

Ароматические углеводороды как показатели условий формирования нефтей

А.С. Джавадова, к.г.-м.н.
Институт нефти и газа
e-mail: ajavadova@yahoo.com

Ключевые слова: углеводороды, биомаркеры, ароматические углеводороды, хромато-масс-спектрометрия, условия осадконакопления.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-5-10-14

Ароматик karbohidrogenler neftlərin əmələgəlmə şəraitinin göstəricisi kimi

A.S. Cavadova, g.-m.n.
Neft və Qaz İnstitutu

Açar sözlər: karbohidrogenlər, biomarqerlər, arenlər, xromato-mass-spektrometriya, çöküntüplanına şəraiti.

Bəki və Abşeron arxipelaglarında yerləşən neft-qaz yataqlarından alınmış neft və qaz nümunələri üzərində aparılmış geo-kimyəvi analizlərin nəticəsində aromatik karbohidrogenlər və müvafiq biomarqer nisbətləri aşkar edilmişdir. Mono-tri-aromatik karbohidrogenlər, benzopənən və digər dəyişmiş hopanlar təhlil edilmişdir. Əldə olunan məlumatların analizi öyrənilən nümunələrin eyni və ya oxşar ana süxurlardan əmələ gəlməsinə göstərir. Eyni zamanda nümunələrin kimyəvi tərkibində müəyyən fərqlər aşkar edilmişdir ki, bunlar geoloji tarix boyu həvzədə baş verən ikinci dərəcəli proseslərə (miqrasiya zamanı parçalanma, fraksiyalara bölünmə, biodeqradasiya, buxarlanma və s.) izah oluna bilər.

Aromatic hydrocarbons as parameters of oil formation conditions

A.S. Javadova, Cand. in Geol.-Min. Sc.
Institute for Oil and Gas

Keywords: hydrocarbons, biomarkers, aromatic hydrocarbons, chromatomass-spectrometry, deposition conditions.

Aromatic hydrocarbons in the oils of Absheron and Baku archipelago, as well as in coastal zones have been identified via the method of chromatomass-spectrometry. Geochemical estimation of distribution character of main biomarkers and their correlations as well is presented.

The similarity in the distribution of monoaromatic and triaromatic steroid hydrocarbons, as well as benzogopane and sekabenzogopane has been specified, which suggests that studied oils are associated with one source rock or organic facies. The varieties observed in the distribution of saturated steranes are most likely the result of differences in the values of thermal maturity or the processes of secondary alterations.

Введение

Нефть и газ относятся к категории важнейших полезных ископаемых, определяющих как энергетический, так и в целом экономический потенциал страны. Как известно, геохимические условия образования нефтей определяются составом исходного органического вещества (ОВ), литофациальными условиями его диagenеза, степенью катагенного преобразования ОВ или керогена, а также постгенетическими изменениями нефтей. Изучение и понимание вышеперечисленных параметров играет ключевую роль в решении основных вопросов геохимии нефти и, вместе с тем, дальнейших прогнозов по проведению геолого-разведочных работ в районе исследования. Аналитические исследования проб нефтей, газов и конденсатов ставят своей целью получение основных сведений об их химическом составе, а также групповом и индивидуальном составе органических соединений, составляющих исследуемые объекты. Основным инструментом в современной геохимии является биомаркерная технология, которая основана на изучении как количественного состава, так и основных свойств, закономерностей в распределении и потенциального источника образования углеводородов – биомаркеров в объектах исследования. Биомаркеры – это соединения-хемофинилы, органические молекулы, сохраняющие особенности строения исходных биоорганических молекул. В настоящее время в нефтях определено более 600 биомаркеров. Концен-

трация биомаркеров в нефтях достигает 40 %, что является доказательством её биогенной природы. Наиболее типичными биомаркерами являются полициклические углеводороды (триперены и стераны), ациклические изопреноиды (пристан, фитан, фарнезан), нормальные алканы и их изомеры, а также порфиринны. Биомаркеры широко используются при определении типа нефтей, выяснении корреляционных связей нефтематеринских и нефтенасыщенных пород, изучении процессов формирования и миграции углеводородных флюидов, для оценки степени зрелости ОВ пород. Соединения-биомаркеры всех классов существуют также в ароматизированной форме. Эти соединения могли образоваться либо на стадии раннего диagenеза (обычно через соединения с двойной углеродной связью, т.е. ненасыщенные) или позже, в процессе катагенеза. Диagenез стеролов и их геологических производных может привести к ароматизации одного из шестнадцатых углеродных колец. В результате последующей ароматизации всех трех шестнадцатых колец образуются триароматические стероидные углеводороды. Этот процесс приводит к потере метиловой группы, так что моноароматическое соединение C_{29} может превратиться в триароматический стероид C_{29} (рис. 1).

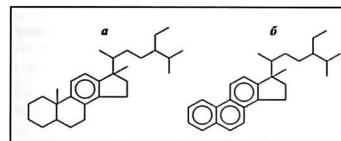


Рис. 1. Моноароматические C_{29} (а) и триароматические C_{29} (б) стероидные углеводороды

Цель работы – изучение состава и характера распределения ароматических углеводородов и их соотношений с целью определения основных источников и условий формирования углеводородных флюидов в районе исследования. Для решения поставленной задачи был проведен полный спектр аналитических исследований, идентифицированы ключевые биомаркеры и основные корреляционные параметры в системе нефть–нефть и нефть–нефтематеринская порода.

Объекты, методы и результаты исследования

Объектом исследования являлись пробы нефтей с месторождений Бакинского и Абшеронского архипелагов и прибрежных районов, взятые с различных глубин и горизонтов. Это месторождения Булла-дениз, Сапгачал-дениз-Дуваны-дениз-Хара-Зира, Алят-дениз, Гарадаг, Бахар, Бибизйбат, Пирсаат и другие. Ароматическая фракция исследованных образцов изучалась с помощью газ-хроматографа и масс-спектрометра. Отделение ароматических фракций производилось с помощью 50 м-ой колонны Хьюлет-Пакард Ультра 2. В качестве газа-носителя использовался гелий. Масс-спектрометр работал в режиме электронной ионизации (70 Эв). Данные собирались по единичным ионам, передавались и обрабатывались на компьютере HPChemStation.

Как известно, ароматические стераны высоко устойчивы к вторичным процессам, воздействию на углеводороды, в частности к биодеградации. Подобное свойство ароматических углеводородов делает их незаменимым источником информации при корреляционных анализах в системе нефть–нефть, нефть–нефтематеринская порода, а также в качестве индикатора термической зрелости и условий формирования нефтегенерирующих пород. Модифицированные формы ароматических углеводородов, в частности, гопанов – бензгопаны и секабензгопаны широко используются в нефтяной геохимии как показатели условий осадконакопления и формирования углеводородных скоплений. Эмпирические наблюдения показывают, что отношение триароматических стероидов к моноароматическим увеличивается с возрастанием термического воздействия. Полагают, что происходит это не столько из-за превращения моноароматических соединений в триароматические, сколько из-за различий в термической стабильности.

Моноароматические стероидные углеводороды характеризуются ионом с массовым числом 253. На рис. 2 показаны характерные примеры распределения моноароматических стероидных углеводородов в исследованных нами нефтях и конденсатах.

Триароматические стероидные углеводороды характеризуются ионом с массовым, числом 231 (рис. 3).

Ароматические стероидные углеводороды идентифицируются насыщенным эквива-

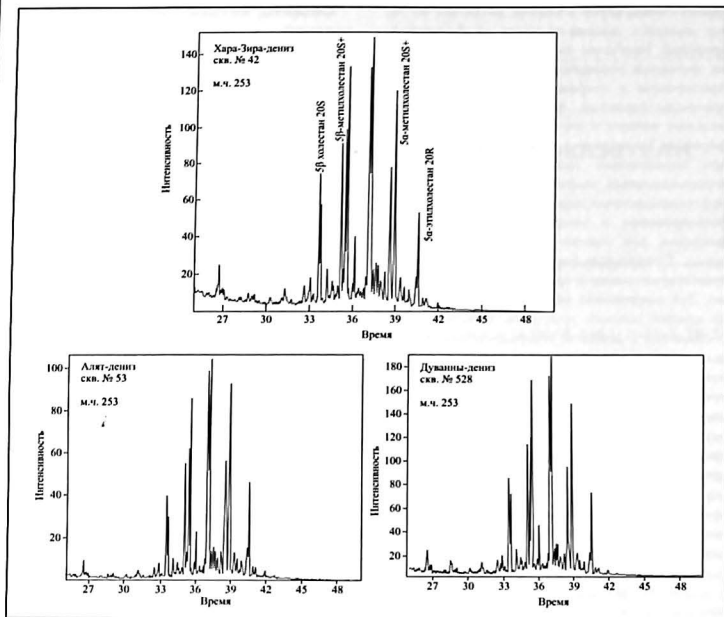


Рис. 2. Хроматограммы распределения моноароматических стеранов (массовое число 253) в нефтях и конденсатах

лентом стерана или диастерана. Принимая во внимание вариации, установленные в насыщенных стеранах, не существует заметной разницы в распределениях моноароматических и триароматических стероидных углеводородов. Отклонения в районе суммированных пиков – примерно два процента или меньше и находится в пределах погрешности анализа. На рис. 4 показаны моно- и триароматические стероидные углеводороды нефтей из месторождения Гарадаг, сильно обогащенные стеранами аα-20R, и из месторождения Бахар, обогащенные стеранами ββ. Эти нефти – крайние члены ряда в разнообразии насыщенных стеранов исследованных нефтей, но в них нет различий в ароматических стероидных углеводородах. Корреляция ароматизированных стероидных углеводородов свидетельствует о том, что азербайджанские нефти связаны с одной, или схожей нефтематеринской породой или органической фашией. Различия, наблюдаемые в распределении насыщенных стеранов, вероятнее всего являются следствием термической зрелости или процессов вторичных изменений.

Бензогопаны и секабензогопаны представляют собой модифицированные гопаны. По всей вероятности, бензогопаны образовались в результате циклизации и ароматизации боковых цепей пентакингсогопанов C_{35} . При газ-хроматографическом масс-спектрометрическом анализе ароматической фракции C_{15} , с использованием нона с массовым числом 191 наблюдались четыре пика, C_{32} - C_{35} . Концентрация бензогопанов обычно пропорциональна концентрации гомогопанов. Это означает, что нефти и битумы, обогащенные бензогопанами,

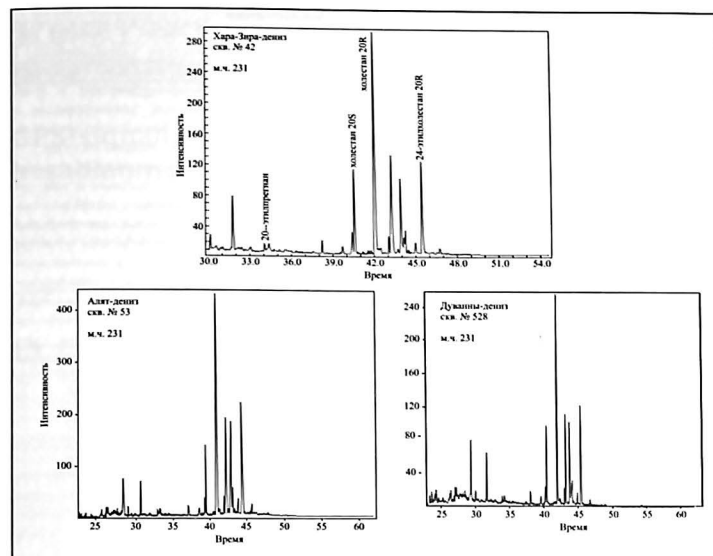


Рис. 3. Хроматограммы распределения триароматических стеранов (массовое число 231) в нефтях и конденсатах

обычно связаны с эвапоритовой обстановкой или обстановкой повышенной солености. Для секобензогопанов характерен ион с массой 365, они колеблются от C_{26} до C_{34} и повторяют распределение гопанов. Образованию секобензогопанов, очевидно, способствовали

бескислородные обстановки повышенной солености, и их концентрация обычно коррелирует

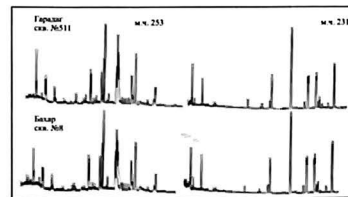


Рис. 4. Сравнительный анализ моно- и триароматических стероидных углеводородов в образцах, отличающихся по степени распределения насыщенных стеранов

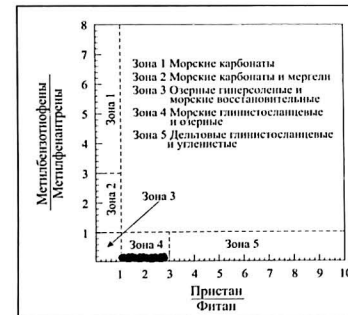


Рис. 5. Соотношение пристан/фитан и метилбензофенол/метифенантрин как индикатор условий осадконакопления (по Хьюгесу и др., 1989)

лируется с концентрацией бензоганов. Распределения бензоганов и секобензоганов в исследованных нефтях очень сходны. Этого и следовало ожидать, так как распределение насыщенных ганов почти идентично. Низкие концентрации этих соединений могут указывать на то, что нефти были продуцированы обломочными материнскими породами.

Важным геохимическим показателем также является отношение дибензотиофен/фенантрен, Хьюгес и другие ученые предложили использовать отношение дибензотиофен/фенантрен вместе с пристан/фитановым числом как показатель условий осадконакопления и литологического состава нефтематеринских пород. Это связано с наблюдением, согласно которому отношение дибензотиофена к фенантрону зависит от включения серы в молекулы-предшественники в ходе диагенеза. А значит, отношение этих соединений указывает на содержание серы в среде во время отложения материнских пород.

На рис. 5 показаны исследованные нами нефти в форме модифицированной разновидности графика, использованного Хьюгес с соавторами. Как видно, они попадают на участок морских глин и озерных условий нормальной солености. Эти результаты согласуются со всеми предыдущими заключениями.

Заключение

1. Геохимический анализ и характер распределения ароматических углеводородов, а также их соотношений показали сходство в распределении моноароматических и триароматических стероидных углеводородов в нефтях Абшеронского и Бакинського архипелагов, включая прибрежные районы на суше.

2. Корреляция ароматизированных стероидных углеводородов свидетельствует о том, что исследованные нефти связаны с одной или схожей нефтематеринской породой, или органической фацией. Различия, наблюдаемые в распределении насыщенных стеранов, вероятнее всего являются следствием различий в термической зрелости или процессов вторичных изменений.

3. Распределения бензоганов и секобензоганов в исследованных нефтях очень сходны. Этого и следовало ожидать, так как распределение насыщенных ганов почти идентично. Низкие концентрации этих соединений могут указывать на то, что нефти были продуцированы обломочными нефтематеринскими породами.

4. Корреляция отношения дибензотиофен/фенантрен и пристан/фитанового числа указывает на то, что нефтематеринские породы отлагались в морских глинах и озерных условиях нормальной солености.

Список литературы

1. Narimanov A., Rinaldi G., Javadova A.S. Biomarker hydrocarbons studies and Geological Interpretation, South Caspian Depression, Azerbaijan; IAGE 59th Conference and Technical Exhibition – Geneva, Switzerland, 26-30 May, 1997.
2. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: "Недра", 1984, с.
3. Moldovan J.M., Seifert W.K. and Gallegos E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1985, 69, pp. 1255-1268.
4. Peters K.E. and Moldovan J.M. The biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
5. Radke M. and Welte D. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In Advances in Organic Geochemistry, 1981, (eds. M. Bjoroy et al.), Wiley, 1983, pp. 504-512.
6. Seifert W.K. and Moldovan J.M. Paleoreconstruction by biological markers. Geochem. Cosmochim. Acta 45, 1981, pp. 783-794.

References

1. Narimanov A., Rinaldi G., Javadova A.S. Biomarker hydrocarbons studies and Geological Interpretation, South Caspian Depression, Azerbaijan; IAGE 59th Conference and Technical Exhibition – Geneva, Switzerland, 26-30 May, 1997.
2. Petrov A.A. Uglevodороды nefli. – M.: Nedra, 1984, s.
3. Moldovan J.M., Seifert W.K. and Gallegos E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1985, 69, pp. 1255-1268.
4. Peters K.E. and Moldovan J.M. The biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
5. Radke M. and Welte D. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In Advances in Organic Geochemistry, 1981, (eds. M. Bjoroy et al.), Wiley, 1983, pp. 504-512.
6. Seifert W.K. and Moldovan J.M. Paleoreconstruction by biological markers. Geochem. Cosmochim. Acta 45, 1981, pp. 783-794.