

УДК 553.98

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2016 г. С. А. Пунанова, Т. Л. Виноградова

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

E-mail: pumanova@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2015 г.

Проведена генетическая диагностика углеводородных систем различного генезиса – гипергенно измененных (биodeградированных) и незрелых флюидов по углеводородным (УВ) и микроэлементным (МЭ) показателям. Среди более, чем 30-ти УВ соединений, и более 10 МЭ, выбраны информативные и универсальные критерии отличия. К таковым отнесены величины отношений по C_{29} стеранам – $20S/(20S + 20R)$ и $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, диастераны/регулярные стераны, а также соотношения УВ-биометок: олеанан/ C_{30} гопан (G_{30}), моретан/ G_{30} , гаммацеран/ G_{30} . Типизация нефтей по содержанию МЭ выявила существенные отличия гипергенно измененных нефтей в общем цикле нефтегенеза и показала, что они являются нефтями вторично обогащенными МЭ ($V/Ni > 1$), создавая металлогенетические провинции ванадиевого типа с месторождениями УВ, промышленно обогащенными V, Ni, U, Mo и др.

Ключевые слова: генезис нефти, диагностика углеводородных систем.

DOI: 10.7868/S0028242116040146

Проблема генезиса скоплений тяжелых нефтей, встречающихся на глубинах до 2 км и имеющих высокое содержание асфальтово-смолистых компонентов, часто высокую сернистость, является до сих пор однозначно нерешенной. Скопления УВ представлены двумя генетическими группами: ранней генерации (незрелыми) и гипергенно преобразованными (биodeградированными). Нефти ранней генерации – слабо преобразованы, “первичны”, образованы в зонах протокатагенеза или раннего мезокатагенеза. Их УВ состав содержит информацию исходного органического вещества (ОВ), обогащен УВ биомаркерами и функционально связан с характером литофациальных обстановок захоронения органики (морские, континентальные) и их особенностями (типами). В результате процессов разрушения нефти биodeградируют, изменяется и затушевывается генетический код, обусловленный исходной биомассой. Количество биомаркеров уменьшается вплоть до полного исчезновения. Генетическая диагностика первичных (непреобразованных) и вторичных (биodeградированных) нефтидов, залегающих в сходных геологических условиях, имеющих близкие физико-химические свойства и даже единый химический тип, является актуальной научной и практически значимой задачей.

В настоящей работе проведена типизация скоплений нефтей первичного генезиса и вторично преобразованных нефтей в осадочных бассейнах различного геоструктурного типа и разработа-

ны геохимические критерии их распознавания. Для этого подобран и проанализирован литературный материал по геологии и геохимии нефтидов нефтегазоносных бассейнов (НГБ) России, Азербайджана, Белоруссии, Грузии, Западной Туркмении, Таджикистана, Казахстана, США, Израиля, Западной Канады, Бразилии, Австралии, Гватемалы, Новой Зеландии, Индонезии, Китая, Нигерии, Венесуэлы [1].

За основу описания геохимического облика УВ взяты химические типы нефтей и конденсатов по классификации Ал.А. Петрова [2], в которой нефти подразделяются на две категории – А и Б, каждая из них образует две подгруппы: А-1 и А-2 в зависимости от относительной концентрации нормальных и изопреноидных алканов и Б-1 и Б-2 по наличию и отсутствию изопреноидных алканов. В [3] нефтеновые конденсаты и нефти категории Б дополнительно разделены по преобладанию в них – изопреноидных, циклоалкановых, моноцикланов геминального типа замещения, би- и трицикланов соответственно на подтипы Б-2и, Б-2ц, Б-1м, Б-1б и Б-1т.

При рассмотрении зональности размещения незрелых скоплений УВ в верхней зоне литогенеза [1, 4] показана генетическая связь химических типов нефтей и конденсатов, их фазового состояния с типом исходного ОВ, его литофациальными особенностями и стадиями катагенеза. Именно поэтому все многочисленные примеры незрелых

флюидов, используемые для этого обобщения, сгруппированы по литофациальным обстановкам захоронения исходного ОВ – морским (глубоководным и мелководным) и континентальным (озерным, угленосным и субугленосным).

Особенностью незрелых нефтей всех фаций является высокое содержание отдельных индивидуальных УВ-биометок (олеанана, моретана, гаммацерана), низкие значения отношений УВ биомаркеров $20S/20(S + R)$ стераны C_{29} , $22S/22(S + R)$ гопаны G_{31} , диастераны/регулярные стераны, $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ стераны и преобладание среди ароматико-сернистых соединений бензотиофенов над дибензотиофенами. Для незрелых скоплений химического типа А-2, по сравнению со зрелыми флюидами, характерны повышенные значения пристан (Π)/ n - C_{17} (до 9.7) и фитан (Φ)/ n - C_{18} (до 5.2).

Прослежены геохимические особенности УВ скоплений, генерированных различными литофациями (табл. 1). Для нефтей, генерированных ОВ *морских глубоководных фаций*, отмечены невысокие отношения Π/Φ (до 1.7), преобладание стеранов C_{27} (холестанов) и широкий ряд гопанов $G_{27}-G_{35}$. В нефтях терригенно-кремнистых фаций наблюдается мономодальное распределение n -алканов в области $C_{15}-C_{19}$, доминирование пристана над фитаном, трицикланов над тетрацикланами, трисноргопана Tm над Ts , стеранов над гопанами, присутствие олеанана и 28,30-бисноргопана. Нефти терригенно-карбонатных фаций отличаются бимодальным распределением n -алканов, преобладанием четных n -алканов в области $C_{22}-C_{28}$, фитана над пристаном, тетрацикланов над трицикланами, трисноргопана Ts над Tm , гопанов над стеранами, присутствием гаммацерана. В нефтях, генерированных ОВ *морских мелководных и прибрежных фаций*, содержания стеранов C_{28} и C_{29} равны, в небольших количествах присутствуют легкие стераны $C_{21}-C_{22}$, стеран C_{30} и олеанан и ряд гопанов $G_{27}-G_{33}$.

Нефти *озерных* фаций характеризуются повышенным содержанием трициклических УВ $C_{20}-C_{29}$, широким присутствием легких стеранов $C_{21}-C_{22}$, стеранов C_{30} , диностеранов и гаммацерана. Отличительным свойством нефтей соленоводных фаций является преобладание четных n -алканов над нечетными, фитана над пристаном, избыток алициклических изопреноидов, расширенный ряд гопанов $G_{27}-G_{35}$.

Конденсаты и нефти *континентальных фаций* отличаются высокими концентрациями пристана. Отношение Π/Φ достигает 13.8. В нефтях Западной Канады установлено присутствие биснорлупанов и олеанана, а в нефтях Западной Сибири – 25,30 бисноргопана, 25,28,30 трисноргопана и 25 норгопанов. Характерной особенностью нефтей и конденсатов нефтяного типа Западной Сиби-

ри является наличие нескольких разновидностей, различающихся по преобладанию в их составе трицикланов, бицикланов и моноцикланов.

Нефти *морского* генезиса (табл. 1), генерированные ОВ сапропелевого, смешанного гумусового–сапропелевого типа при слабо восстановительных или даже окислительных условиях, отличаются низкими содержаниями микроэлементов (МЭ), металлопорфириновых комплексов (МПК) и преобладанием Ni над V ($V/Ni < 1$). Однако при увеличении катагенеза до слабomezокаатагенетической стадии нефти *морского* генезиса с сапропелевым типом исходного ОВ, отлагавшемся в восстановительных условиях диагенеза, как правило, характеризуются высокими концентрациями МЭ, в частности V и Ni , причем содержание V превалирует над содержанием Ni (отношение $V/Ni > 1$). В этом случае высокие концентрации характерны и для порфириновых пигментов; содержание ванадилпорфиринов (Vp) может превышать в нефтях 100 г/т и преобладать над никельпорфиринами (Nip): $Vp/Nip > 1$.

Содержание МЭ и МПК в нефтях *континентального* генезиса существенно ниже, и они образуют класс нефтей, обедненных МЭ и МПК. Особенно низки в этих нефтях концентрации тех МЭ, которые ассоциированы с тяжелыми асфальто-смолистыми компонентами. Первые места по концентрационному распределению в этих нефтях занимают Fe , Cu , Pb , Zn , Vg и др. элементы, связанные с легкими, масляными компонентами. Содержание Ni в нефтях, как правило, выше содержания V ($V/Ni < 1$); аналогичное отношение характерно и для МПК ($Vp/Nip < 1$). По преобладанию Ni над V это группа никелевых нефтей. Нефти континентального генезиса, но образованные ОВ *озерного типа*, также характеризуются низкими концентрациями МЭ. Содержание суммы двух металлов – V и Ni редко превышает 10 г/т, а отношение $V/Ni < 1$. Эти нефти могут отличаться повышенными содержаниями Fe , и тогда отношение $V/Fe < 1$.

По содержанию МЭ нефти ранней генерации образуют самостоятельную группу флюидов никелевой металлогении с относительно низкими концентрациями Ni , Co , Mo и особенно V , т.е. элементов, ассоциированных со смолистоасфальтовыми веществами. Элементы, связанные с более легкими фракциями нефтей – масляными, обнаружены в высоких концентрациях. Например, молодые нефти Калифорнии содержат следующие элементы в повышенных концентрациях (в г/т): Ca (87), Fe (80), Co (2.3), Se (0.63), Mn (0.6) и Ga (0.36).

Наиболее характерные изменения УВ и МЭ показателей в нефтях, генерированных ОВ различных литофациальных зон, показаны на рис. 1а, б. При переходе от флюидов морского генезиса к континентальному возрастают величины отношения

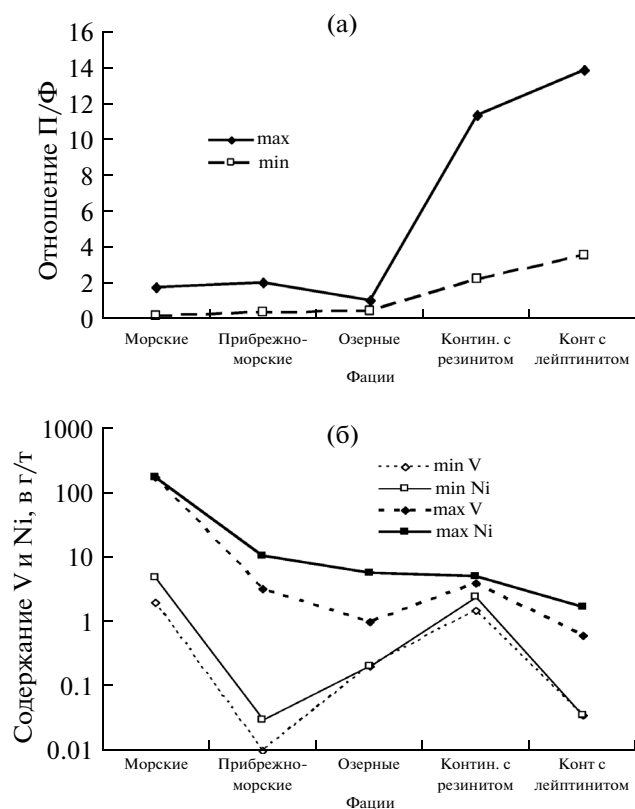


Рис. 1. Изменение минимальных и максимальных величин отношения П/Ф (а), содержаний V и Ni (б) в нефтях из отложений различных фаций

П/Ф (как минимальные величины, так и особенно максимальные), уменьшаются содержания V, Ni и их отношение.

Таким образом, при анализе и систематизации геологогеохимических данных по раннекатагенетическим нефтям и конденсатам месторождений многих НГБ мира выявлена взаимосвязь распределения в них широкого спектра УВ-биомаркеров с литофациальными особенностями исходного ОВ. Разнообразие фациальных обстановок, характеризующих захоронение и преобразование исходного ОВ, отражается в особенностях геохимии нефтей, что является еще одним важным доказательством органического происхождения нефти.

Образование вторично измененных нефтей связано с процессами современного или древнего гипергенеза. В результате интенсивных восходящих движений нефти попадают либо на путях миграции, либо уже в залежах в область биохимического и/или химического окисления и подвергаются процессам физического выветривания, неорганического окисления, вымывания водами (промывания), биодегградации и осернения. Зоны накопления гипергенных нефтей приурочены, в основном, к крупным положительным структурам (своды, мегавалы, валы), испытавшим интенсивные восходящие движе-

ния на заключительных этапах своего развития. Наиболее измененные нефти встречаются в зонах активного водообмена (на водонефтяных контактах) и на относительно небольших глубинах.

В результате вторичных изменений нефтей в зоне гипергенеза сформированы крупнейшие и гигантские месторождения тяжелых нефтей и природных битумов в Западной Канаде, Восточной и Западной Венесуэле, США, России и других регионах [5–10]. С точки зрения оценки ресурсов эти скопления являются нетрадиционными и признаны во многих регионах промышленно ванадиеносными, в связи с чем, они рассматриваются как комплексное сырье добычи УВ и сопутствующих им металлов (табл. 2).

Процесс биохимической эволюции существенно меняет углеводородный состав нефти. По мере усиления степени дегградации происходит последовательное удаление определенных УВ соединений (*n*-алканов, изопреноидов, регулярных стеранов и гопанов). Биодегградация включает несколько стадий (уровней) воздействия на состав флюида с различной степенью деструкции классов углеводородных соединений. Шкалы биодегградации нефтей с характеристикой ее уровней приводятся в работах [23–27] и др. Суммируя данные, полученные этими авторами, а также результаты анализа природных моделей, нами выделены пять основных стадий деструкции соединений УВ (табл. 3): I – легкая (малая, слабая); II – средняя (умеренная); III – высокая (сильная, экстенсивная); IV – очень высокая (очень экстенсивная); V – сверхвысокая (сверхэкстенсивная, экстремальная). Первичной считается типичная зрелая парафиновая нефть с избытком *n*-алканов (химический тип А-1).

При слабой степени биодегградации (подстадия I-1) в нефтях снижается количество *n*-алканов (в области *n*-C₅...*n*-C₁₆), отмечаются небольшие изменения в составе УВ бензиновой фракции (C₅–C₈), хотя порядок распределения УВ (*n*-гексан > 2-метилпентан > 3-метилпентан > 2,3-диметилбутан) и химический тип бензиновой фракции сохраняются. Возрастает содержание изопреноидов и изоалканов. Распределение циклических УВ внутри ряда остается прежним на фоне роста цикланов. При этом сохраняются и частично увеличиваются величины отношений П/Ф и значения коэффициента K₇, нефтеный паспорт и общий химический тип нефтей А (A1 → A2). При средней степени биодегградации (подстадия II-4) *n*-алканы полностью разрушены, количество изопреноидов немного снижается, значительно увеличивается количество изоалканов, сохраняется величина П/Ф. При этом меняется порядок распределения легких алканов в бензиновой фракции. Он представлен рядом 3-метилпентан > 2-метилпентан > > 2,3-диметилбутан > *n*-гексан. Частично наруша-

Таблица 1. Распределение углеводородов, микроэлементов и их соотношений в нефтях незрелого генезиса

Параметры	Литофациальные условия осадконакопления органического вещества				Континентальные фации					
	Морские фации		мелководные		озерные		Угленосные и субугленосные аллювиально-болотные микрокомпоненты ОВ			
	глубоководные	карбонатные, терпигенно-кремнистые	дельтовые и прибрежно-морские	прибрежно-морские	соленоводные	соленоводные	соленоводные	пресноводные	резинит 10–15%	лейптинит до 20%; резинит – 5%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Алканы										
Химич. тип нефти	A-2; A ^a -1	A-2; A ^b -1; B-2	A ^b -1	B-1; B-2	A-2	A ^b -1	A ^b -1	B-1; B-1 ^b ; B-2	A-2; A ^b -1	
Нечетные n-алканы/четные n-алканы	от >1 до <1	0.9–1.4	≈1	Нет n-алканов	0.4–1.0	1.1–1.2	0.9–1.1	Нет алканов	0.99–1.06	
Модальность	моно	би и моно	би	Нет алканов	моно	би	би	Нет алканов	моно	
П/Ф	0.71–1.7	0.15–0.70 1.3–1.4*	0.7	0.3–2.0	0.4	0.7–0.8	0.6–1.0	2.2–11.3	3.5–13.8	
П/n-C ₁₇	0.66–2.26	0.54–0.76** 1.26*	0.5	–	1.5–2.9	0.5–0.6	0.9–1.1	–	1.0–9.7	
Ф/n-C ₁₈	0.61–2.12	1.2–3.8** 1.05*	0.3	–	2.8–5.2	0.5	1.0	–	0.14–4.6	
Изопреноиды	n-14–n-25	n-14–n-25	n-20 > n-19	n-14–n-25	n-13–n-25	n-13–n-25	n-13–n-25	n-13–n-20	n-19 ≥ n-16 ≥ n-15 > n-18 > n-20	
Стераны										
Стераны C ₂₇ –C ₂₉	C ₂₇ > C ₂₉	C ₂₇ > C ₂₉ C ₂₇ ≈ C ₂₉ ***	–	C ₂₉ ≈ C ₂₈ C ₂₈ > C ₂₉ > C ₂₇	C ₂₇ ≈ C ₂₉	C ₂₇ > C ₂₉	C ₂₉ > C ₂₇	C ₂₇ > C ₂₉ ^{^^} C ₂₉ > C ₂₇ [^]	Отс.	
20S/20(S + R) C ₂₉ , %	32–47	27–48	–	26–50	28–33	20–30	25–30	30–60	Отс.	
Терпаны										
Трицикланы/тетрацикланы	≥ 1	0.11	–	–	–	–	–	2.24 ^{^^}	–	
Ts/Tm Γ ₂₇	0.42–0.45	1.03** 0.9***	–	1.1–1.3	0.4–0.5	0.4–0.5	0.2–0.7	0.61 [^] 1.0 ^{^^}	–	

Таблица 1. Окончание

Параметры		Литофациальные условия осадконакопления органического вещества									
		Морские фации					Континентальные фации				
		глубоководные		мелководные		прибрежно-морские	озерные			Угленосные и субугленосные аллювиально-болотные микрокомпоненты ОВ	
1	2	3	4	5	6		7	8	9	10	
Голаны Г ₂₇ -Г ₃₅	Г ₂₇ -Г ₃₅	Г ₂₇ -Г ₃₅	-	Г ₂₇ -Г ₃₃	Г ₂₇ -Г ₃₅	Г ₂₇ -Г ₃₃	Г ₂₇ -Г ₃₃	Г ₂₇ -Г ₃₁ [^] Г ₂₇ -Г ₃₅ ^{^^}	-		
Моретан/ гопан βαM ₃₀ /Г _{30αβ}	0.17-0.20	0.29	-	0.12-0.24	0.12-0.13	0.13-0.16	0.17-0.28	0.10-0.61 [^] 0.32-16.7 ^{^^}	-		
Олеанан 18α(Н)/Г ₃₀	0.07-0.33	Отс.	-	0.08-0.15		Отс.		0.12-0.95 [^] Отс.	-		
Гаммаце- ран/Г ₃₀	Отс.	0.40-0.43	-	-	0.4-1.1	0.4-0.8	0.1-0.2	Отс.	-		
Г ₂₉ /Г ₃₀	0.52-0.79	0.51-0.71 ^{**} 1.6 ^{***}	-	0.44-0.73	<1	<1	<1	>1	-		
Г ₃₅ /Г ₃₄	0.571.45	0.61 ≈1 ^{***}	-	-	0.5-1.5	0.4-0.5	0.4-0.6	1.62 ^{^^}	-		
22S/22(S+R), Г ₃₁ , %	53-60	54 56	-	54-58	57-59	53-58	52-59	48-55 ^{^^}	-		
Микроэлементы											
V, г/т	2.0-22.7 (174)	1-5.2	-	0.01-3.17		0.2-0.4		1.5-4.0 ^{^^}	0.23		
Ni, г/т	4.9-57 (174)	19.8	-	0.03-10.5		0.2-15.7		2.4-5.1 ^{^^}	1.2		
V/Ni	0.20.6 (1.0)	0.3	-	0.3		0.1		0.6-0.8 ^{^^}	0.2		
Vp, г/т	0-17 [350]	-	-	Отс.		-		Отс. ^{^^}	-		
Nip, г/т	0-35	-	-	8-36		-		0.4 ^{^^}	-		
Vp/Nip	0.5	-	-	-		-		-	-		

Примечание. Данные по * Австралии, ** Белоруссии, *** Гватемале, ^ Западной Канаде, ^^ Западной Сибири; в круглых скобках США, свита Монтерей, в квадратных скобках сумма Vp и Nip свита Монтерей; + UV присутствует; прочерк в таблице - отсутствие данных.

Таблица 2. Основные регионы развития гипергенно преобразованных нефтяных, вторично обогащенных микроэлементами

Нефтегазоносные бассейны (НГБ), нефтегазоносные провинции (НГП), нефтегазоносные области (НГО), структурные элементы	Основные месторождения, возраст нефтегазоносного комплекса	Авторы	Тектоническая характеристика региона	Содержание МЭ в гипергенно преобразованных нефтяных, г/т	
				V	Ni
Западно-Канадский НГБ	Пис-Ривер, Вабаска, Атабаска; K ₁	[6–10]	Древние платформы (краевые системы платформ, граничащие с выходами фундамента или примыкающие к складчатым областям)	168 *290	80 *120
НГБ Юинта-Пайсенс (США, штат Юта), НГБ Скалистых гор	Асфальт-Ридж, Уайтрокс; P–T, J ₂ , K ₁ – верхний палеоген			110	30
Восточно-Венесуэльский (Оринокийский) НГБ	Офисина, Темблдор, Герро-Негро; K, олигоцен–плиоцен			182 *470	72 *90
Тимано-Печорская НГП, Ухто-Ижемский вал, Варандей-Альвинская структура	Усть-Войское, Ижемское, Усинское, Ярегское; D, CP	[10, 11, 12]		253	100
Волго-Уральская НГП, Южно-Татарский свод, Мелекесская впадина	Нурлатское, Ашальчинское, Сугушлинское; C ₁ , P ₁ , P ₂	[10, 13–16]		900 *1200	100 *340
Лено-Тунгусский НГБ, Лено-Алданская НГО, Оленекский свод	Оленекское; PR ₂ , J ₃	[17–19]		124 *3640	53.6 *640
Южно-Мангышлакская НГО, Бузачинский свод	Сев. Бузачи, Каражанбас;	[20]	Эпипалеозойские молодые платформы	70–384	50–164
Сурхан-Вахшский НГБ Афгано-Таджикская впадина	Учкизыл, Хаулаг, Кошкар; палеоген, бухарский пласт	[21]	Впадины эпиплатформенных орогенов	570	170
Западно-Венесуэльский (Маракайбский) НГБ	Западная Мара, Мара, Бочакеро; K, палеоген–неоген	[7, 10, 22]	Межскладчатые области, альпийские подвижные пояса	216–1000 *935–1250	96 *110–150

Примечание. * – содержания V и Ni в природных битумах.

Таблица 3. Шкала биодеградации с характеристикой уровней эволюции типичной зрелой нефти

№№	Стадии. Степень биодеградации	Подстадии. Изменения в составе УВ нефтей	Примеры природных моделей нефти нефтегазоносных бассейнов различных регионов
I	Легкая (слабая, малая)	1. Низшие гомологи <i>n</i> -алканов разрушены. 2. Общее исчезновение <i>n</i> -алканов 3. Только следы <i>n</i> алканов	Уиллистонский, Гвинейский
II	Средняя (умеренная)	4. Разрушены <i>n</i> парафины полностью, изопреноиды не затронуты. 5. Ациклические изопреноиды отсутствуют (деградированы)	Средне-Каспийский, Волго-Уральский, Северо-Восточный НГБ Бразилии, Западно-Канадский
III	Высокая (сильная, экстенсивная)	6. Регулярные стераны частично деградированы 7. Регулярные стераны деградированы полностью. Диастераны не затронуты	Галф-Кост, Юинта
IV	Очень высокая (очень экстенсивная)	8. Регулярные гопаны частично деградированы, появляются 25-норгопаны 9. Регулярные гопаны отсутствуют. Диастераны частично деградируют	Северо-Восточный НГБ Сахалина, НГБ Калифорнии, Карнарвон (Австралия), НГБ Морондова (о. Мадагаскар), битумы Оленёцкого поднятия (Восточная Сибирь)
V	Сверхвысокая (сверхэкстенсивная)	10. Диастераны и ароматические стераны C_{26} – C_{29} разрушаются. Протекает деметилирование три и тетрацикланов	Битумы Оленёцкого поднятия (Восточная Сибирь), нефти Северного моря

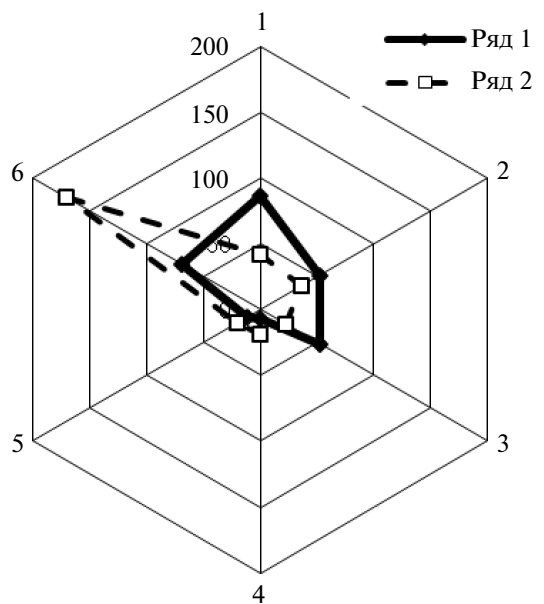
ется порядок распределения цикланов на фоне общего роста цикланов. Химический тип нефти Б-2. При средней степени биодеградации, на подстадии II-5, в нефтях исчезают изопреноиды. Остаются только изоалканы, увеличиваются цикланы. Внутри циклановой группы возрастает число три-, тетра-, пента- и гексацикланов. Состав стеранов и гопанов не изменен. Среди ароматической группы УВ начинают преобладать диароматические УВ. Химический тип нефти меняется на Б-1. В ходе высокой (подстадии III-6, III-7) и очень высокой (IV-8, IV-9) стадий биодеградации к перечисленным изменениям последовательно добавляются следующие. Исчезают регулярные стераны состава C_{27} . Среди стеранов состава C_{28} и C_{29} деградируют 20R-стереоизомеры. Диастераны сохраняются. Внутри пентациклических УВ (тритерпанов) на фоне присутствия регулярных гопанов G_{27} , G_{29} – G_{35} начинают появляться деметилированные гопаны (нор- G_{28} , нор- G_{30}) и моретаны (нор- M_{28} , нор- M_{29} , нор- M_{30}). Трициклические терпаны сохраняются. При переходе от подстадии IV-8 к подстадии IV-9 все регулярные стераны разрушаются; увеличивается число деметилированных гопанов (нор- G_{26} , нор- G_{28} , нор- G_{30} , нор- G_{31} –нор- G_{32}), которые начинают преобладать.

К примерам нефтей, испытавших легкую стадию биодеградации, относятся каменноугольные нефти Уиллистонского НГБ и кайнозойские нефти Гвинейского НГБ. Меловые нефти Западно-Канадского НГБ, миоценовые нефти Старо-Грозненско-

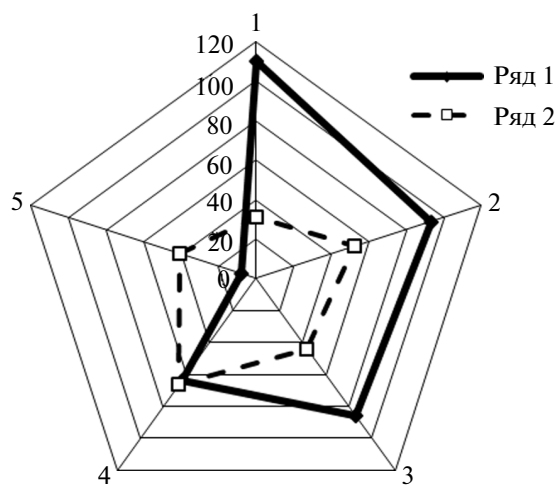
го месторождения (Средне-Каспийский НГБ), палеозойские нефти Мелекесской впадины (Волго-Уральский НГБ), меловые нефти Северо-Восточного НГБ Бразилии прошли легкую и среднюю стадии биодеградации. Эоценовые нефти и битумы НГБ Юинта, нижнеюрские нефтиды НГБ Морондова (о. Мадагаскар), кайнозойские нефти бассейнов США Галф-Кост и Калифорнии, мезозойские нефти НГБ Карнарвон (Австралия), миоценовые нефти Сахалина (Северо-Восточный НГБ), палеозойские и протерозойские битумы Оленёцкого поднятия (Восточная Сибирь) подверглись высокой и очень высокой стадии биодеградации.

В зонах гипергенеза под действием перечисленных процессов изменяются содержание МЭ и их соотношения [28–31]. В связи с потерей легких фракций в нефтях значительно возрастает абсолютная концентрация элементов, связанных со смолисто-асфальтовыми компонентами – V, Ni, Co, Mo, Cr, Cu и др. Кроме того, смолисто-асфальтоновые гетероатомные компоненты нефтей, контактирующих с маломинерализованными пластовыми водами в зоне гипергенеза, способны сорбировать из вод МЭ с переменной валентностью (V, Fe, U).

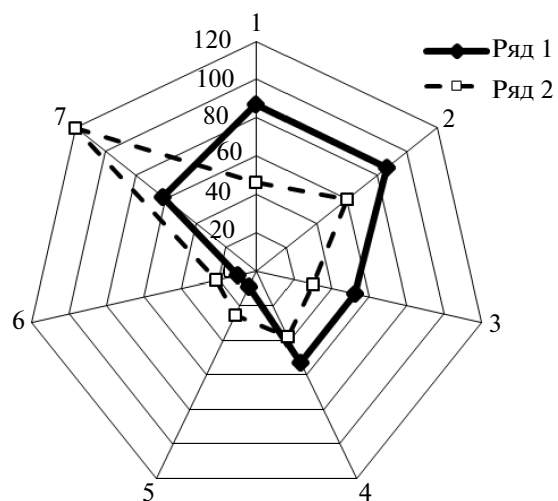
Сравнительный анализ незрелых и биодegradированных нефтей [32, 33] позволил выявить наиболее информативные УВ критерии их различия (рис. 2, табл. 4). Для флюидов химических типов А-2, Б-2, Б-1 I–III стадий (подстадий 16) биодег-



Тип нефти А-2	
УВ соотношения	Оси
$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$	1
$20S/(20S + 20R)$	2
диастер/рег. стераны	3
олеанан/ Γ_{30}	4
моретан/ Γ_{30}	5
Σ бензот./ Σ дибензтиоф.	6



Тип нефти Б-1	
УВ соотношения	Оси
$20S/20R$	1
$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$	2
$20S/(20S + 20R)$	3
олеанан/ Γ_{30}	4
моретан/ Γ_{30}	5



Тип нефти Б-2	
УВ соотношения	Оси
$20S/20R$	1
$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$	2
$20S/(20S + 20R)$	3
диастер/рег. стераны	4
олеанан/ Γ_{30}	5
моретан/ Γ_{30}	6
Σ бензот./ Σ дибензтиоф.	7

Рис. 2. Сравнительная характеристика биодegradированных (ряд 1) и незрелых (ряд 2) нефтей (использованы усредненные величины отношений, в %).

Таблица 4. Сравнительные критерии незрелых (различных литофаций) и биодegradированных нефтей

Параметры (соотношения УВ), %	Незрелые нефти					Биодegradированные нефти		
	химические типы нефтей по Ал. А. Петрову							
	А-2			Б-2	Б-1	А-2	Б-2	Б-1
	1	2	3	4	5			
20S/(20S + 20R)	32–47	27–48	28–33	26–35	30–46 48–52	50–55	50–55	58–85; 100
20S/20R	–	–	–	40–52	10–52	–	79	100–120
$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$	31–54	–	–	60	47–58	86–87	86–87	87–100
Диастераны/ регулярные стераны	12–34	–	–	38	–	52–54	52–54	48
22S/(22S + 22R) (Γ_{31})	53–60	54–56	57–59	54–58	48–55	53–55	53–55	51
Олеанан/ Γ_{30}	5–33	–	–	15–36	38–95	5–8	8–10	46–82
Моретан/ Γ_{30}	18–20	29	12–13	19–24	20–61	12	6–14	7–8
Гаммацеран/ Γ_{30}	–	40–44	40–110	–	–	–	13–20	8–10
Σ Бензотиофенов/ Σ дибензотиофенов	140–20	–	–	120	–	69	62	61
23,28-Биснорлупан/ Γ_{30}	Нет	Нет	Нет	72–78	78–190	Нет	Нет	Нет

Примечание. Прочерк в таблице означает отсутствие данных; литофации: 1 – морские терригеннокремнистые; 2 – морские терригенно-карбонатные; 3 – озерные соленоводные; 4 – морские мелководные; 5 – континентальные.

градации таковыми являются величины отношений по стеранам C_{29} 20S/(20S + 20R), $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, диастераны/регулярные стераны, по гопанам Γ_{31} 22S/(22S + 22R) и отношения Σ -бензотиофенов/ Σ -дибензотиофенов по ароматико-сернистым соединениям. В незрелых нефтях значения первых четы-

рех показателей невысокие и составляют соответственно 26–52, 31–60, 12–38 и 48–53%. Для них характерно также доминирование бензотиофенов над дибензотиофенами, а и за счет повышенного содержания отдельных индивидуальных УВ увеличены отношения олеанан/ Γ_{30} , моретан/ Γ_{30} и гаммацеран/ Γ_{30} . В биодegradированных нефтях, сохраняющих в основном облик зрелых нефтей, значения первых четырех критериев повышены, отмечается преобладание дибензотиофенов над бензотиофенами. В высоко биодegradированных нефтях типа Б-2 (стадии III–V, подстадии 710) за счет редукции эпимера 20R регулярных стеранов и гопана Γ_{30} , значительно увеличиваются величины отношений олеанан/ Γ_{30} , 20S/(20S + 20R), $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ и отношение диастеранов к регулярным стеранам. На рис. 3 четко очерчивается группа биодegradированных нефтей, в которых величины 20S/(20S + 20R) > 50 и моретан/ Γ_{30} < 14%, и незрелых нефтей. В последних величины отношений 20S/(20S + 20R) < 50 и моретан/ Γ_{30} > 10%.

Типизация нефтей по содержанию “биогенных” микроэлементов (V, Ni, Fe), детально описанная нами в работе [34], выявила в процессе нефтидогенеза существенные отличия нефтей ранней генерации от гипергенно измененных. Незрелые нефти обеднены МЭ, характеризуются низкими содержаниями V и Ni (V < 10 и Ni < 50 г/т) (за исключением нефтей, генерированных морским ОБ

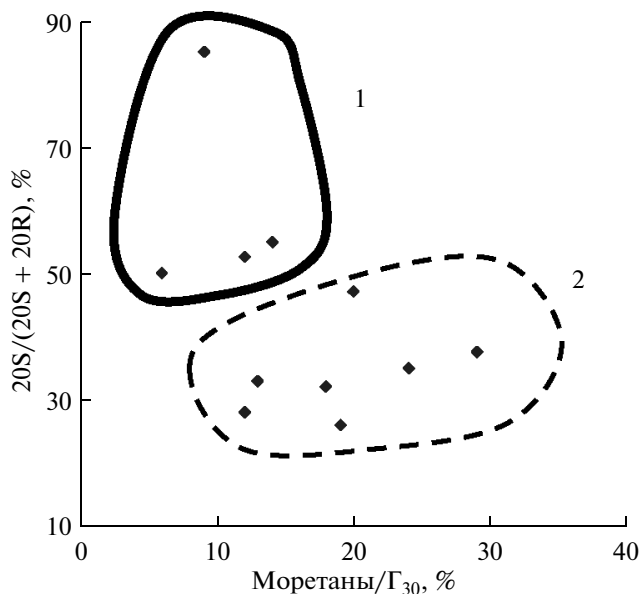


Рис. 3. Углеводородные критерии биодegradированных (1) и незрелых (2) нефтей.

свиты Монтерей, Калифорния) и преобладанием Ni над V ($V/Ni < 1$), т.е. образуют провинции с никелевой металлогенией. Гипергенно преобразованные нефти и генетически связанные с ними природные битумы отличаются высокими, вплоть до промышленных, концентрациями МЭ ($V > 150$, $Ni > 50$ г/т), за счет вторичного обогащения металлами, преобладанием V над Ni ($V/Ni > 1$) и создают металлогенические провинции ванадиевого типа.

Таким образом, на материале изучения нефтей и конденсатов месторождений НГБ всех пяти континентов (более 30 НГБ) установлены градации значений УВ и МЭ соединений, что помогает распознать стадию данного процесса и генетическую природу углеводородной системы (первичная или вторичная). Совокупность рассмотренных геохимических характеристик и генетическая диагностика флюидов является основой прогноза их качественного состава и фазового состояния, а также способствует совершенствованию методов оценки перспектив нефтегазоносности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова Т.Л., Пуанова С.А.* Углеводородные системы ранней генерации. Особенности состава и геологогеохимические закономерности формирования. Издво ISBN: Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. Germany. 2012. 244 с.
2. *Петров Ал. А.* Углеводороды нефти. М. Издво: Наука. 1984. 264 с.
3. *Соколова И.М., Абрютин Н.Н., Петров Ал. А.* Углеводородный состав и химическая типизация нефтяных газовых конденсатов и нефтяных нефтей. М. 1989. Обзор ВИЭМС “Геология, методы поисков и разведки месторождений нефти и газа”. 69 с.
4. *Виноградова Т.Л., Пуанова С.А.* // Геология нефти и газа. 2010. № 3. С. 61.
5. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М. Изд-во: Мир, 1981. 502 с.
6. *Yen T.F.* The role of trace metals in petroleum. Ann. Arbor Science Publishers. Ann Arbor. USA. 1975. 275 p.
7. *Грибков В.В.* Один из возможных природных процессов обогащения нефтей ванадием. Сб. научн. тр. ВНИГРИ “Попутные компоненты нефтей и проблемы их извлечения”, Л.: ВНИГРИ. 1989. С. 28–39.
8. *Гольдберг И.С.* Природные битумы СССР (Закономерности формирования и размещения). Л.: Недра, 1981. 195 с.
9. *Суханов А.А., Петров Ю.Э.* Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. № 3.
10. *Якуцени С.П.* Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 372 с.
11. *Пуанова С.А., Чахмахчев В.А.* Экспериментальные исследования преобразования микроэлементного состава нафтидов при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза. Сб. научн. тр. “Моделирование нефтегазообразования”. М.: Наука, 1992. С. 119.
12. *Окнова Н.С.* Тяжелые нефти в девонских отложениях Варандей-Адзвинской зоны Тимано-Печорской провинции. Сб. мат. Межд. научн.-практ. конф. “Природные битумы и тяжелые нефти”. СПб.: Недра, 2006. С. 58.
13. *Пермские битумы Татарии* (Под редакцией Троепольского В.И.). 1976. Казань. Казанский университет. 212 с.
14. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В.* Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
15. *Мухаметшин Р.З., Пуанова С.А.* // Геология нефти и газа. 2011. № 4. С. 74.
16. *Мухаметшин Р.З., Пуанова С.А., Нукенов Д.* К вопросу о генезисе геохимических разновидностей нефтей полуострова Бузачи и Урало-Поволжья. Матер. межд. научн.-практ. конф. “Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана”. Р.К. Актау. АО “КазНИПИМунайгаз”. 2013. Ч. 2. С. 361.
17. *Поляков А.А., Блинова В.И., Каширцев В.А., Смирнова М.Е.* // Нефтегазовая Геология. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 3.
18. *Белинкин В.А., Кушмар И.А.* Природные битумы и проблемы комплексного освоения углеводородного сырья Сибирской платформы. Сб. мат. Межд. научн.-практ. конф. “Природные битумы и тяжелые нефти”. СПб.: Недра, 2006. С. 339.
19. *Арчегов Б.В., Смыслов А.А., Козлов А.В., Степанов В.А.* Природные битумы Сибирской платформы и перспективы их освоения. Сб. мат. Межд. научн.-практ. конф. “Природные битумы и тяжелые нефти”. СПб.: Недра, 2006. С. 347.
20. *Нукенов Д.Н., Пуанова С.А., Агафонова З.Г.* Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. 77 с.
21. *Пуанова С.А., Сафранов Т.А.* // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 6. С. 510.
22. *Lopez L. Monaco S.L., Galarraga F., Lira A., Cruz C.* V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies // Chemical Geology. 1995. V. 119. P. 255.
23. *Volkman J.K., Alexander R., Kagi R.J., Woodhouse G.W.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 785.
24. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide. Prentice Hall. Englewood Cliffs. New Jersey. 1993. 363 p.
25. *Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филл Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Маметова Н.П.* // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 1112. С. 1792.
26. *Попович Т.А.* Оценка биодеградации нефтей Сахалина и шельфа. Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. С. 260.

27. *Waples D.W., Machihara Ts.* Biomarkers for Geologists – a Practical Guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology // AAPG. Tulsa. Oklahoma. USA. 74101. 1992. 185 p
28. *Пунанова С.А.* // Геохимия. 2014. № 1. С. 64.
29. *Шпирт М.Я., Пунанова С.А.* Микроэлементы каустобиолитов. Проблемы генезиса и промышленного использования. Издво ISBN: Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. Germany. 2012. 367 с.
30. *Гольдберг И.С.* // Геология нефти и газа. 1990. № 3. С. 2.
31. *Пунанова С.А., Виноградова Т.Л.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 10. С. 27.
32. *Виноградова Т.Л., Пунанова С.А.* // Геология нефти и газа. 2012. № 3. С. 44.
33. *Виноградова Т.Л.* // Геология нефти и газа. 2013. № 6. С. 55.
34. *Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А.* Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: ООО “Издательский дом Недра”. 2014. 181 с.