



## Биомаркеры нефти месторождения Нефт Дашлары

### Нефть и газ

Нанаджанова Р.Г.

Институт нефти и газа НАНА  
E-mail: raxile\_skorpion@inbox.ru

Изучен УВ состав нефти месторождения Нефт Дашлары, разных глубин и горизонтов залегания методом GC/MS. На основе расчетных данных представлен ряд геохимических параметров и биомаркерный состав. Характерные биомаркерные показатели свидетельствуют как о биогенном генезисе, так и о дифференциации нефтей месторождения Нефт Дашлары. Нефть относится к метановому типу смешанного генезиса, накопление исходного ОВ происходило в восстановительной обстановке, судя по CPI, ОВ обладает показателем низкой зрелости.

*Ключевые слова:* алканы, стераны, углеводородный состав, терпаны, биомаркерный анализ.

#### Введение

Биомаркеры – это реликтовые углеводороды (УВ), образующиеся в нефти при её формировании в толще земной коры; они играют основную роль в поисках месторождений нефти. Исследуя биомаркеры нефтей, возможно реконструировать условия образования и превращений нефти [4]. Найдено более 600 таких УВ, и число их растет ежегодно.

Интересно, что еще в начале 60-х годов прошлого столетия существовали весьма пессимистические взгляды на возможность открытия в нефтях биомаркеров. Так, известный химик-нефтяник Добрянский в монографии «Химия нефти» в 1961 г. писал: «...В.И.Вернадский, говоря о том, что свойства нефти зарождаются в организмах, прав только в отношении незначительного содержания особо устойчивых соединений, вроде порфиринов. Углеводородный же материал до такой степени переработан, что уже не сохранил унаследованных признаков исходного вещества».

Однако уже в 1962 г. в нефти были открыты алифатические изопреноиды. Далее последовало открытие стеранов, гопанов и т.п. С тех пор реликтовые УВ нефтей, углей, сланцев и рассеянного органического вещества совершают триумфальное шествие по страницам научных трудов и журналов [5].

#### Постановка задачи

При разведке и добыче углеводородов имеется необходимость в определении состава нефти с целью освещения вопроса о ее происхождении и свойствах нефти.

Цель настоящей работы – исследование образцов нефти с разных глубин и свит месторождения Нефт Дашлары методом хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) для определения геохимических параметров, с помощью которых будут выявлены критерии нефтегазоносности.

#### Решение задачи

При анализе нефтяных УВ используется широкий спектр инструментальных методов, которые включают: газовую хроматографию (GC), хромато-масс-спектрометрию (GC-

MS), изотопную масс-спектрометрию (ICP/MS) и термогравиметрию (TG). Наиболее широко используются GC-MS методы. Биомаркерный анализ нефти проводился с помощью хромато-масс-спектрометрии на хромато-масс-спектрометре с селективным детектором Clarus SQ8T. Хроматограммы углеводородов были получены по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIR). Условия проведения анализа: капиллярная колонка Rtx – 1MS (длина колонки – 60 м, диаметр – 0.25 мм, толщина инж. – 0.25мкм). Температурный режим – от 80<sup>0</sup>С (скорость подъема температуры – 2 градуса в мин.) до 290<sup>0</sup>С. Температура инжектора 300<sup>0</sup>С, температура интерфейса – 280<sup>0</sup>С, MS-детектор Clarus, имеющий высокоэффективный масс-источник ионов с температурой 250<sup>0</sup>С. Энергия ионизации – 70 эв.

Методом GC/MS изучались пробы нефти месторождения Нефт Дашлары (рисунок) из разных глубин и горизонтов залегания, определялся УВ и биомаркерный состав нефтей (таблица).

В составе, идентифицированных УВ этой нефти, преобладают насыщенные структуры, среди которых: структурные группы алканов, циклические УВ- нафтены, ароматические УВ представлены моно-, би- и три- циклическими структурами.

Основной группой идентифицированных УВ являются алканы. Во всех скважинах наблюдается преобладание алканов изостроения над нормальными (от 30 до 50% - изоалканов и от 10 до 24% отн. - н-алканов). Две скважины свиты перерыва (№ 2122 и № 2285) характеризуются максимумом н-алканов от C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> до C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>. В скв. №1795 от C<sub>13</sub> до C<sub>16</sub>. ОВ, видимо, накапливалось аквагенно, но под действием биodeградации утеряно большинство н-алканов. В скважинах VIII горизонта (№ 2122 и № 2292) максимум н-алканов приходится на C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub> и C<sub>11</sub>–C<sub>15</sub> соответственно, что тоже подчеркивает аквагенное осадконакопление. В скважине № 2194 горизонта Qa – 2a максимум приходится на C<sub>15</sub>–C<sub>25</sub>, что свидетельствует о смешанном захоронении, т.е. - прибрежном.

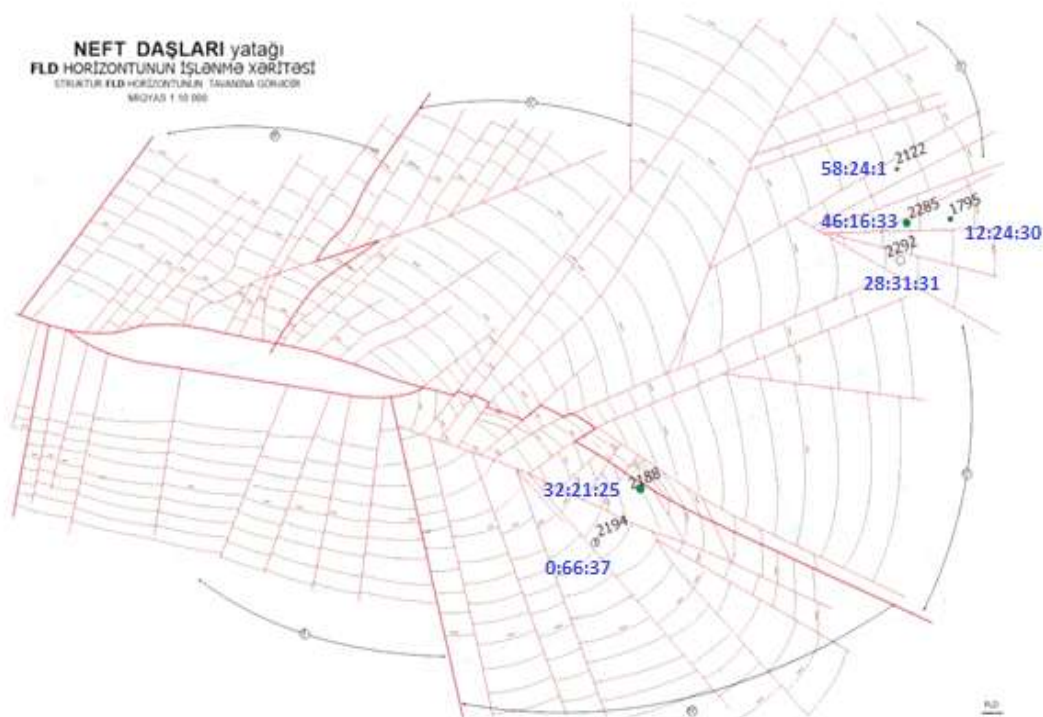


Рисунок. Месторождение Нефт Дашлары по свите перерыва. Распределение соотношений стеранов St<sub>27</sub> : St<sub>28</sub> : St<sub>29</sub> по площади

Таблица. УВ состав и геохимические параметры нефтей месторождения Нефть Дашлары \*

Площадь, скв. №	Горизонт глубина, м	УВ состав, %			Pr/Ph	CPI	St <sub>27</sub> :St <sub>28</sub> :St <sub>29</sub>	Г <sub>27</sub> :Г <sub>29</sub> :Г <sub>30</sub> :Г <sub>31</sub> :Г <sub>35</sub>	Ts/Tm	C <sub>29</sub> /H <sub>30</sub>	Олеанан, %, отн.	Олеанан / Г <sub>30</sub>	Neo C <sub>29</sub> /hC <sub>29</sub>
		отн.	Σ	Σ									
		Алканов	Нафthenов	Ароматики									
скв. №2188	Свита перерыва 1285	5,48	33,00	11,52	1,08	1,04	32:21:25	5:15:7:15:3	1,49	0,57	1,25	0,05	-
скв. №2285	Свита перерыва 2475	31,06	49,29	19,64	0,97	-	46:16:33	7:16:29:15:3	1,65	0,55	1,36	0,05	-
скв. №1795	Свита перерыва 2740	55,52	32,52	11,96	1,28	2,02	12:24:30	6:13:27:14:4	0,86	0,49	1,55	0,06	0,01
скв. № 2122	VIII 2230	39,55	39,33	18,55	1,02	1,48	58:24:1	5:13:27:14:4	0,93	0,49	1,59	0,06	0,11
скв. №2292	VIII 2326	49,77	37,33	12,64	1,05	1,66	28:31:31	2:13:29:14:3	0,27	0,46	1,74	0,06	-
скв. №2194	QA-2a 1317	4,83	4,26	1,42	1,11	1,11	0:66:37	7:6:29:15:3	1,65	0,48	1,35	0,05	-

\*- скважины представлены по мере возрастания глубины.

Значения соотношений изопреноидных алканов пристана (Pr) и фитана (Ph) – от 0.97 до 1.28 указывают на восстановительную обстановку накопления исходного ОВ. Нефть относится к метановому (парафиновому) типу, по классификации Ал.А.Петрова – А2. Содержание Pr превалирует над Ph и составляет – 3.95 и – 3.86% отн. соответственно.

Соотношение  $1 > Pr/Ph < 2$  типичнее для нефти морского или смешанного генезиса – сапропелево-гумусового и относится к данной нефти.

Представлены расчетные данные по CPI (carbon preference index) – индексу нечетности, изменяющемуся в пределах 1,04- 2,02 и служащему показателем низкой зрелости ОВ.

Во всех нефтях в небольших концентрациях присутствуют стераны [1]. Среди них преобладают регулярные C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub>. Содержание диастеранов невелико.

Соотношение регулярных и изо-стеранов C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> и C<sub>29</sub> – характеризует вклад в исходное ОВ отдельных видов биопродуцентов и позволяет проводить палеографические реконструкции условий накопления исходного ОВ. В данном случае предполагается, что накопление исходного ОВ могло происходить в морском бассейне.

Отношение C<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> близко к 1 и указывает на нефть, образовавшуюся в богатых ОВ карбонатно-эвапоритовых породах (кальцит, галит, гипс, ангидрит) [2, 6, 7].

Стераны и терпаны в нефти этого месторождения присутствуют в разных соотношениях. На более глубоких скважинах концентрация стеранов преобладает (значительно) над терпанами. С уменьшением глубины концентрация стеранов становится равнозначной.

Распределение стеранов неоднозначно по сравнению с нефтями других месторождений ЮКВ.

В нефтях месторождения Нефть Дашлары присутствует также олеанан, указывающий на то, что в состав ОВ входили остатки покрытосеменных растений, отлагавшихся в бассейне (часто дельтовом) не старше мелового. Вклад покрытосеменных растений – относительное содержание олеанана в пределах 1,25-1,74% отн. и олеанановый индекс (олеанан/Г<sub>30</sub>) 0,05-0,06, свидетельствует о континентальности генерированной нефти [3].

Содержание трициклических терпанов – от 25 до 45% отн. с тах, в основном, при  $T_{20}$  – 21.61% отн. Исключение составляют пробы нефти скв. №2188 и №2194 – в них наблюдается отсутствие  $T_{23}$ . В скв. №2285 и №2292  $T_{23} < T_{20}$ . Соотношение  $T_{23}/T_{30}$  – 0,2-4 – следствие большой термической преобразованности нефтей. Данные по терпанам дают нам значения 10 – 13 % отн.

Присутствие терпанов  $T_{19}$ ,  $T_{20}$  указывает на терригенное ОВ в бассейне седиментации. Преобладание  $T_{23}$  свидетельствует о морских или озерных условиях накопления ОВ, также, как и присутствие гаммацера, указывающего на соленость вод.

Поэтому в случае нефти месторождения Нефть Дашлары можно предполагать смешанное осадконакопление.

Соотношение гопанов  $neoC_{29}/hC_{29}$  (геолог.форма / биолог.форма) свидетельствует о катагенетической преобразованности исследуемых образцов.

В нефтях скважин свиты перерыва на большой глубине наблюдается преобладание гопана – от 18 до 35% отн., причем ближе к поверхности гопан ( $H_{30}$ ) превышает содержание адиянтана в 2 раза.

$T_s$  (триснорнеогопан)/ $T_m$  (трисноргопан),  $T_s/T_m$  – определяет зрелость, условия отложения осадков и характеризует степень катагенетической преобразованности нефти [6].  $T_s/T_m$  в незрелой нефти достигает значения 1. Менее зрелые нефти охватывают интервал 0,65-2,2.

Значение  $T_s/T_m$  данного месторождения не совсем однозначно (0,27-1,65). Причем, в скв. № 1795 и № 2192 составляет 0,86 и 0,93 соответственно. Содержание  $T_m$  во много раз превышает  $T_s$ . Следовательно, биологическая форма почти не подверглась изменению.

Критерием зрелости также является тетрациклический терпан (17, 21 секогопан) –  $TetC_{24}$ , который образуется при термическом или бактериальном воздействии на гопаны или при наличии бактериального источника. Его присутствие также свидетельствует о карбонатной и эвапоритовой нефтематеринской породе (НМП). В зрелой нефти его концентрация, как правило, значительно превышает концентрацию  $T_{23}$  (в 1.5-5 раз). В сверхзрелой нефти  $TetC_{24}$  может преобладать даже над гопаном. Тетрациклический терпан отсутствует в незрелых образцах нефти и появляется в умеренно зрелой нефти. В нашем случае  $Tet_{24}$  изменяется от 0 до 0.4 и далее 1.73.

Соотношение терпанов три/пента от 0.35 до 0.8 указывает на то, что трициклических терпанов во всех пробах нефти меньше, чем пентациклических.

Считается, что высокие концентрации хейлантанов характерны для нефтей морского генезиса. В данном случае велика вероятность смешанного генезиса. В некоторых работах отношение три/пента трактуется и как показатель зрелости ОВ, так как трицикланы более устойчивы.

### **Заключение**

Таким образом, определение биомаркерного состава (трициклические и тетрациклические терпаны, стераны, гопаны, олеанан) нефти месторождения Нефть Дашлары и расчеты геохимических параметров, таких как  $T_s/T_m$ ,  $CPI$ ,  $Pr/Ph$ ,  $olean / T_{30}$ ,  $neoC_{29}/hC_{29}$ , позволили судить о смешанном, т.е. прибрежном захоронении ОВ, указывающем на восстановительную обстановку накопления исходного ОВ, а также на ее незрелость.

### **Литература**

1. Бабаев Ф.Р., Мартынова Г.С. Геохимия нефти (геохимические показатели). – Баку: Индиго, 2012. – 52 с.
2. Гируц М.Б., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Кошелев В.Н. Переработка нефти и газа, нефте- и газохимия. // К вопросу образования углеводородов нефти из биомассы бактерий. Труды РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина. – 2014, №2 (275).
3. Мартынова Г.С., Максакова О.П., Агаева Э.Т., Ханбутаева З.С. Структура биомаркеров. Основные геохимические показатели нефти. // Учебное пособие. – Баку: Элм, 2018. – 127 с.

4. Петров Ал.А. Биометки и геохимические условия образования нефтей России // Нефтехимия. – 1995. – Т.35, № 1.
5. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – С.8.
6. Чиркова Д.Ю. Особенности химического состава и природа нефтей Нюрольской впадины (Юго-восток Западной Сибири). / Диссертация. – Томск, 2016.
7. Brooks P.W. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada. // Advances in Organic Geochemistry. – 1986. – Pp.401-406.

#### **Xulasə**

**Nənəcanova R.G.**

#### **Neft Daşları yatağı neftlərinin biomarkerləri**

GS/MS üsulu ilə Neft Daşları yatağı neftinin müxtəlif dərinliklər və yatım horizontlarında karbohidrogen tərkibi öyrənilmişdir. Hesablama məlumatları əsasında geokimyəvi parametrlərin sırası və biomarker tərkibi verilmişdir. Səciyyəvi biomarker göstəriciləri Neft Daşları yatağı neftlərinin həm biogen genezisini, həm də diferensiasiyasını sübut edir. Neft qarışıq genezisin metanlı tipinə aiddir, ilkin üzvi maddələrin toplanması bərpa mühitində baş vermişdir, CPI-yə görə, üzvi maddələr aşağı yetkinlik göstəricisinə malikdir.

*Açar sözlər:* alkanlar, steranlar, karbohidrogen tərkibi, terpanlar, biomarker təhlili.

#### **Summary**

**Nanajanova R.G.**

#### **Biomarkers of Neft Dashlari oil field**

The hydrocarbon composition of Neft Dashlari oil field by different depths and formation depths based on GC/MS method is studied. Series of geochemical parameters and biomarker composition are presented according to estimated data. Distinctive biomarker indicators show biogenic genesis and differentiations of Neft Dashlari field oils. Oil belongs to methane type of a mixed genesis, accumulation of primary OM occurred in reducing environment, and according to CPI, OM possesses low maturity indicator.

*Key words:* alkanes, steranes, hydrocarbon compound, terpanes, biomarker analysis.