

**Р. С. Хисамов**

док. г.-м. наук,
проф., академик
РАЕН, гл. геолог-
заместитель гене-
рального директора
ОАО «Татнефть»

**Н. С. Гатиятуллин**

канд. г.-м. наук,
начальник ТГРУ

**В. В. Баранов**

канд. г.-м. наук,
ведущий геолог ТГРУ



Полициклические ароматические углеводороды в битуминозном веществе докембрия

*Рассмотрен проблемный вопрос сопоставления палеозойских нефтей и битумоидов верхней части архейско-нижнепротерозойского фундамента, рифейских осадочных пород Южно-Татарского свода.
The problem question about correlation between Paleozoic oil and bitumen Piphean sedimentary rocks of South Tatar of top part of Archean-Proterozoic foundation was examined.*

Ключевые слова: кристаллический фундамент, полициклические ароматические углеводороды, геохимия, миграция.

Keywords: crystalline foundation, polycyclic aromatic hydrocarbons, geochemistry, migration.

Прошло более четверти века с тех пор, как проводилось комплексное масштабное изучение фактического материала скважин, пробуренных по специальной целевой нефтепоисковой «Программе изучения глубинных недр Татарии» на докембрийские кристаллические и осадочные образования. По всему вскрытому разрезу докембрия в 70-80-х гг. был отобран и проанализирован значительный объем проб и образцов по различным видам и методам лабораторно-аналитических исследований, получены уникальные геофизические и геохимические параметры (рис. 1).

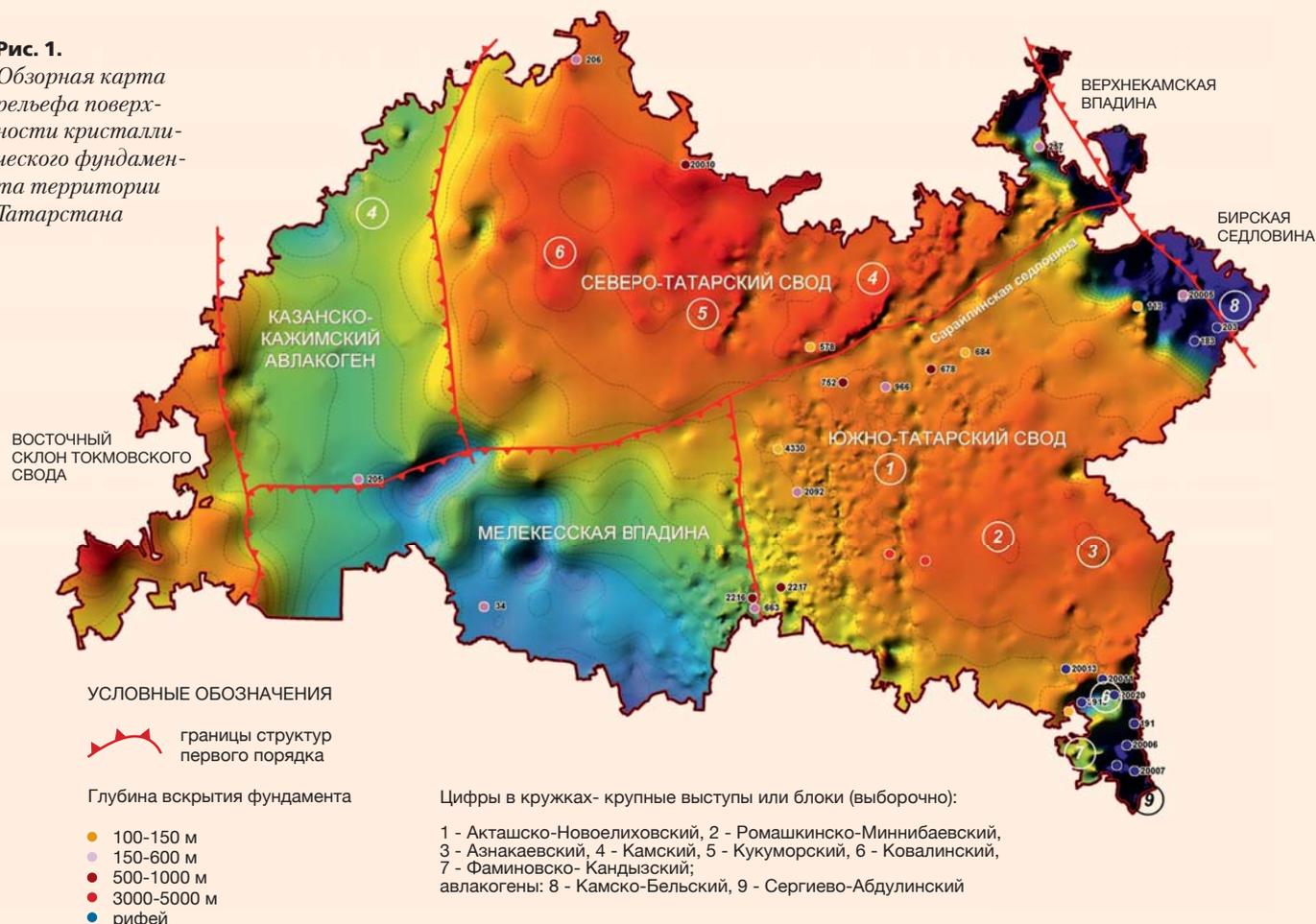
При этом одним из важнейших результатов обработки данных глубокого и сверхглубокого параметрического бурения в Татарстане является установление в глубокопогруженных горизонтах фундамента термальных высокоминерализованных вод, углеводородных газов, битуминозных веществ, а также трещиноватых зон, по которым возможна циркуляция флюидов.

В данном случае важное значение приобретают поиски параметров, позволяющих дифференцировать битуминозные компоненты

в пространстве, а также выявлять их геохимические особенности на молекулярном уровне. В начале 80-х гг. в лаборатории природных углеродистых веществ географического факультета МГУ проводились исследования люминесцентно-спектральным и спектрофлуориметрическим методами идентификации ароматических углеводородов при низких температурах (В. Н. Флоровская, А. И. Оглоблина, Ю. И. Пиковский, М. Е. Раменская); преимущество этих методов в том, что они позволяют работать с малыми концентрациями веществ, не изменяют состава и структуры в процессе исследования и не требуют тщательного химического хроматографирования перед анализом. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) дают в руки исследователя, изучающего соотношения между ними, критерии сходства и различия, по которым можно судить о направлениях миграции, эволюции углеводородистых веществ и других особенностях геохимических процессов.

В указанные годы планировался очередной выпуск сборника статей по обобщению и систематизации результатов многолетних исследований докембрийских кристаллических

Рис. 1.
Обзорная карта рельефа поверхности кристаллического фундамента территории Татарстана



Содержание ПАУ в ряде исследованных нефтей (в процентах от общего содержания ПАУ)

Таблица 1

Соединение	Содержание ПАУ в нефтях, в %			
	Бакинская	Федоровская	Ромашкинская	Речицкая
Гомологи нафталинов	66	57	45	58
Гомологи бензфлуоренов	0,9	2,5	1,0	1,0
Гомологи фенантронов	13	8	21	18
Гомологи хризенов	-	6	6	2,8
Пирен	-	-	-	-
Гомологи пиренов	21	25	24	19
Гомологи 3,4-бензпиренов	-	0,1	0,5	0,9
Суммарное содержание ПАУ, в % к нефти	3,5	4,0	1,4	4,3

и осадочных пород Татарского мегасвода и прилегающих территорий. Вышепоименованными авторами в адрес оргкомитета по составлению сборника и редакционного совета были отосланы некоторые материалы по изучению кристаллического фундамента (несколько таблиц и краткое резюме к ним). Однако, в силу различных объективных причин (главным образом – финансовых), выпуск сборника был отложен, и он вышел в свет в виде монографии только в 1996 г. («Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности»); часть материалов, полученных от различных организаций, не поместилась в рамки строго определенного объема книги, в связи с чем некоторые результаты исследований были «положены на полку» и до настоящего времени считались утерянными.

Нами были найдены и восстановлены разрозненные и технически некачественные материалы, дополнены и заново переработаны разделы, касающиеся интерпретации полученных результатов, выводов, заключений. Следует при этом особо подчеркнуть, что данные, приводимые в настоящей статье, хорошо согласуются с материалами изучения, представленными Р. П. Гогтих и др., которые опубликованы в упоминаемой выше монографии.

В таблицах, составляющих основу полученного нами материала, показано, что ромашкинская нефть содержит относительно небольшое количество ПАУ – всего 1,4% от нефти, что в 2-3 раза меньше, чем в нефтях других регионов (*табл. 1*). Как и во всех природных битумоидах, среди ПАУ преобладают гомологи нафталинов, которых, правда, меньше, чем в нефтях других регионов. В разрезе кристаллического фундамента (по результатам

ПАУ дают в руки исследователя критерии сходства и различия, по которым можно судить о направлениях миграции, эволюции углеводородистых веществ и особенностях геохимических процессов.

изучения пород в скв. 663 Ульяновской) битуминозные вещества, содержащие ПАУ, обнаружены во всех изученных пробах. Соотношение полициклических структур заметно отличается от того, что наблюдается в нефти; эти особенности соотношений (отсутствие хризенов и наличие структур типа пирена) обычно отмечают для ПАУ гидротермальных образований. В отдельных пробах средней части разреза (2094-2201 м) соотношение ПАУ имеет много сходного с нефтью – увеличивается количество нафталинов, исчезают голядерные структуры, ПАУ представлены только алкилзамещенными углеводородами. Содержание самих ПАУ на этих глубинах увеличивается. В этих интервалах (2094-2099, 2189-2193, 2197-2201 м) скважина, по всей вероятности, пересекла пути миграции углеводородов или нефтеподводящий канал (по терминологии В. И. Корчагина, 2001).

Итак, изучение ПАУ проводилось в верхней части архейско-нижнепротерозойского фундамента по разрезу скв. 663 Ульяновской площади, а также по рифейским отложениям, вскрытым скв. 20005 Карачевской (*табл. 2*) и скв. 20006, пробуренной в пределах Сулинской площади (*табл. 3*). Именно к этим

Содержание ПАУ в образцах скважины 20005 Карачевской
(в процентах от общего содержания ПАУ)

Таблица 2

Интервал	Алкил-нафталины	Метилен-фенантрены	Алкил-фенантрены	Алкил-хризены	Пирен	3-метилпирен	3-этилпирен	3,4-бензпирен	1,12-бензперилен
2302-2314	88	2,6	5,2	0,7	1,5	1,7		0,01	0,1
2791-2801	93	1,4	3,4	–	1,2	0,05		0,002	0,06
2986-2987	90	2,1	4,6	–	2,0	1,5		0,002	0,07
3099-3101	81	3,0	7,5	–	6,6	1,5	–	–	0,1
3246-3248	79	4,3	5,7	–	6,9	3,3	–	0,03	0,1
3292-3298	85	2,7	6,5	–	3,7	1,2	0,6	0,01	0,1
3349-3357	75	3,0	13,5	–	2,1	2,7	0,9	0,01	0,1
3420-3457	85	4,2	4,5	0,1	2,1	3,0	4,1	0,002	0,07
3463-3468	92	2,0	2,8	–	1,1	1,5	–	0,006	0,04
3736-3739	78	10,0	8,2	–	2,9	–	–	0,1	0,5
3834-3841	87	3,9	5,2	–	3,0	0,06	–	0,05	0,3
3880-3885	86	3,0	6,1	–	2,7	1,7	–	0,02	0,1
3939-3941	93	1,8	1,7	–	2,0	0,2	0,9	0,01	0,1

Содержание ПАУ в образцах скв. 20006 Сулинской
(в процентах от общего содержания ПАУ)

Таблица 3

Интервал	Алкил-нафталины	Метилен-фенантрены	Алкил-фенантрены	Алкил-хризены	Пирен	3-метилпирен	3-этилпирен	3,4-бензпирен	1,12-бензперилен
2790-2796	86	4,1	5,6	–	1,9	1,5	–	0,005	0,1
2960-2966	80	6,3	3,2	–	5,2	6,2		0,002	0,08
2973-2975	58	8,9	3,9	3,7	5,7	1,9	–	–	–
3072-3079	83	6,1	3,9	–	4,1	2,4	–	–	–
3178-3181	74	5,9	3,9	0,8	8,9	4,0	2,1	–	0,1
3356-3359	89	2,1	3,0	–	3,9	1,0	–	–	0,3
3357	89	2,8	3,3	–	2,6	2,0	–	–	–
3385-3388	81	4,6	3,7	0,3	5,3	5,2	–	–	0,05
3427-3433	78	6,5	4,3	1,5	1,9	7,7	–	0,01	0,04
3487-3491	84	3,1	4,9	–	3,7	3,3	–	0,01	0,3
3491-3495	78	5,5	3,5	0,6	3,8	13,6	–	0,01	0,08

Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в осадочном чехле по скв. 33 Алькеевская и 34 Кузнечихинская, нг/г

Таблица 4

Типы пород осадочного разреза		
Гомологи	Терригенно-карбонатные породы, не содержащие скоплений нефти	Терригенно-карбонатные битумосодержащие породы
Сумма ПАУ	450,5 – 2218,0	920,7 – 11700,0
дифенила, флуорена	отсутствует	отсутствует
нафталина	247,4 – 1955,2	238,6 – 4055,9
бензфлуоренов	0 – 15,1	8,4 – 42,0
финантрена	72,2 – 189,8	151,0 – 2178,5
хризена	0 – 21,5	0 – 2070,2
метилпирена	6,6 – 35,8	184,0 – 998,4
диметилпирена	0 – 3,1	отсутствует
3,4 бензпирена	отсутствует	344,6 – 1218,6
пирен	1,5 – 2,5	отсутствует
3,4 бензпирен	0 – 1,1	отсутствует
1,2 бензперилена	0 – 5,8	отсутствует
перилена	отсутствует	отсутствует

данным для сравнения были исследованы ПАУ в нефтях Ромашкинского месторождения и в других регионах.

Заметное различие в характере битуминозных веществ наблюдается в пробах из скважин 20005 и 20006, пробуренных с полным вскрытием верхнепротерозойских осадочных толщ и нескольких сотен метров фундамента. В Актанышской зоне (скв. 20005) большинство проб по составу ПАУ было сходно в общих чертах с пробами в архейско-нижнепротерозойских породах, в которых отсутствует хризен. Лишь в двух интервалах – в верхней части 2302-2314 м, а также в интервале 3420-3457 м состав ПАУ в битумоидах показал большое сходство с нефтью: в составе ПАУ появились хризены, а алкилзамещенные гомологи пирена преобладали над голоядерными структурами. Можно полагать, что эти интервалы – наиболее проницаемые зоны разреза, по которым шла миграция углеводородов. Общее содержание ПАУ в данной скважине до глубины 3468 м во всех пробах очень высокое (до 948 мкг на кг породы). В самых низах изученной части разреза содержание ПАУ снижается почти на порядок, а их соотношение приобретает большое сходство с углеводородами архейско-нижнепротерозойского фундамента.

Иная картина наблюдается в тех же отложениях в пределах Сулинской зоны. Общее содержание ПАУ здесь также высокое, хотя в целом несколько ниже, чем в скв. 20005. Вместе с тем

Битуминозные данные свидетельствуют о том, что в подстилающих рифейских и архейских толщах залежи УВ могли сформироваться независимо от скоплений нефти в палеозое.

в пяти пробах из одиннадцати в составе ПАУ появляются хризены – характерная для нефти группа углеводородов, а алкилзамещенные пирены преобладают над их голоядерными гомологами. Эти особенности состава ПАУ коррелируют с общей высокой раздробленностью пород в разрезе этой скважины, выраженной широким распространением бластомилонитов. В то же время в этом разрезе набор ПАУ в битуминозном веществе не повторяет полностью нефть.

Из приведенных данных следуют следующие выводы.

В рассмотренных примерах состав ПАУ в битуминозном веществе не обнаруживает связи ни с возрастом, ни с петрографической характеристикой пород, следовательно, можно считать, что они характеризуют наложенную эпигенетическую битуминозность отложений. Этот вывод согласуется с битуминологическими исследованиями архейского фундамента по скв. 20000, в которой отмечались наиболее

молодые трещины, заполненные битуминозным веществом, а также эпигенетическая битуминозность, связанная с зонами тектонических нарушений [6], [4].

Сходство состава полициклических углеводородов с углеводородами гидротермальных образований позволяет считать, что носителями углеводородов были высокоминерализованные термальные воды, реликты которых были обнаружены в нижней части изученного разреза архейско-нижнепротерозойских пород в скв. 20000 (Б. В. Анисимов и др., 1980).

Полициклические ароматические УВ в нашем случае можно рассматривать, с одной стороны, как реликты протекавших относительно высокотемпературных процессов (по наличию гомологов дифенила и флуорена), с другой – как продукты возможного синтеза в результате реакций поликонденсации.

Но ни в одной из изученных проб по древним толщам не было обнаружено полной аналогии в составе полициклических структур с ромашкинской нефтью. Следовательно, нет и убедительных данных, указывающих на возможность проникновения нефтяных компонентов из палеозойских залежей в подстилающие их рифейские и архейские толщи.

Битуминозные данные свидетельствуют о том, что в этих толщах залежи УВ могли сформироваться независимо от скоплений нефти в палеозое. При этом необходимо подчеркнуть, что из приведенного вывода не обязательно следует считать достоверным факт поступления в осадочный чехол глубинных УВ-флюидов по вертикальным трещиноватым и разуплотненным зонам разломов, поскольку могут существовать и иные пути миграции.

В 2003-2004 гг. в пределах Мелекесской впадины были пробурены и исследованы параметрические скважины 33 Алькеевская и 34 Кузнечихинская, по образцам керна которых проводились геохимические исследования, в частности, содержания ПАУ в различных частях осадочного разреза (*табл. 4*). В данном

случае выделяются два типа осадочного разреза – терригенно-карбонатные породы, не содержащие УВ включений, и терригенно-карбонатные битумосодержащие породы. Полициклические ароматические УВ в данном случае можно рассматривать, с одной стороны, как реликты протекавших относительно высокотемпературных процессов (по наличию гомологов дифенила и флуорена), а с другой – как продукты возможного синтеза в результате реакций поликонденсации, о чем упоминалось выше, активность которых значительно увеличивается при механических деформациях пород. В битумоидах увеличивается доля гомологов пирена с постепенным снижением содержания до полного исчезновения в УВ-насыщенных горизонтах голаядерного пирена. Соотношения между этими соединениями, так называемый «пиреновый индекс» свидетельствует о сдвиге окислительно-восстановительного потенциала флюидов в более восстановительную область. Присутствие в битумоидах 3,4 бензпирена и 1,12 бензперилена можно интерпретировать как дальнейшее распространение вверх по разрезу первичного ореола вторжения УВ из фундамента в условиях диспергирования вещества в зонах трещиноватости. Присутствие в составе ПАУ хризенов, гомологов 3,4-бензпирена, повышенная доля фенантронов и, соответственно, снижение доли нафталинов, а также отсутствие голаядерных УВ – подобный состав формируется в условиях концентрации вещества при снижении температуры флюидов и усилении восстановительных условий.

Наиболее перспективной в этом отношении можно считать Сулинскую структурно-тектоническую зону, где состав ПАУ в битуминозном веществе обнаруживает сходство с нефтью, как таковой, наиболее часто. Перспективными в этом отношении и по этим признакам могут быть также проницаемые участки в отложениях нижнего рифея Актамышской зоны в западной прибортовой части Камско-Бельского авлакогена. 

Литература

1. Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности. Под ред. Муслимова Р.Х., Лапинской Т.А.// Казань: Дента, 1966, 488 с.
2. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах// М.: Гидрометеиздат. 1981. 216 с.
3. Люминесцентная битуминология. Под ред. В.Н. Флоровской// М.: изд-во МГУ, 1975. 192 с.
4. Флоренская Т.В., Веселовская М.М К вопросу о повышении содержания битума в тектонически нарушенных зонах кристаллического фундамента Миннибаевской скважины 20000// В кн.: Глубинное исследование докембрия востока Русской платформы// Казань, 1980. С. 72-73.
5. Флоровский В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И., Пиковский Ю.И., Теплицкая Т.А. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука, 1968, 170 с.
6. Широкова И.Я., Волхонина Е.С., Готтих Р.П. Предварительные результаты исследования микротрещиноватости и органического вещества пород, вскрытых скважиной 20000// В кн.: Глубинные исследования фундамента востока Русской платформы в Миннибаевской скважине 20000. Казань, 1976. С. 155-158.