. 6. Зависимость битумоидного коэффициента (β , %) от содержания органического углерода ($C_{орг}$, %) в породе.

Усл. обозн. см. на рис. 5.



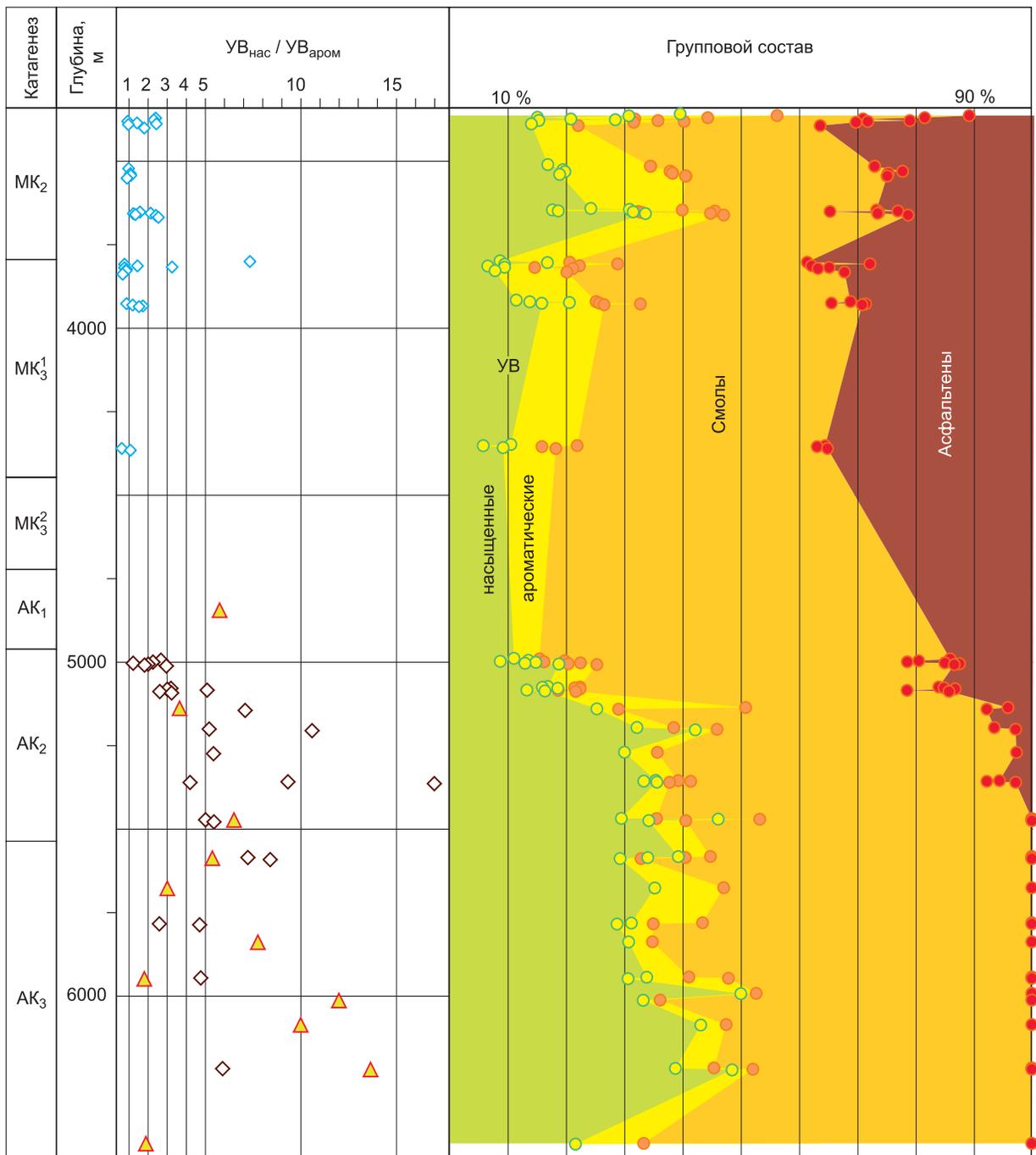


Рис. 7. Изменение отношения насыщенных углеводородов к ароматическим и группового состава битумоидов с ростом катагенеза в скв. Средневилюйская-27.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

новых керогенов аналогичные преобразования протекают медленнее, и такое градиентное увеличение низкомолекулярных *n*-алканов не фиксируется.

Сложно ведут себя и изопреноидные алканы (рис. 13). В среднем мезокатагенезе отношение концентраций пристана и фитана (Pr/Ph) больше единицы и варьирует от 2 до 3, а в единичных образцах даже более 4. В глубинном мезокатагенезе это отношение уменьшается от 2 до 1, а в апокатагенезе до значений, устойчиво меньших единицы, варьируя от 0.3 до 1.0, что в протокатагенезе, раннем- и среднем мезокатагенезе свойственно аквагенному органическому веществу [Петров, 1984; Конторович и др., 1991; Peters et al., 1993, 2004]. Отношение фитана (Ph) и нормального алкана *n*-C₁₈ в мезокатагенезе

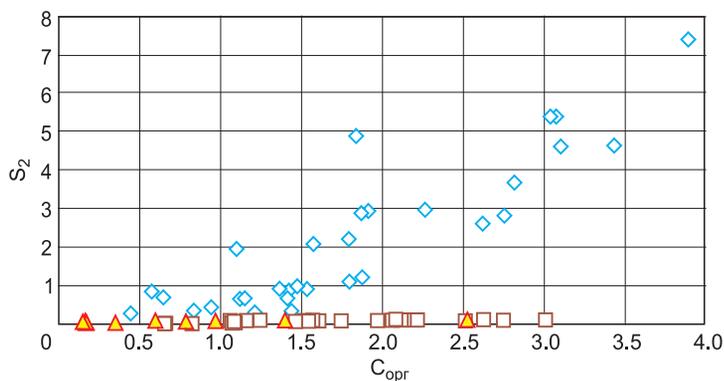
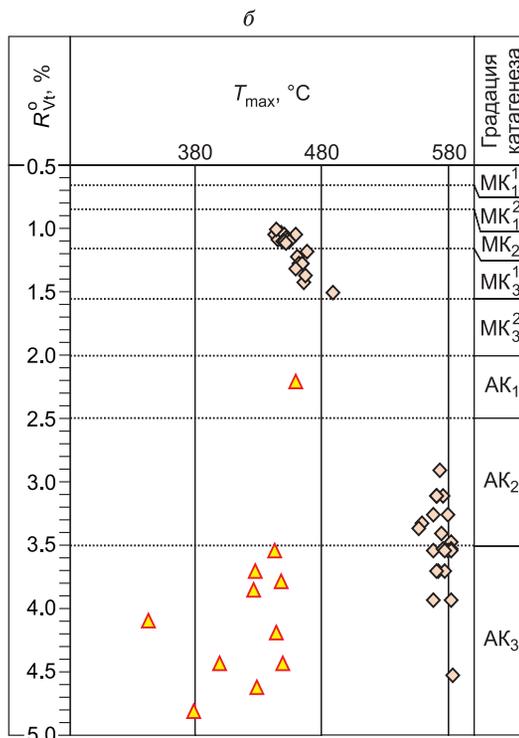
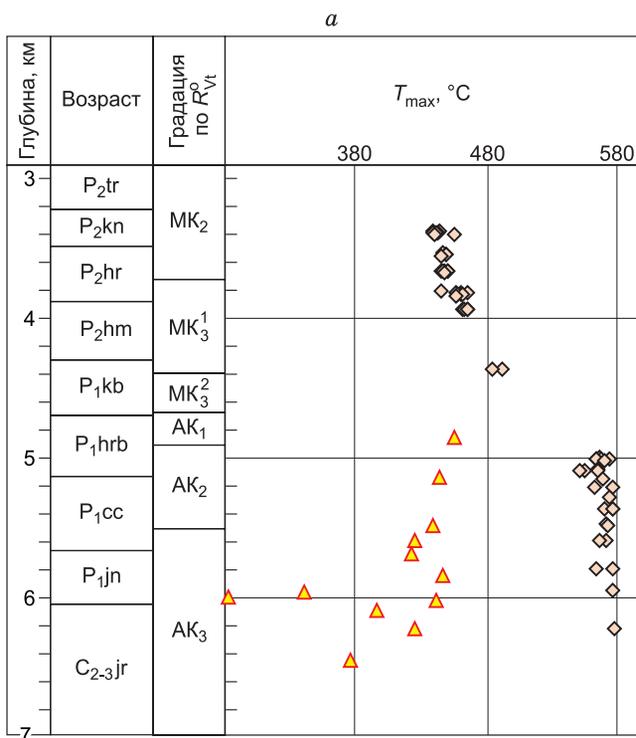
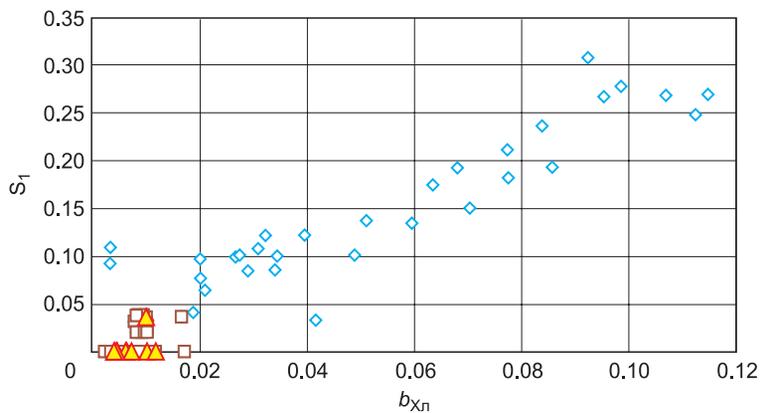


Рис. 8. Зависимость изменения пиролитического пика S_2 (мгУВ/г $C_{орг}$) от содержания органического углерода ($C_{орг}$, %) в породах скв. Средневилюйская-27.

Усл. обозн. см. на рис. 5.

Рис. 9. Зависимость изменения пиролитического пика S_1 (мгУВ/г $C_{орг}$) от выхода хлороформенного битумоида ($b_{хл}$, %) в скв. Средневилюйская-27.

Усл. обозн. см. на рис. 5.



▲ ЭПАК

Рис. 10. Изменение температуры максимальной скорости выхода УВ (T_{max}) с глубиной (а) и с увеличением отражательной способности витринита (R_{Vt}^0) (б) в скв. Средневилюйская-27.

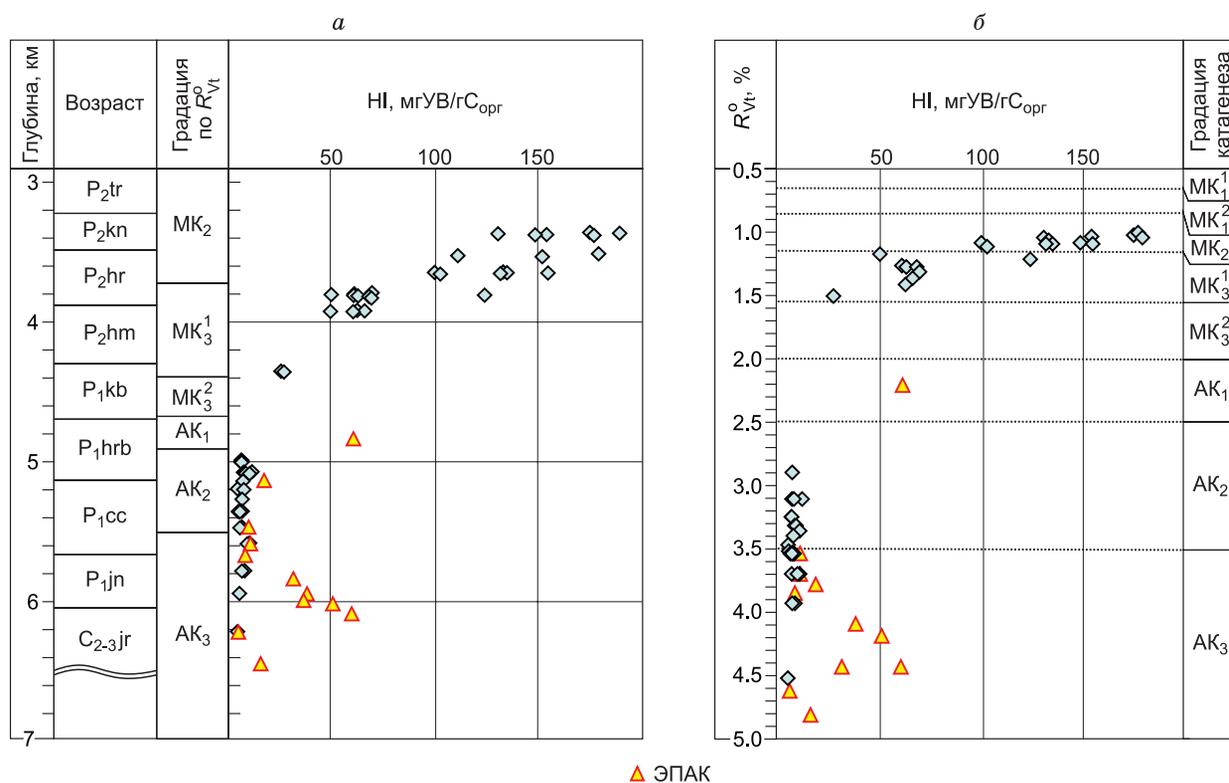


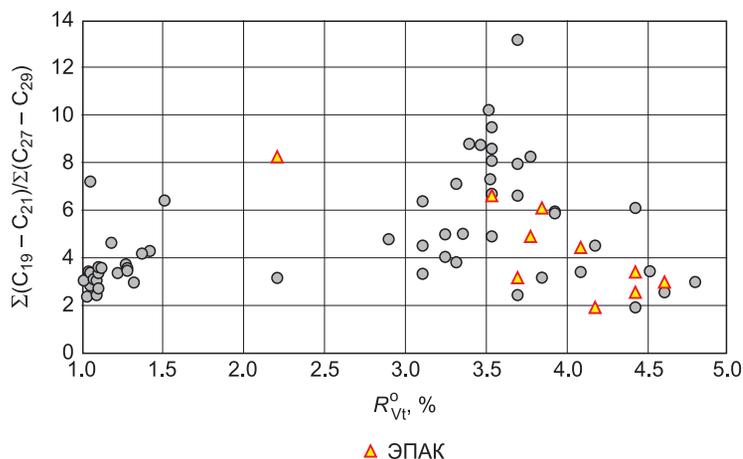
Рис. 11. Изменение остаточного генерационного потенциала (HI) с глубиной (а) и с увеличением отражательной способности витринита (R_{Vt}^o) (б) в скв. Средневилюйская-27.

стабильно меньше 0.50 и меняется от 0.30 до 0.80. В апокатагенезе значение этого показателя монотонно увеличивается от 0.50 до 1.0—1.5. Иначе ведет себя отношение Pr/n-C₁₈: от среднего к глубинному мезокатагенезу оно уменьшается от 1.0—1.5 до 0.5, а в апокатагенезе монотонно растет до 1.0.

Не остается неизменным при высоком катагенезе и состав стеранов (рис. 14). Если в мезокатагенезе соотношение прегнанов и стеранов меняется в интервале 0.08—0.35, то в апокатагенезе в подавляющем большинстве образцов это соотношение меняется в интервале 0.3—0.9. Значит с ростом катагенеза концентрация прегнанов относительно стеранов существенно возрастает. Это не относится к эпиасфальтовым керогенам: в них за единичными исключениями соотношение прегнанов и стеранов не превышает 0.4.

В мезо- и апокатагенезе меняется также индивидуальный состав стеранов битумоидов (рис. 15, а) террагенного органического вещества: в среднем мезокатагенезе, как обычно в террагенном ОВ, по концентрации преобладает этилхолестан (C₂₉). В позднем мезокатагенезе и апокатагенезе в сумме стеранов C₂₇—C₂₉ относительная концентрация холестанов (C₂₇) и метилхолестанов (C₂₈) растет, а этилхолестанов (C₂₉) падает. Как следствие, на тригонограмме стеранов C₂₇—C₂₈—C₂₉ в глубинном мезо- и апокатагенезе образцы террагенного органического вещества смещаются в поле аквагенного в прото- и раннем—среднем мезокатаге-

Рис. 12. Зависимость соотношения групп высоко- и низкомолекулярных *n*-алканов от отражательной способности витринита в скв. Средневилюйская-27.



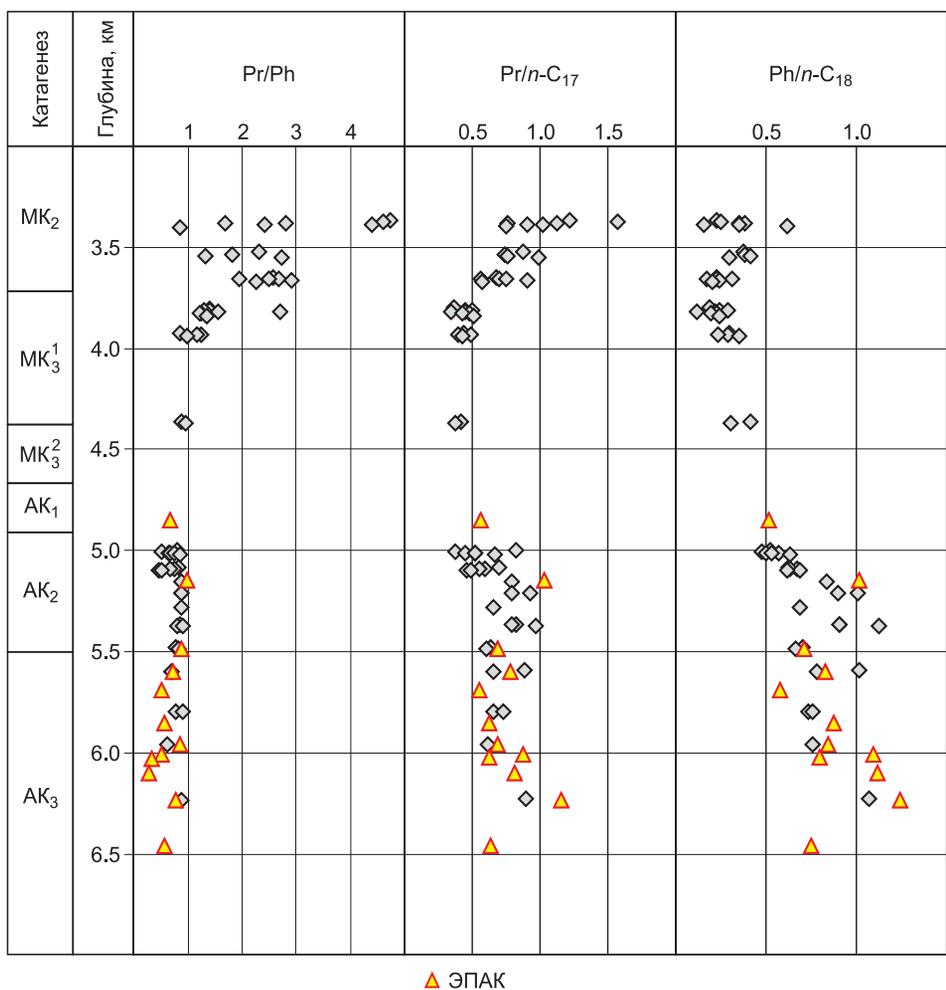


Рис. 13. Изменение отношений нормальных и изопреноидных алканов с глубиной в скв. Средневилюйская-27.

незе ОВ [Петров, 1984; Конторович и др., 1991; Peters et al., 1993, 2004]. В этой же области располагаются по составу и стераны эпиафальтеновых керогенов (см. рис. 15, б).

Соотношение трицикловых углеводородов

$$I_{TC} = 2 \times \sum C_{19-20} / \sum C_{23-26}$$

было установлено А.Э. Конторовичем и др. и предложено обозначать трицикловый индекс I_{TC} [Конторович и др., 1991, 1996]. Он используется для диагностики типов органического вещества. В аквагенном ОВ в прото-, начальном и среднем мезокатагенезе значение трициклового индекса меньше единицы, в террагенном ОВ его значение больше единицы. Анализ изученной коллекции (рис. 16, 17) для образцов, отобранных в зоне среднего мезокатагенеза, подтвердил, что трицикловый индекс в

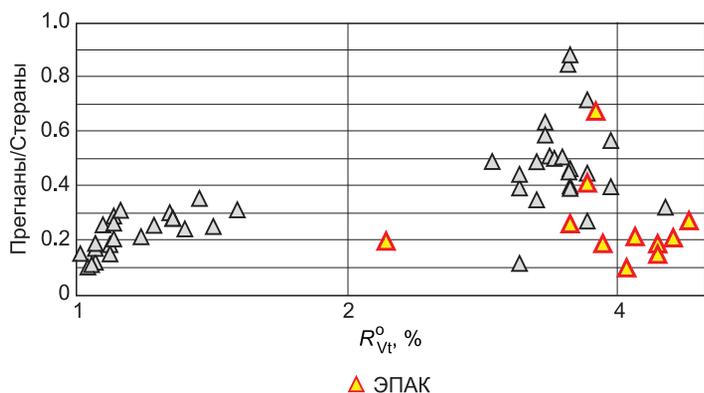


Рис. 14. Изменение отношения прегнанов к стеранам с ростом катагенеза в скв. Средневилюйская-27.

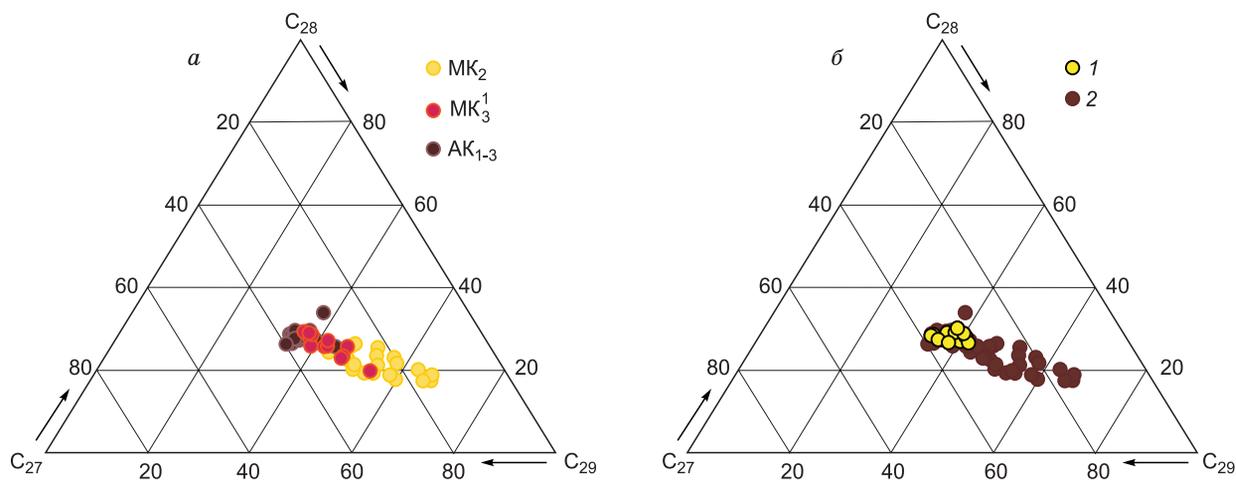


Рис. 15. Распределение стерановых углеводородов C_{27} — C_{28} — C_{29} в мезо- и апокатагенезе на тригограммах в скв. Средневилюйская-27.

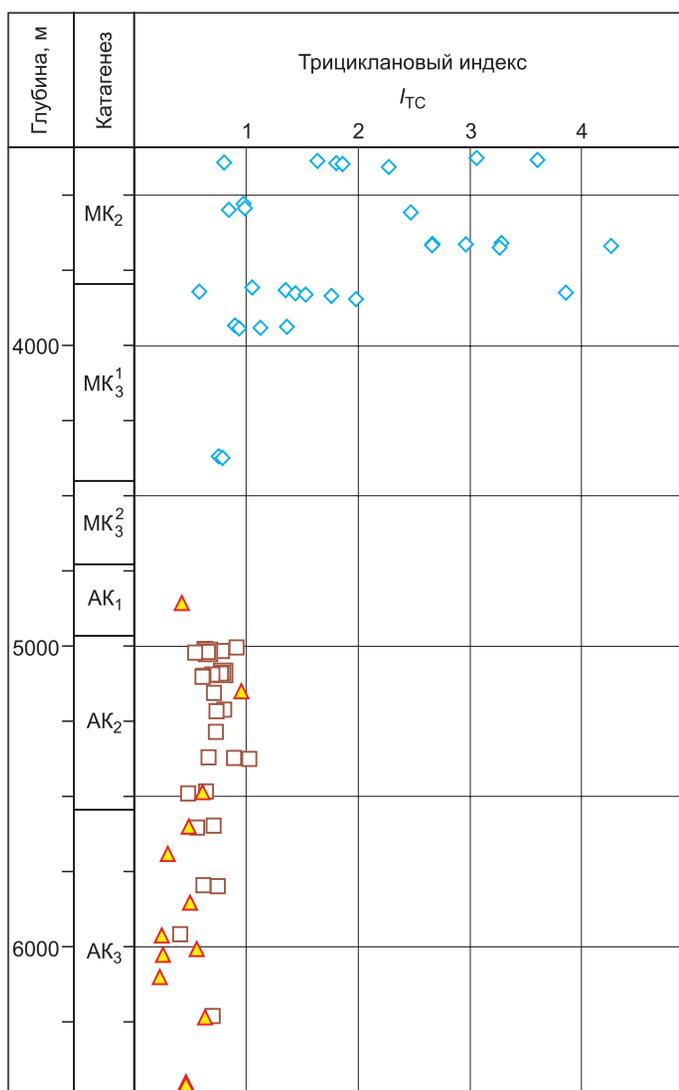
a — без ЭПАК; *б* — 1 — ЭПАК, 2 — остальные образцы.

подавляющем числе образцов, действительно, больше единицы. Максимальные его значения находятся в интервале 2—4. В позднем мезокатагенезе и апокатагенезе трициклановый индекс углеводородов битумоидов меньше единицы и лишь в единичных образцах равен 1. В эту же группу попадают и все эпиасфальтеновые керогены.

В заключение рассмотрим изменение в зоне катагенеза соотношения трисноргопанов C_{27} Ts/Tm . В органической геохимии оно применяется обычно для определения уровня катагенетической преобразованности органического вещества и, соответственно, зрелости нефтей [Петров, 1984; Peters et al., 2004]. Известно, что в прото- и начальном мезокатагенезе отношение Ts/Tm возрастает от значений 0.5—0.6 до 1.0. В исследованной коллекции в среднем мезокатагенезе (MK_2) и начале глубинного мезокатагенеза оно имеет значения от 1.0 до 3—4 (рис. 18, 19). Картина резко меняется в конце глубинного мезокатагенеза ($R_{vt}^0 > 1.15$), и в апокатагенезе концентрация трисноргопана Ts относительно Tm резко падает и отношение Ts/Tm меняется от 0.8 до 1.5. В этом же интервале меняется отношение Ts/Tm в трисноргопанах эпиасфальтеновых керогенов.

Рис. 16. Изменение трицикланового индекса (I_{TC}) с глубиной в скв. Средневилюйская-27.

Усл. обозн. см. на рис. 6.



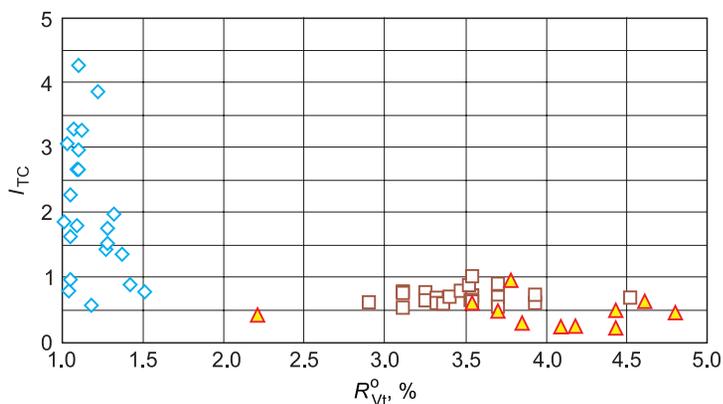


Рис. 17. Зависимость изменения трициклического индекса (I_{TC}) от отражательной способности витринита (R_{Vt}^0) в скв. Средневилюйская-27.

Усл. обозн. см. на рис. 6.

Изложенные результаты подтверждают сделанный ранее вывод, что в глубинном мезокатагенезе и апокатагенезе биомаркерные показатели катагенеза ОВ теряют свою диагностическую роль [Каширцев и др., 2017].

Детальное изучение ароматических углеводородов в мезо- и апокатагенезе террагенного органического вещества на примере пермских отложений, вскрытых скв. Средневилюйская-27, выполнено ранее в работе [Конторович и др., 1988]. Было показано что состав ароматических углеводородов на этих этапах катагенеза также не остается неизменным. По данным ультрафиолетовой спектроскопии (определения Л.Ф. Липницкой), в среднем мезокатагенезе, отвечающем главной фазе нефтеобразования, би- (нафталиновые), три- (фенантроновые и антраценовые) и тетрациклические (хризеновые, пиреновые) ароматические углеводороды составляют от 40 до 50 % нафтеново-ароматической фракции. Среди них более половины составляют углеводороды с фенантроновыми ароматическими ядрами. В начальном апокатагенезе их суммарная концентрация уменьшается монотонно до 10—12 % от массы нафтеново-ароматической фракции, а при более высоком катагенезе не превышает 7—10 %. При этом соотношение концентраций нафталиновых и фенантроновых углеводородов в мезокатагенезе меньше единицы, а в апокатагенезе постепенно возрастает, достигая значений 2—5—10. Концентрация антраценовых углеводородов в среднем и нижнем мезокатагенезе составляет 1—2 % нафтеново-ароматическую фракцию. В апокатагенезе их концентрация равна нулю.

Исследование методом низкотемпературной люминесценции (по Э.В. Шпольскому) нафтеново-ароматических фракций изученной коллекции (определения Н.М. Бабиной) позволило установить, что в мезокатагенезе в них, как всегда в террагенном ОВ [Конторович и др., 1973], присутствует широкий спектр полиядерных ароматических углеводородов, таких как бензпирен и его гомологи, перилен, бензперилен, коронен. В апокатагенезе эти соединения в нафтеново-ароматических фракциях отсутствуют.

Недавние исследования ИНГГ СО РАН [Каширцев и др., 2016, 2017] показали, что в зоне апокатагенеза в составе ароматических углеводородов отложений перми Вилюйской гемисинеклизы присутствуют че-

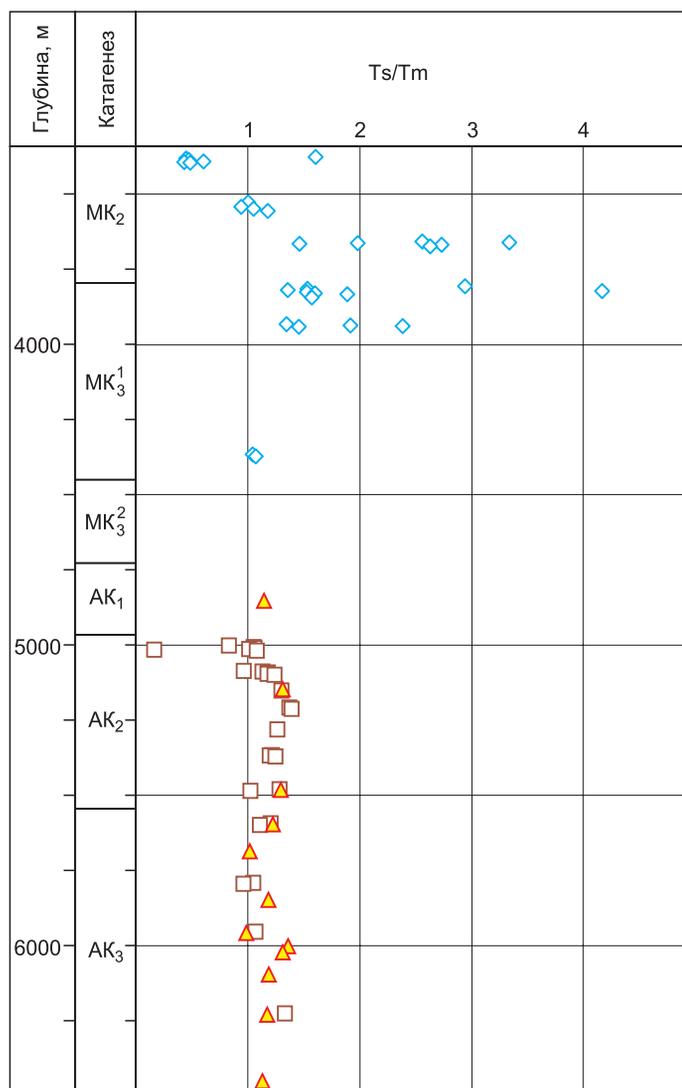
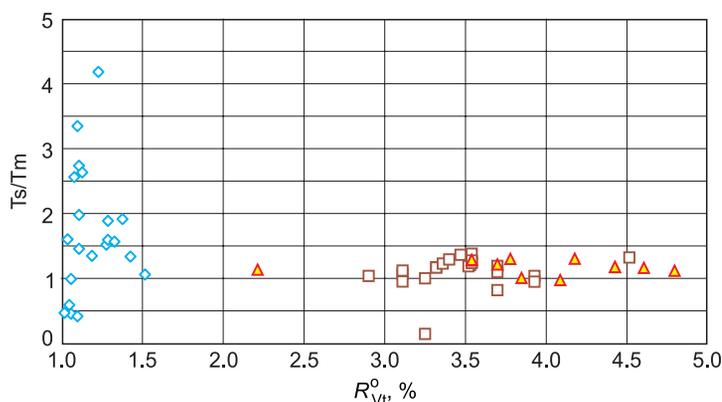


Рис. 18. Изменение отношения терпанов T_s к T_m с глубиной в скв. Средневилюйская-27.

T_s/T_m — соотношение 18 α (H)-22,29,30-триснорнеогопана (T_s) и 17 α (H)-22,29,30-триснорнеогопана (T_m). Усл. обозн. см. на рис. 6.

Рис. 19. Зависимость отношения терпанов T_s к T_m от отражательной способности витринита (R_{Vt}^0) в скв. Средневилюйская-27.

Усл. обозн. см. на рис. 6.



тыре диастереомера моноароматических стеранов с ранее неизвестной структурой. Масс-спектральные данные позволили отнести их к новому типу 17-десметил-23-метилмоно-ароматических стероидов C_{27} .

Наличие этих соединений в составе битумоидов может быть использовано в качестве признака интенсивного катагенетического преобразования осадочных пород и содержащегося в них ОВ. Важно отметить, что появление этих новых соединений не связано с новообразованиями, вызванными ЭПАКАми. Факт установления четырех диастереоизомеров 17-десметил-23-метилмоно-ароматических стероидов C_{27} связан, скорее всего, с более ранними новообразованиями, которые появились в свободной форме в составе битумоидов в результате деструкции закрытых пор в асфальтенах.

Таковы основные закономерности преобразования террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на современном аналитическом уровне выполнены детальные исследования террагенного органического вещества в среднем, позднем мезо- и апокатагенезе. Факт установления четырех диастереоизомеров 17-десметил-23-метилмоно-ароматических стероидов C_{27} связано, скорее всего, не с новообразованиями, вызванными ЭПАКАми. Эти новообразования, вероятно, более ранние и появились в составе битумоидов в результате деструкции закрытых пор в асфальтенах в апокатагенезе. С подобной детальностью исследование террагенного органического вещества проведено впервые, что крайне важно для теории нефтидогенеза.

Авторы благодарны А.М. Зотееву и В.Е. Бакину за выполненный сложный цикл буровых работ и коллективам лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН и СНИИГГиМС за проведение аналитических исследований.

Заключительная часть исследования выполнена при финансовой поддержке РФФИ по научному проекту № 18-35-00337 и в рамках проекта ФНИ № 0331-2019-0022 «Органическая геохимия и история геологического развития доминантных нефтегазовых систем верхнего протерозоя и фанерозоя Сибири».

ЛИТЕРАТУРА

Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти // Изв. АН СССР, Серия геологическая, 1967, № 11, с. 137—142.

Вассоевич Н.Б. Уточнение понятий и терминов, связанных с осадочными циклами, стадийностью литогенеза и нефтеобразования // Основные теоретические вопросы цикличности седиментогенеза. М., Наука, 1977, с. 34—58.

Вышемирский В.С., Конторович А.Э., Неручев С.Г., Трофимук А.А. Вклад Н.Б. Вассоевича в учение о нефтематеринских свитах и методах их диагностики // Современные геохимические методы диагностики нефтематеринских отложений. М., Наука, 1986, с. 5—18.

Голубева И.И., Граусман В.В., Мейен С.В., Петрова Е.К. О стратиграфическом расчленении газоносных отложений перми центральной части Вилюйской синеклизы // Стратиграфия нефтегазоносных отложений Якутии. Якутск, ЯФ СО АН СССР, 1980, с. 36—45.

Граусман В.В., Жерновский В.П., Мейен С.В. Изучение разрезов глубоких скважин, расчленение и корреляция их с целью обеспечения стратиграфической основой нефтепоисковых работ в ЯАССР. Якутск, ПГО «Ленанефтегазгеология», 1986, 250 с.

Данилова В.П., Конторович А.Э., Фомичев А.С. Изменение содержания битумоидов в органическом веществе в зоне катагенеза // Органическая геохимия мезозойских нефтеносных отложений Сибири. М., Недра, 1974, с. 73—75.

Долженко К.В., Фомин А.Н., Меленевский В.Н. Геохимическая характеристика террагенного органического вещества верхнепалеозойского комплекса Вилюйской синеклизы и некоторые особенно-

сти его преобразования под действием термобарических условий больших глубин // Георесурсы, 2019, т. 21, № 4, с. 77—84.

Каширцев В.А., Фомин А.Н., Шевченко Н.П., Долженко К.В. Новые моноароматические стероиды в органическом веществе зоны апокатагенеза // ДАН, 2016, т. 469, № 4, с. 465—469.

Каширцев В.А., Долженко К.В., Фомин А.Н., Конторович А.Э., Шевченко Н.П. Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (6), с. 869—879.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 229).

Конторович А.Э., Трофимук А.А. Литогенез и нефтегазообразование // Горючие ископаемые. Проблемы геологии и геохимии нефтяных и битуминозных пород / Ред. Н.Б. Вассоевич. М., Наука, 1976, с. 19—36.

Конторович А.Э., Бабина Н.М., Данилова В.П., Зуева Т.В., Мельникова В.М. Полиядерные ароматические углеводороды рассеянного органического вещества // Геология и геофизика, 1973а (9), с. 84—91.

Конторович А.Э., Данилова В.П., Диндойн В.М. Изменение химического состава гумусового органического вещества и его парамагнитных свойств в зоне катагенеза // Докл. АН СССР, 1973б, т. 209, № 6, с. 1431—1434.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Данилова В.П. Закономерности изменения химического состава и парамагнитных свойств дебитуминизированного органического вещества (керогена) в зоне катагенеза // Органическая геохимия мезозойских нефтеносных отложений Сибири. М., Недра, 1974, с. 66—73.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах // Геология и геофизика, 1985а (9), с. 34—42.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И. Распределение стабильных изотопов углерода в седикахитах различной генетической природы // Геология и геофизика, 1985б (7), с. 3—11.

Конторович А.Э., Полякова И.Д., Колганова М.М., Соболева Е.И. Превращения органического вещества в мезо- и апокатагенезе // Советская геология, 1988, № 7, с. 26—36.

Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж.М., Андрусевич В.Е., Демейсон Д.Дж., Стасова О.Ф., Хьюзинге Б.Дж. Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 1991 (10), с. 3—34.

Конторович А.Э., Изосимова А.Н., Конторович А.А., Хабаров Е.М., Тимошина И.Д. Геологическое строение и условия формирования гигантской Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазоаккумуляции в верхнем протерозое Сибирской платформы // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (8), с. 166—195.

Михайлова Т.Е., Фартунатова Л.М., Сандакова Л.Г. Стратиграфия и корреляция верхнепермских отложений Вилюйской гемисинеклизы на основе палинологических данных // Вестн. Сев.-Вост. федер. ун-та им. М.К. Аммосова, 2011, т. 8, № 1, с. 48—54.

Неручев С.Г. К изучению главной фазы нефтеобразования // Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых / Ред. В.Е. Хаин. М., Наука, 1973, с. 43—48.

Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Вып. 4. Лено-Вилюйский бассейн / Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1994, 108 с.

Пероззио Г.Н., Полякова И.Д., Богородская Л.И., Соболева Е.И. Закономерности катагенеза органического вещества и вмещающих пород // Геология и геофизика, 1981 (9), с. 11—16.

Петров А.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.

Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия) / Под ред. Л.М. Парфенова, М.И. Кузьмина. М., МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001, 571 с.

Peters K.E., Kontorovich A.E., Moldowan J.M., Andrusевич V.E., Huizinga B.J., Demaison G.J., Stasova O.F. Geochemistry of selected oils and rocks from the central portion of the West Siberian Basin, Russia // AAPG Bull., 1993, v. 77, № 5, p. 863—887.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 2004, 1155 p.

*Рекомендована к печати 28 февраля 2020 г.
Л.М. Бурштейном*

*Поступила в редакцию
7 февраля 2020 г.*