

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА

© 2021 г. И. П. Косачев^a, *, Г. П. Каюкова^a, М. Р. Якубов^a, Б. В. Успенский^b, **

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420111 Россия

*e-mail: kosachev@iopc.ru

**e-mail: borvadus@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.04.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Найдены вариации изотопного состава углерода нефти в различных районах Татарстана в пределах от -32.5 до -28.6% . Установлено, что нефть осадочных пород присводовой части Южно-Татарского свода (ЮТС) характеризуется более легким изотопным составом ($\delta^{13}\text{C} < -29\%$) по сравнению с нефтью юго-восточного склона ЮТС ($\delta^{13}\text{C} > -29\%$), породы которого отличаются глубинными дизъюнктивными нарушениями. Показано, что нефть с относительно тяжелым изотопным составом углерода отличается большим содержанием серы, наличием значительного количества полярных фракций и более низкой степени катагенной зрелости по сравнению с нефтью относительно легкого изотопного состава. Исходным органическим веществом для нефти ЮТС, независимо от ее изотопного состава, служил сапропелевый материал с примесью бактериального характера, преобразованный в восстановительной среде в глинисто-карбонатных отложениях. Показана особенность состава девонской ($D_2\text{gv}$) нефти Бавлинского месторождения (скважина 475) юго-восточного склона ЮТС. Для нее, наряду с большой долей насыщенных (53%) и ароматических (36%) углеводородов, характерен относительно тяжелый изотопный состав углерода и сублинейный вид кривой изотопно-фракционного распределения компонентов. Аналогичный вид кривой распределения компонентов с тяжелым изотопным составом углерода асфальтенов отмечается и для девонской ($D_3\text{psh}$) нефти Абдрахмановского месторождения (скважины 719 и 312) на купольной части ЮТС, имеющей, в целом, относительно легкий изотопный состав и малое содержание полярных фракций.

Ключевые слова: нефть, изотопный состав углерода, изотопно-фракционные кривые, биомаркеры, осадочные породы, Южно-Татарский свод

DOI: 10.31857/S0016752521060030

ВВЕДЕНИЕ

Латеральная миграция, дальность которой в пределах платформенных территорий составляет 20–170 км (Чахмачев, 1983; Неручев, Смирнов, 2007; Карасева, 2019), не всегда способна обеспечить образование месторождений за счет органического вещества, залегающего в этом радиусе. Дополнительным источником углеводородов могут служить миграционные флюиды, поступающие через нижележащие толщи, включая и разломные зоны пород фундамента (Аширов и др., 2000; Каюкова и др., 2009; Плотникова и др. 2013; Муслимов, Плотникова, 2019). Присутствие таких флюидов в нефтяных залежах может проявиться в виде особенностей изотопно-геохимического состава, приобретенных под влиянием процессов, происходящих в породах с отличающимся литолого-геологическим профилем, а так-

же каталитическими, сорбционными и другими свойствами (Гурко и др., 1987; Родкин, 2002; Косачев и др., 2015).

Примером соприкосновения различающихся пород служат залегающие на территории Республики Татарстан продуктивные отложения средне-верхнепалеозойского осадочного комплекса, которые непосредственно залегают на коре выветривания кристаллического фундамента. Несмотря на незначительную мощность и низкий генерационный потенциал осадочной толщи (709 млн т нефти) на территории республики открыто более 170 нефтяных месторождений в 18 продуктивных горизонтах (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007; Ларочкина, 2008). Нефть Татарстана, согласно биомаркерным исследованиям, представлена единым типом, а исходным органическим веществом для ее генерации

служил преимущественно морской мелководный материал (Петров, 1994; Каюкова и др., 2011; Киселева, Можегова, 2012). В качестве нефтематеринских толщ могут выступать, как предлагают (Гатиятуллин и др., 2005; Гордадзе, Тихомиров, 2007; Ананьев, 2010), доманиковые кремнисто-карбонатные отложения Татарстана. Но более вероятными в этой роли представляются осадочные толщи за пределами Татарстана. Это – среднефранская и верхнефранско-турнейская карбонатные толщи в пределах Камско-Кинельской системы палеопрогибов (Киселева, Можегова, 2012), либо более глубоко залегающие доманикоиды верхнего девона в смежных депрессиях, например, в Бузулукской впадине, Предуральском прогибе, частично в Мелекесской впадине (Галимов, Камалеева, 2015). Миграция флюидов в этом случае будет проходить из нижележащих нефтегенерирующих толщ в ловушки углеводородов на склонах ЮТС.

В теле фундамента, подстилающего осадочные толщи Татарстана, найдены геофизические аномалии в виде различных коэффициентов отражения и поглощения сейсмических волн, что может указывать на его флюидонасыщенность (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Геохимические исследования подвижного органического вещества докембрийских пород Татарстана позволили установить его генетическую связь с нефтью продуктивных горизонтов осадочных отложений (Каюкова и др., 2012, 2014; Косачев и др., 2014; Муслимов и др., 2019), состав которой изменяется под воздействием процессов, протекающих в коре выветривания фундамента, в ходе восходящей миграции (Галимов, Камалеева, 2015; Камалеева и др., 2014).

Выявление особенностей изотопно-геохимического состава нефти на месторождениях ЮТС, представляется весьма важной научно-практической задачей, решение которой позволит оконтурить вероятные зоны изменения состава и более достоверно прогнозировать свойства нефти. Для обнаружения потенциальных изменений в составе нефти была сформирована коллекция образцов, отобранных из месторождений центральной и восточной частях Татарстана, различающихся глубинным строением пород фундамента (Трофимов, 2014). Для изучения их состава использовался метод изотопной масс-спектрометрии углерода, предложенный Галимовым Э.М. для нефтегазовой геологии (Галимов, 1973). К его достоинствам, наряду с высокой чувствительностью, относится также то, что объектом изучения служит вся масса органического вещества, а не отдельных соединений или структур, входящих в данное вещество, наличие которых может быть случайным. Измерения изотопного состава углерода (ИСУ) нефти изучаемой коллекции были выполнены на масс-спектрометре VG Optima фирмы “Fisons”

в Геохимическом центре ВНИГНИ под руководством М.В. Дахновой. Результаты приведены в величинах $\delta^{13}\text{C}$ (‰) относительно стандарта PDB с погрешностью определения $\pm 0.3\%$.

Изучению состава нефти Татарстана посвящено достаточно много работ с использованием изотопного метода и дополненного биомаркерными исследованиями (Галимов, Фрик, 1985; Каюкова и др., 2009; Галимов, Камалеева, 2015, Карасева, 2019). В них приводятся положительные корреляции генетической связи как между углеводородами нефти из разных месторождений Татарстана, так и с битумоидами подстилающих их пород фундамента, которым отводится вторичная роль. Но при этом изменения состава нефти различных месторождений с точки зрения влияния на него процессов, происходящих в нижележащих породах с неодинаковым глубинным строением, не рассматривались. Актуальность выявления таких закономерностей обусловлена повышением достоверности прогноза нефтепоисковых работ в горизонтах, непосредственно контактирующих с плотными породами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение изотопно-геохимических свойств нефти осадочных отложений Татарстана проводилось на примере 42 образцов, отобранных из промышленно освоенных интервалов осадочных пород юго-восточного, западного склона и присводовой части Южно-Татарского свода (ЮТС), а также юго-восточного склона Северо-Татарского свода (СТС) (таблица). Изотопный состав углерода (ИСУ) образцов, как показали результаты анализа, обогащен легким изотопом ^{12}C , при этом значения ИСУ варьируются от -32.5% до -28.6% . Анализ полученных данных с помощью статистических методов показал следующее (рис. 1). Коэффициент вариации изучаемого массива данных составляет 2.65% при размахе вариации 3.9% (от -32.5 до -28.6%). Доля размаха вариации в среднем значении составляет 13.2%. Более 78% значений ИСУ не превышает величину стандартного среднеквадратичного отклонения (СО) σ , равного 0.9%, от среднего значения -29.9% .

Изменения ИСУ образцов нефти по разрезу изучаемых продуктивных пластов весьма незначительны. На юго-восточном склоне ЮТС нефть каменноугольных пород C_1 с глубиной слегка обогащается легкими изотопами: на Бавлинском месторождении ее состав изменяется от -28.8% (скв. 388, глубина отбора 1184–1187 м) до -30.6% (скв. 3516, глубина 1794–1801 м). Нефть девонских пород D_3 (скв. 313) и D_2 (скв. 475) этого же месторождения по величинам ИСУ различается на 0.6%. Для присводовой части ЮТС также фиксируются слабые вариации изотопного состава

Таблица 1. Характеристика промышленных интервалов осадочных пород Татарстана, из которых отобраны образцы нефти

№ п/п	Месторождение, площадь, номер скважины	Возраст	Интервал отбора, м	Литология пород
1	2	3	4	5
Западный склон ЮТС				
1	Нурлатское, 179	C ₂ yr	960–964	Известняк
2	Нурлатское, 43	D ₃ kn	1900–1907	Песчаник
Присводовая часть ЮТС				
3	Березовская, 7020	C ₁ tt	1196–1200	Карбонаты
4	Березовская, 651	C ₁ bb	1107–1113	Карбонаты
5	Березовская, 27357	C ₁ t	1116–1118	Карбонаты
6	Березовская, 21549	D ₃ dm	1769–1773	Карбонаты
7	Березовская, 21726	D ₃ kn	1780–1782	Карбонаты
8	Березовская, 5816	D ₃ psh	1832–1839	Песчаник
9	Березовская, 101	D ₂ gv	1803–1806	Песчаник
10	Абдрахмановская, 719	D ₃ psh	1581–1607	Песчаник
11	Абдрахмановская, 312	D ₃ psh	1607–1611	Песчаник
12	Абдрахмановская, 9189	D ₃ psh	1624–1665	Песчаник
13	Абдрахмановская, 8855	D ₂ gv	1816–1828	Песчаник
14	Миннибаевская, 9505	D ₃ psh	1715–1727	Песчаник
15	Миннибаевская, 9501	D ₃ psh	1741–1760	Песчаник
16	Миннибаевская, 9515	D ₃ psh	1727–1766	Песчаник
17	Миннибаевская, 3162	D ₃ psh	1779–1810	Песчаник
18	Миннибаевская, 32774	D ₂ gv	1722–1724	Песчаник
19	Миннибаевская, 20 420	D ₂ gv	1827–1828	Песчаник
20	Альметьевская, 2185	D ₃ psh	1595–1598	Песчаник
21	Альметьевская, 20 939	D ₂ gv	1716–1720	Песчаник
22	Альметьевская, 21031	D ₂ gv	1871–1874	Песчаник
23	Северо-Альметьевская, 5637	D ₃ kn+D ₃ psh	1660–1665	Песчаник
24	Северо-Альметьевская, 5625	D ₃ psh	1759–1772	Песчаник
25	Северо-Альметьевская, 32 581	D ₂ gv	1899–1900	Песчаник
26	Северо-Альметьевская, 56 259	D ₂ gv	1872–1874	Песчаник
Юго-восточный склон ЮТС				
27	Матросовское, 182	C ₁ t	1439–1444	Карбонаты
28	Матросовское, 179	D ₃ f	1635–1640	Карбонаты
29	Матросовское, 7221	D ₂ gv	2013–2017	Песчаник
30	Матросовское, 170	D ₂ gv	2171–2197	Песчаник
31	Матросовское, 186	D ₂ gv	1988–1990	Песчаник
32	Матросовское, 176	D ₂ gv	2066–2075	Песчаник
33	Матросовское, 194	D ₂ gv	2309–2315	Песчаник
34	Бавлинское, 388	C ₁ t	1312–1319	Известняк
35	Бавлинское, 3516	C ₁ kz	1794–1801	Известняк
36	Бавлинское, 462	D ₃ fm	1436–1444	Известняк
37	Бавлинское, 305	D ₃ psh	1695–1705	Песчаник
38	Бавлинское, 2697	D ₂ gv	1990–1994	Песчаник
39	Бавлинское, 313	D ₃ psh	1785–1797	Песчаник
40	Бавлинское, 475	D ₂ gv	1874–1881	Песчаник
Юго-восточный склон СТС				
41	Салаушское, 1154	D ₃ kn	1644–1647	Песчаник
42	Салаушское, 1005	D ₃ kn	1696–1698	Песчаник

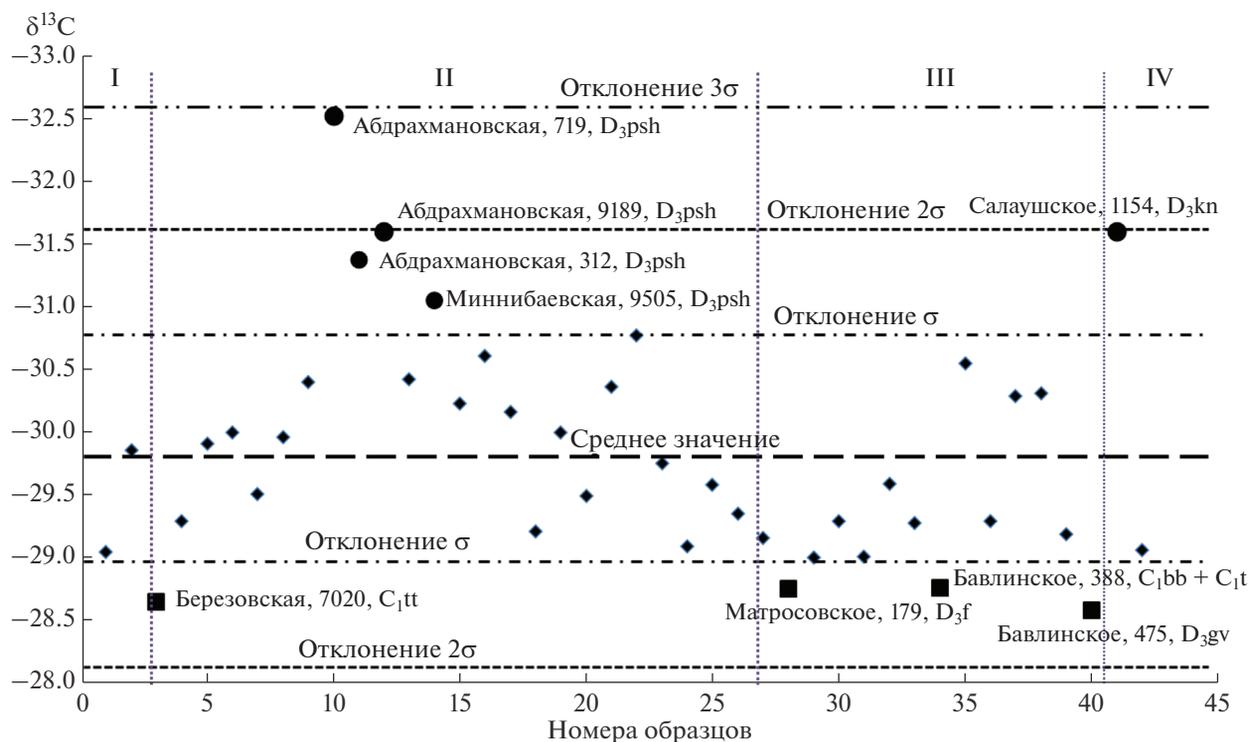


Рис. 1. Распределение нефти осадочных пород Татарстана по величинам ИСУ, где: I – западный склон ЮТС, II – присводовая часть ЮТС, III – юго-восточный склон ЮТС, IV – юго-восточный склон СТС.

ва нефти по глубине залегания (таблица, рис. 1). Так, разброс значений ИСУ для нефти каменноугольных и девонских отложений Березовской площади составляет от -28.7‰ (скв. 7020, глубина отбора 1196–1200 м) до 30.5‰ (скв. 101, глубина отбора 1803–1806 м), соответственно. В случае образцов Абдрахмановской, Миннибаевской, Альметьевской и Северо-Альметьевской площадей вариации ИСУ находятся в интервале от -29.1‰ (скв. 5625 Северо-Альметьевская, глубина отбора 1759–1772 м) до -32.5‰ (скв. 719 Абдрахмановская, глубина отбора 1581–1607 м). При сопоставлении изотопного состава нефти каменноугольных и девонских отложений прослеживается слабая тенденция повышения содержания легких изотопов в составе последней. Такая тенденция наблюдается и для других частей Татарстана. Так, на западном склоне ЮТС изотопный состав нефти Нурлатского месторождения меняется от -29.1‰ (C₂vg, скв. 179) до -29.9‰ (D₃kn, скв. 43). А вот нефть Салаушского месторождения юго-восточного склона СТС, наоборот, в пределах кыновского горизонта обогащается с глубиной тяжелым изотопом от -31.6‰ (скв. 1154, глубина отбора 1644–1647 м) до -29.1‰ (скв. 1005, глубина отбора 1696–1698 м).

Для изучаемой коллекции, в целом, прослеживаются незначительные различия (коэффициент вариации равен 2.65) значений ИСУ образцов

нефти, отобранных из промышленных интервалов осадочных пород на различных месторождениях Татарстана. Но следует отметить, что в образцах из присводовой части ЮТС преобладает нефть с относительно более легким изотопом углерода, а из пород юго-восточного склона ЮТС – наоборот, с относительно более тяжелым (табл. 1, рис. 1). Возможно, это связано с влиянием подстилающих пород, различающихся глубинным строением (Трофимов, 2014).

В то же время значения ИСУ нефти 9 скважин (21.4% коллекции) выходят за рамки стандартного отклонения, разница между крайними значениями которых составляет около 3.9‰ (рис. 1). В эту выборку попадают 6 образцов, отличающихся от среднего значения на одну величину стандартного отклонения σ (СО) и три – на две величины σ . Образцы, выходящие за пределы двойного СО (2 σ), включающего 7.1% коллекции, обогащены легким изотопом. Два из них отобраны из пашийского горизонта верхнего девона присводовой части ЮТС на Абдрахмановской площади скв. 719 и 9189 (-32.6 и -31.6‰ соответственно). Третий образец относится к кыновскому горизонту верхнего девона Салаушского месторождения юго-восточного склона СТС скв. 1154 (-31.6‰). Среди образцов, отличающихся на одно стандартное отклонение, два обогащены легким изотопом и отобраны из паший-

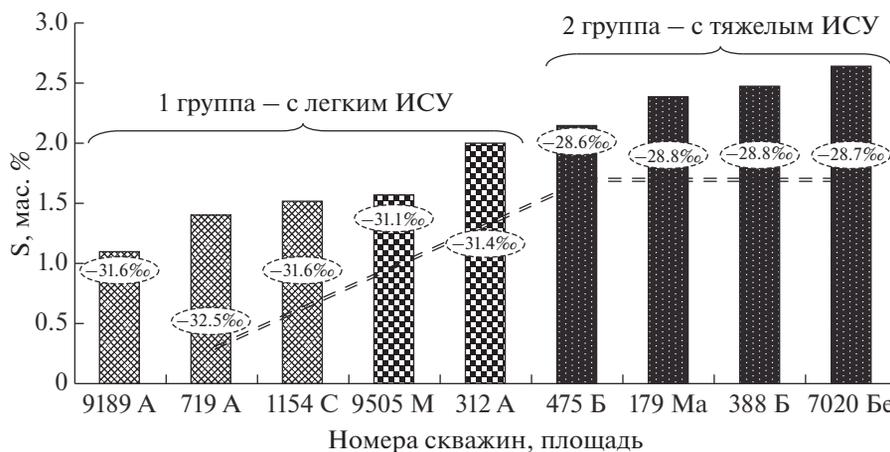


Рис. 2. Содержание серы в образцах нефти Абдрахмановской (А), Салаушской (С), Матросовской (Ма), Миннибаевской (М), Бавлинской (Б), Березовской (Бе) площадей, изотопный состав которых отличается от стандартного отклонения, где \square – с легким ИСУ на 2 σ ; \square – с легким ИСУ на σ ; \blacksquare – с тяжелым ИСУ на σ ; \sim – значение ИСУ нефти; = = – линия тренда изменения ИСУ в образцах нефти.

ского горизонта верхнедевонских отложений (D_3) скважинами 312 Абдрахмановской и 9505 Миннибаевской площадей, находящихся в присводовой части ЮТС. Четыре других обладают самым тяжелым изотопным составом углерода в представленной коллекции. Интервал ИСУ для них колеблется от -28.6‰ (живетский горизонт верхнедевонских отложений, скв. 475 Бавлинской площади) до -28.8‰ (бобриковский ярус нижнего карбона, скв. 388 Бавлинской площади). К их числу относятся также образцы нефти скв. 7020 турнейского яруса нижнекарбоневой толщи присводовой части ЮТС Березовской площади (-28.7‰) и скв. 179 франского яруса верхнего девона Матроской площади юго-восточного склона ЮТС (-28.8‰).

Выходящие за пределы стандартного отклонения 9 образцов нефти были объединены в выборку, а их изотопно-геохимические характеристики использовались для выявления особенностей их состава и свойств путем сопоставительного анализа. Сравнительное изучение образцов, выделяющихся значениями ИСУ, позволит с большей вероятностью выявить их различия. По содержанию изотопа углерода полученную выборку можно разделить на две группы. 1 группа ($\delta^{13}\text{C} < -29\text{‰}$) включает 5 образцов с относительно легким изотопным составом, а 2 группа ($\delta^{13}\text{C} > -29\text{‰}$) – 4 образца с относительно тяжелым. Все образцы 1 группы залегают в песчаных породах верхнего девона D_3 и отобраны скв. 719, 9189, 312 Абдрахмановской и скв. 9505 Миннибаевской площади из пашийского горизонта присводовой части ЮТС, кроме нефти скв. 1154 Салаушской площади, отобранной из кыновского горизонта юго-восточного склона СТС (табл.). Образцы 2 группы извлечены из промышленных интервалов

карбонатных (скв. 179 Матросовская) и песчаных (скв. 475 Бавлинская) пород, а также известковых отложений (скв. 388 Бавлинская), располагающихся на юго-восточном склоне ЮТС. Четвертый образец отобран из карбонатных пород скв. 7020 Березовского месторождения, располагающегося в присводовой части ЮТС.

По величинам плотности образцы обеих групп различаются между собой менее, чем на 6%. Значения этого показателя колеблются в интервале от 0.8601 г/см^3 (скв. 475 Бавлинская, 2 группа) до 0.8973 г/см^3 (скв. 9189 Абдрахмановская, 1 группа) (Каюкова и др., 2009). Большая часть образцов выборки относится, согласно ГОСТ 31378-2009, к нефти 3 типа, и лишь нефть скв. 9505 Миннибаевская (0.8642 г/см^3 , 1 группа выборки) и скв. 475 Бавлинской (0.8601 г/см^3 , 2 группа выборки) – ко 2 типу (Межгосударственный стандарт, 2012). Более существенен разброс образцов по количеству общей серы в их составе. Разница между крайними величинами (из разных групп) достигает двукратной величины (рис. 2). Первая группа представляет собой, согласно ГОСТ 31378-2009, сернистую нефть 2 класса, а вторая группа – высокосернистую нефть 3 класса (Межгосударственный стандарт, 2012). В целом, для всей выборки наблюдается обратная зависимость количества легких изотопов в составе нефти от содержания в ней серы (рис. 2). О способности полярных фракций утяжелять изотопный состав углерода известно (Галимов, Фрик, 1985), но данные о связи ИСУ с количеством серы в составе нефти осадочных пород Татарстана ранее не приводились.

Нефть, как известно, сложная по составу органическая жидкость, свойства которой зависят от степени влияния ее компонентов, различающихся

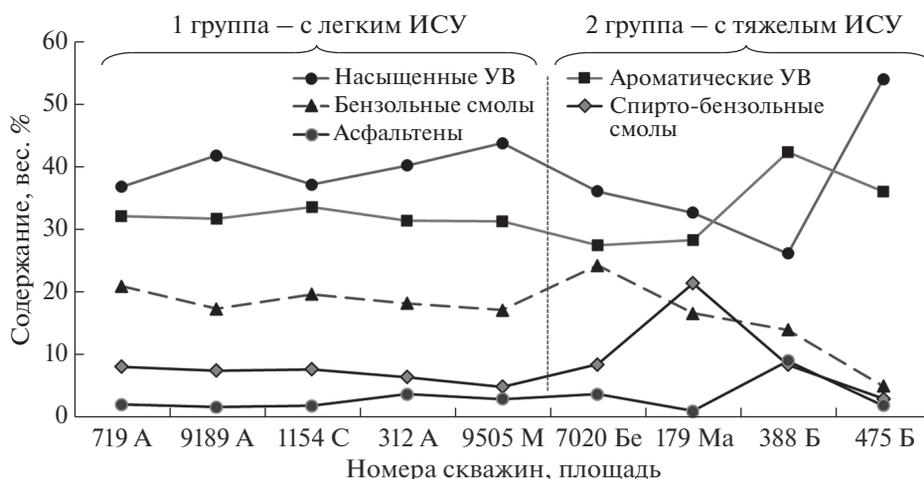


Рис. 3. Компонентный состав образцов выборки нефти, ИСУ которых превышает стандартное отклонение (обозначения аналогичны рис. 2).

ся как в качественном, так и количественном отношении. Для выявления их доли в составе нефти образцы были поделены по принципу полярности методом препаративной жидкостной хроматографии на пять основных фракций, а именно, насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, бензольные и спиртобензольные смолы, а также асфальтены (Богомолов и др., 1984). Их распределение показало, что в составе образцов второй группы количество одноименных полярных фракций больше, чем в первой (рис. 3). Такое распределение полученных фракций хорошо согласуется с количеством легких изотопов в составе образцов, так как известно, что рост полярных фракций способствует утяжелению ИСУ нефти в целом (Галимов, Фрик, 1985). Во второй группе значительным содержанием бензольных смол выделяется нефть скв. 7020 Березовского месторождения, спирто-бензольных смол – нефть скв. 179 Матросовского месторождения, а асфальтенов – нефть скв. 388 Бавлинского месторождения. Исключение составляет нефть скв. 475 Бавлинского месторождения, отличающаяся большой долей насыщенных и ароматических углеводородов – более 50 и 36%, соответственно. Сопоставление изотопного состава образцов нефти с учетом их фракций проводилось по виду их изотопно-фракционных кривых (ИФК), связывающих величины ИСУ фракций в порядке увеличения полярности от насыщенных углеводородов к асфальтенам. Полученные ИФК отчетливо подразделяются на кривые двух видов (рис. 4): сублинейного (3 кривые) и серповидного (6 кривых). Такое разделение может указывать на присутствие в рассматриваемой выборке двух типов нефти (Галимов, Фрик, 1985), генерирование которых осуществлялось, вероятно, в различных палеофациальных условиях. При этом серповидный вид кривых подразумевает в качестве исход-

ного биопродукта нефти сапропелевое ОВ в восстановительной среде, а сублинейный – гумусовое ОВ в слабо восстановительной (Галимов, Фрик, 1985; Камалева и др., 2014). Утяжеление ИСУ фракции асфальтенов, характерное для сублинейной формы ИФК трех образцов нефти скв. 719, 312 Абдрахмановской и 475 Бавлинской площадей, может быть обусловлено и смешанным типом исходного ОВ, сформировавшемся из сапропелевого вещества с включением аквагумусовой и гумусовой доли, генерирование нефти из которого происходит на стадии МК₁ (Камалева и др., 2014).

Привлечение геохимических данных показало, что биопродуктом рассматриваемых образцов нефти служило планктоногенное органическое вещество (ОВ), образовавшееся в восстановительных условиях в морском бассейне (Каюкова и др., 2009). На это указывают величины генетического углеводородного показателя пристан/фитан (Pr/Ph), значения которых не превышают единицы и располагаются в узком диапазоне от 0.59 (нефть скв. 388 Бавлинской) до 0.79 (нефть скв. 9505 Миннибаевской и скв. 312 Абдрахмановской) (Peters и др., 2005). Данные о едином наддоманиковом генотипе нефти разновозрастных отложений Татарстана (от верхнедевонских до пермских) приводятся в (Гордадзе, Тихомиров, 2005; Киселева, Мозжегова, 2012). Сапропелевый тип исходного ОВ рассматриваемых образцов подтверждают величины коэффициентов Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈ (рис. 5).

Степень катагенеза образцов выборки, согласно диаграмме Кеннона-Кессоу, неоднородна (рис. 5). Более зрелые составляют основу 1 группы с легким ИСУ, а менее зрелые – 2 группу с более тяжелым ИСУ. Высокая степень зрелости фиксируется для нефти скв. 475 Бавлинского месторождения юго-восточного склона ЮТС (2 группа),

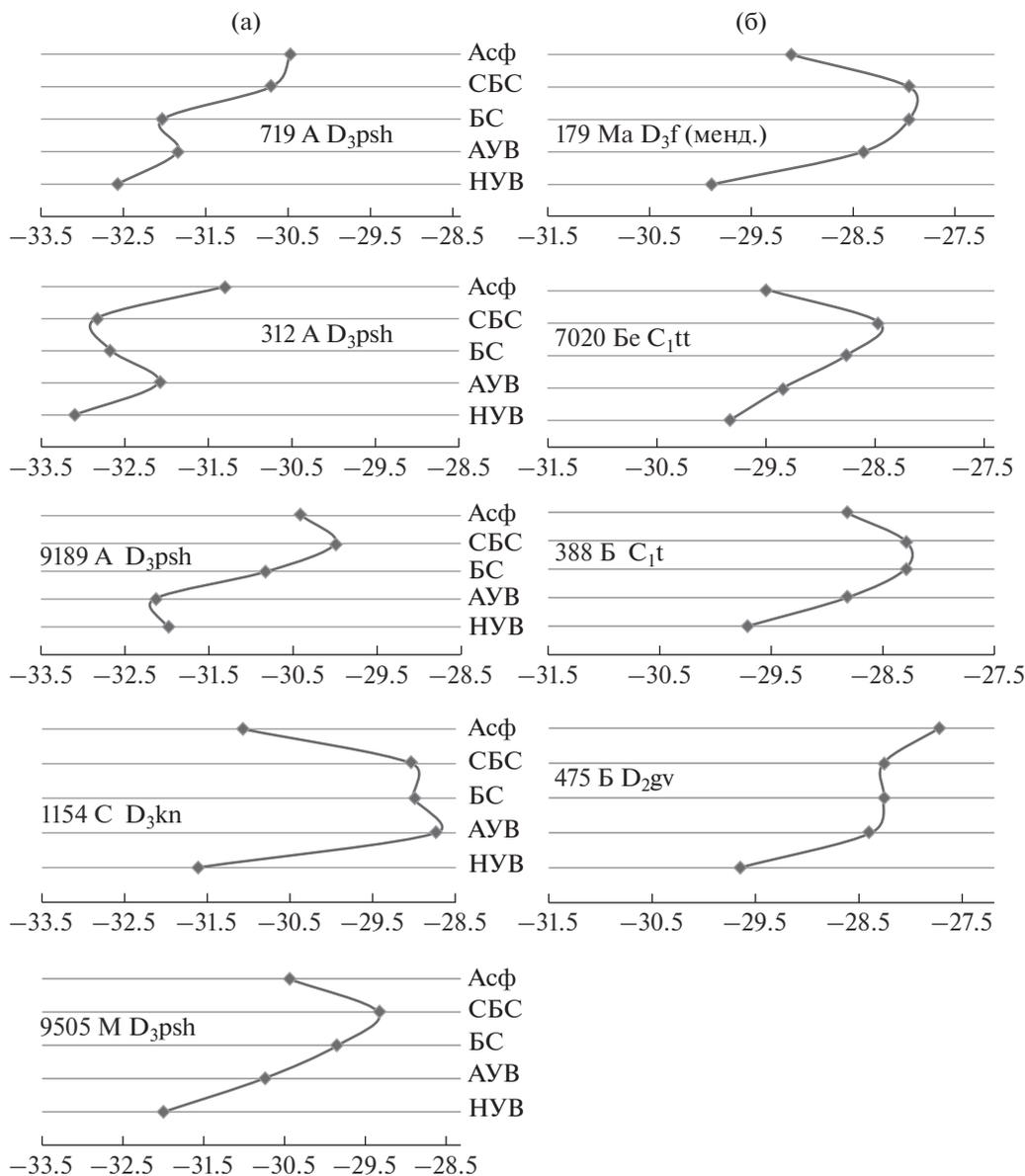


Рис. 4. ИФК образцов выборки нефти Татарстана, ИСУ которых превышает стандартное отклонение, где (а) – с относительно легким составом, (б) – с относительно тяжелым составом; фракции нефти: НУВ – насыщенные УВ, АУВ – ароматические УВ, БС – бензолные смолы, СБС – спирто-бензолные смолы, Асф – асфальтены (обозначения аналогичны рис. 2).

отличающейся более 50% содержанием углеводородной фракции. А самая низкая – для нефти скв. 1154 Салаушского месторождения юго-восточного склона СТС (1 группа).

Повышенную степень катагенеза образцов нефти первой группы по сравнению со второй отражают и величины стерановых коэффициентах “зрелости” K_1^{3p} и K_2^{3p} , представляющие собой соотношение различных форм стеранов: $K_1^{3p} = C_{29} 20S/C_{29} 20S + C_{29} 20R$ и $K_2^{3p} = C_{29} 20R\beta\beta/C_{29} 20R\beta\beta + C_{29} 20R\alpha\alpha$ (Peters, 1999) (рис. 6). Для образцов 1 группы значения этих коэффициентов соответствуют верх-

ней зоне главной фазы нефтеобразования, включая и образец 2 группы – нефть скв. 179 Матросовского месторождения. Другие образцы 2 группы – нефть скв. 475 и 388 Бавлинского месторождения по степени зрелости приближаются к началу “нефтяного” этапа, а образец скв. 7020 Березовской площади занимает промежуточное значение между ними (рис. 6).

Данные биомаркера Ts/Tm, оценивающего отношение более стабильного $C_{27}18\alpha$ триснорнеогопана (Ts) к менее стабильному $C_{27}17\alpha$ трисноргопану (Tm), подтверждают найденное распределение образцов по степени катагенетической

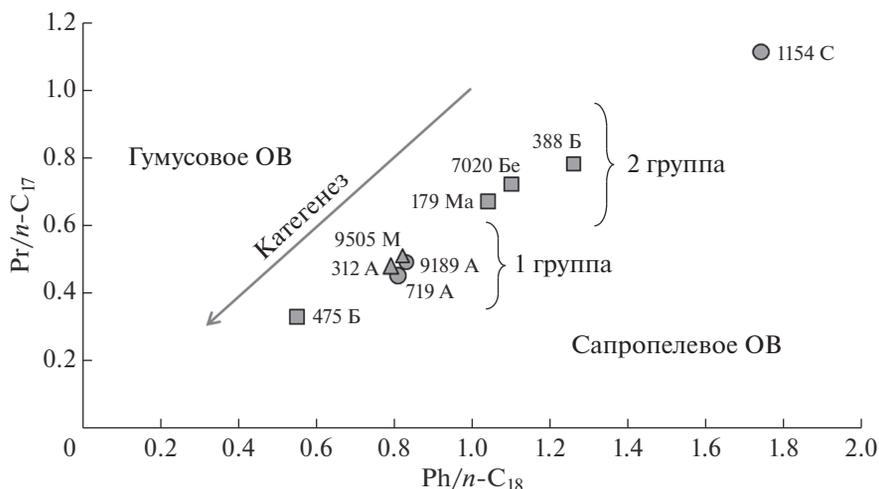


Рис. 5. Диаграмма Кеннона–Кессоу, где образцы нефти (обозначения аналогичны рис. 2). ■ – с тяжелым ИСУ, отличающимся на σ ; ▲ – с легким ИСУ, отличающимся на σ ; ● – с легким ИСУ, отличающимся на 2σ .

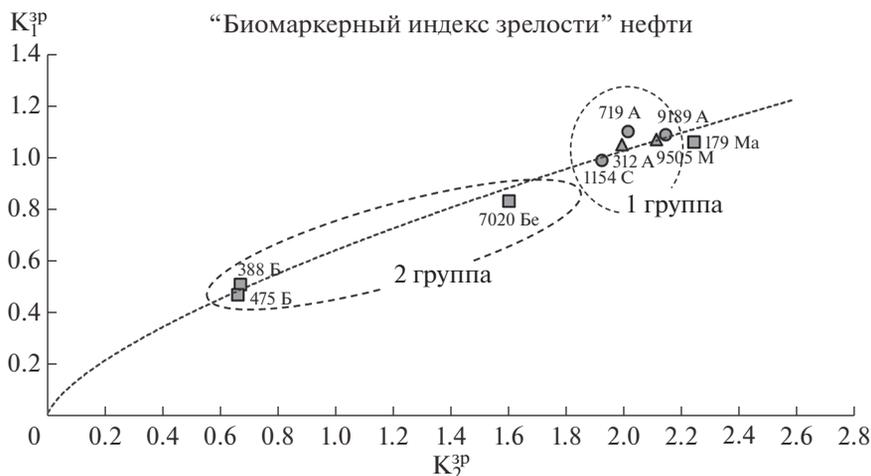


Рис. 6. “Биомаркерный индекс зрелости” образцов нефти осадочных пород Татарстана с относительно легким (1 группа) и относительно тяжелым (2 группа) ИСУ (обозначения аналогичны рис. 2).

зрелости (рис. 7). Для образцов с более легким изотопным составом значения Ts/Tm составляют от 0.30 до 0.46, а с более тяжелым – от 0.18 до 0.28. Относительно высоким значением Ts/Tm , равным 0.66, выделяется нефть скв. 475 Бавлинского месторождения, имеющая относительно тяжелый ИСУ. Величины отношений диастеранов ΣC_{29} и регулярных стеранов ΣC_{29} , отражающих фациальные условия осадконакопления, указывают на генетическую связь образцов нефти с органическим веществом преимущественно карбонатно-глинистых материнских толщ ($Dia/Reg = 0.32-0.55$).

Повышенные значения показателей Dia/Reg и Ts/Tm для нефти скв. 1154 Салаушского место-

рождения могут быть обусловлены образованием диастеранов $C_{27}20S\beta\alpha$ -диастеран (Dia) и $C_{27}18\alpha(H)$ -триснорнеогопана (Ts) в результате катализируемых глинистыми минералами скелетных преобразований регулярных стеранов $C_{29}20R\alpha\alpha\alpha$ -стерана (Reg) и менее стабильного $C_{27}17\alpha(H)$ -трисноргопана (Tm). Высокие показатели Ts/Tm для нефти скв. 475 Бавлинского месторождения, вероятно, также связаны с преобразованием трисноргопана Tm под внешними воздействиями.

Исходное органическое вещество образцов скапливалось в прибрежно-морских зонах, а в его составе присутствовала значительная доля бактериального материала (рис. 8). На это указывают невысокие количества стеранов относительно

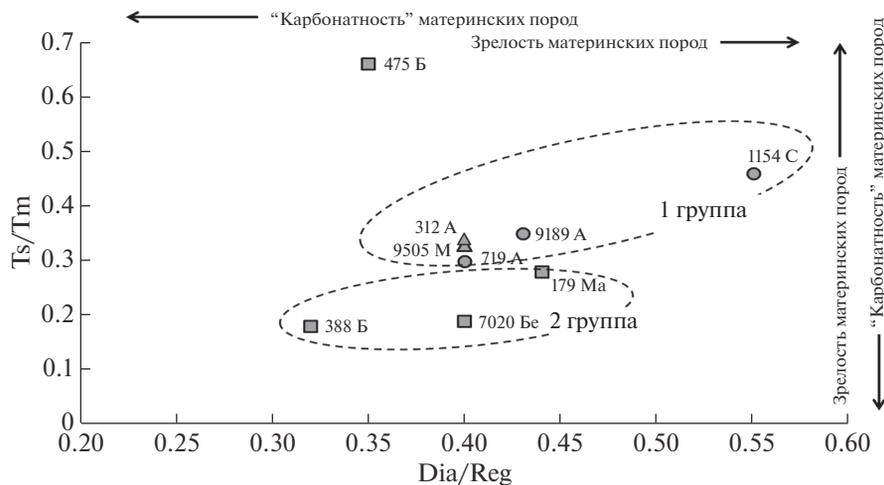


Рис. 7. Корреляция образцов нефти осадочных пород Татарстана с относительно легким (1 группа) и относительно тяжелым (2 группа) ИСУ по Dia/Reg и Ts/Tm параметрам (обозначения аналогичны рис. 2).

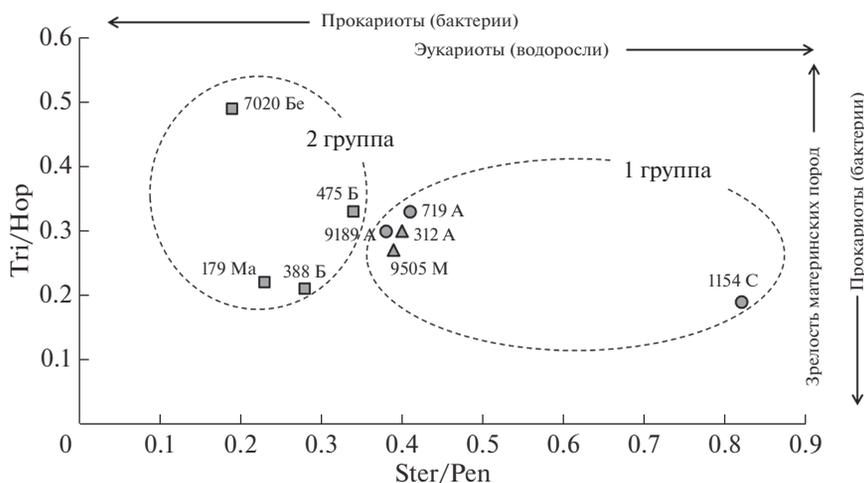


Рис. 8. Корреляция образцов нефти осадочных пород Татарстана с относительно легким (1 группа) и относительно тяжелым ИСУ (2 группа) по Tri/Nor и Ster/Pent параметрам (обозначения аналогичны рис. 2).

пентациклических тритерпанов ($Ster/Pent = 0.19–0.41$) и трициклических терпанов относительно пентациклических ($Tri/Nor = 0.3–0.49$). Исключение составляет нефть скв. 1154 Салаушского месторождения, исходное ОВ которой откладывалось в лагунных условиях ($Tri/Nor = 0.19$), а его состав представлен, в основном, материалом водорослевого типа ($Ster/Pent = 0.82$).

Следовательно, согласно величинам геохимических биомаркеров, для всех образцов выборки исходным ОВ служил сапропелевый материал с различной долей водорослевого и бактериально-го характера, а в качестве материнских пород выступали глинисто-карбонатные толщи. По степени катагенеза большая часть образцов нефти находится в начале нефтяного окна. Завышенные показатели зрелости пристан/*n*-C17 и фитан/*n*-C18

для нефти скв. 1154 Салаушского месторождения могут быть связаны с проявлениями процесса биодegradации, способствующего снижению количества алканов нормального строения в ее составе (Фурсенко, Борисова, 2006). Вариации степени зрелости нефти скв. 475 Бавлинского месторождения при использовании показателей биомаркеров различных классов углеводородов (*n*-алканы, ациклические изопреноиды, стераны и терпаны) связаны, возможно, с проявлением процессов каталитических преобразований биомаркеров под влиянием глинистых минералов, присутствующих в составе материнских толщ (Каюкова и др., 2004). Но нельзя исключать и влияние эродированной поверхности пород фундамента, непосредственно подстилающих продуктивный пласт в живетских отложениях, кото-

рый вскрыт этой скважиной. Миграция нефти через трещины пород фундамента, выступающих в роли своеобразного “неравновесного проточного реактора” (Родкин, Рундквист, 2017), может привести к выделению ее подвижной части, поступление которой в продуктивный пласт изменяет состав нефти и, соответственно, состав биомаркеров. Дополнительным стимулом этого процесса является высокое тепловое поле метаморфизованных пород юго-восточного склона ЮТС, подстилающих Бавлинское месторождение. Для районов крайнего юго-востока Татарстана, где располагается это месторождение, перепады температур по кровле фундамента доходят до 90°C (Христофорова и др., 2008). Это может способствовать подвижности нефтяных углеводородов и их превращению в термически более устойчивые формы, например, трисноргопана Tm в Ts (Косачев и др., 2015). Вероятность такого фракционирования косвенно подтверждается наличием высокой доли углеводородной фракции в составе нефти скв. 475 Бавлинской и генетической связью битумоидов пород фундамента юго-восточного склона ЮТС с вышележащей нефтью продуктивных отложений (Каюкова и др., 2004). Возможность термодиффузионного разделения нефти, включая ее изотопный состав, продемонстрировано и в ходе экспериментов на модельной установке (Гурко и др., 1987). Более тяжелый ИСУ нефти этого месторождения по сравнению с нефтью из других районов также может быть связан с термическим воздействием (Бушнева, Бурдельная, 2015). Следовательно, нельзя полностью исключать связь сублинейного вида ИФК нефти скв. 475 Бавлинской с влиянием подстилающих пород. Утяжеление ИСУ фракции асфальтенов в этом случае будет происходить за счет привнесения из кровли фундамента примеси с более тяжелым изотопным составом, вероятно, terragenной природы (Конторович и др., 1984), а показатели степени зрелости нефти скв. 475 будут меняться под действием теплового поля пород фундамента. Сублинейный вид ИФК нефти скв. 719 и 312 Абдрахмановской площади, возможно, также обусловлен дизъюнктивностью пород в пределах купольной части ЮТС, представленных в виде крутопадающих трещин (Каюкова и др., 2009). Но более отдаленное расположение продуктивного пласта этого месторождения по сравнению с Бавлинским от пород фундамента и отсутствие эндогенного температурного воздействия, вероятно, снижает такое влияние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены незначительные вариации изотопного состава углерода нефти в различных районах Татарстана (от –32.5 до –28.6‰) на примере 42 образцов, отобранных из промышленных

интервалов пород присводовой части ЮТС, его юго-восточного и западного склонов, а также юго-восточного склона СТС. Показано, что нефть с более легким ИСУ находится, в основном, в породах присводовой части ЮТС, а с более тяжелым изотопным составом – в породах юго-восточного склона ЮТС, отличающегося глубинными дизъюнктивными нарушениями. Слабая тенденция роста количества легких изотопов наблюдается в составе девонских отложений по сравнению с каменноугольными от 29.1‰ (C₂vг, скв. 179) до –29.9‰ (D₃кп, скв. 43).

В пределах стандартного среднеквадратичного отклонения от среднего значения (29.9‰) находятся 78.57% образцов. За пределы среднего значения ИСУ всей коллекции нефти выходят девять образцов (21.43%), три из которых (7.14%) – за величину двойного стандартного отклонения.

Выделенные образцы с относительно тяжелым и легким ИСУ достаточно отчетливо различаются по содержанию общей серы, которое в случае первых выше, а вторых – ниже 2%. Сопоставительный анализ группового состава показал, что меньшее количество полярных фракций характерно для образцов с относительно легким ИСУ. Малым содержанием полярных фракций и большой долей насыщенных (53%) и ароматических (36%) углеводородов выделяется нефть скв. 475 Бавлинского месторождения с тяжелым ИСУ.

По виду изотопно-фракционных кривых образцы выборки подразделяются на серповидные и сублинейные. К последним относятся образцы, как с относительно легким ИСУ (нефть скв. 719, 312 Абдрахмановской), так и с относительно тяжелым ИСУ (нефть скв. 475 Бавлинской). Исходным ОВ для всех образцов нефти, согласно данным биомаркеров, служил сапропелевый материал с различной долей водорослевого и бактериального характера, а в качестве материнских пород выступали глинисто-карбонатные толщи (Ster/Pent = 0.19–0.41; Tri/Nor = 0.30–0.49). Для нефти скв. 1154 Салаушского месторождения СТС в качестве исходного ОВ выступал, в основном, материал водорослевого типа (Ster/Pent = 0.82), который откладывался в лагунных условиях (TRI/NOR = 0.19). По степени катагенеза более зрелыми выглядят, как правило, образцы с легким ИСУ, на что указывают значения биомаркеров Pr/n-C₁₇ (0.45–0.51), Ph/n-C₁₈ (0.79–0.83), K₁^{3P} (0.99–1.10), K₂^{3P} (1.99–2.14) и Ts/Tm (0.30–0.46).

Относительно тяжелый ИСУ нефти живетского яруса Бавлинского месторождения обусловлен, вероятно, влиянием эродированных пород фундамента с повышенным тепловым полем, что способствует как утяжелению изотопного состава, так и уменьшению количества полярных фракций. Сублинейный вид изотопно-фракци-

онных кривых нефти пашийской толщи Абдрахмановского месторождения, вероятно, также связан с корой выветривания подстилающих пород, влияние которой меньше из-за слабости теплового поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ананьев В.В. (2010) Качественная оценка нефтематеринского потенциала семилукско-речицких отложений в пределах Татарстана. *Георесурсы*. **3**(35), 30-33.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия*. **55**(5), 375-382.
- Галимов Э.М. (1973) *Изотопы углерода в нефтегазовой геологии*. М.: Недра, 324 с.
- Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985) Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия*. (10), 1474-1485.
- Галимов Э.М., Камалева А.И. (2015) Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? *Геохимия*. (2), 103-122.
- Galimov E.M., Kamaleeva A.I. (2015) Source of Hydrocarbons in the Supergiant Romashkino Oilfield (Tatarstan): Recharge from the Crystalline Basement or Source Sediments? *Geochem. Int.* **53**(2). 95-113.
- Гатиятуллин Н.С., Тарасов Е.А., Ананьев В.В. (2005) Оценка перспектив нефтегазоносности палеозойских отложений Мелекесской впадины. *Разведка и охрана недр*. (2–3), 39-43.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ биомаркерам). *Геохимия*. (11), 1208-1223.
- G. N. Gordadze and V. I. Tikhomirov (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga-Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* **53**(2). 1108-1123.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия*. **47**(6), 422-43.
- Гурко Н.Н., Гольшев С.И., Прохоров В.С., Шайдуллина З.Х. (1987) Экспериментальное исследование изотопного состава природных флюидов под влиянием процессов термодиффузии. *Геохимия*. (9), 1347-1351.
- Зинатуллина И.П., Петрова Р.Д. (2019) Трещиноватость горных пород продуктивных горизонтов на юго-востоке Южно-Татарского свода. *Недра Поволжья и Прикаспия*. **100**(11), 62-69.
- Камалева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Богачева М.П., Галимов Э.М. (2014) “Аномальные” нефти Татарстана: генетические корреляции, возможное происхождение. *ДАН*. **458**(2), 201-205.
- Карасева Т.В. (2019) Роль изотопных исследований органического вещества пород, нефтей и газов в развитии геологоразведочных работ на севере Урало-Поволжья. *Геология и полезные ископаемые Западного Урала*. **2**, 142-147.
- Каюкова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романова Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов-биомаркеров в нефтях и битумах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия*. **44**(6), 440-448.
- Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. (2009) *Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана*. М.: ГЕОС, 487с.
- Каюкова Г.П., Романов Г.В., Плотникова И.Н. (2012) Геохимические аспекты исследования процесса восполнения нефтяных залежей. *Георесурсы*. **47**(5), 37-40.
- Каюкова Г.П., Косачев И.П., Плотникова И.Н., Романов Г.В. (2014) Особенности состава *n*-алканов докембрийских пород фундамента Ромашкинского месторождения. *Геология нефти и газа*. **3**, 54-63.
- Киселёва Ю.А., Можегова С.В. (2012) Генетические группы нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и их генерационные источники. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **7**(3). http://www.ngtp.ru/rub/1/36_2012.pdf
- Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И. (1984) Закономерности фракционирования изотопов углерода в седахакитах. *Геология и геофизика*. **9**, 34-42.
- Косачев И.П., Романов Г.В., Каюкова Г.П. (2014) Индикация нефтепроявлений метаморфизованных пород Южно-Татарского свода с использованием данных ИК спектроскопии. *Геология нефти и газа*. **2**, 52-61.
- Косачев И.П., Каюкова Г.П., Романов Г.В. (2015) Влияние температурных аномалий коры выветривания фундамента на состав биомаркеров девонских пород Матросовского месторождения Южно-Татарского свода. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **10**(1). http://www.ngtp.ru/rub/1/3_2015.pdf
- Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории Республики Татарстан. Казань: ООО “ПФ “Гарт”, 210 с.
- Петров Ал.А. (1994) Биометки и геохимические условия образования нефтей России *Геология нефти и газа*. **6**, 13-18.
- Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Межгосударственный стандарт. (2012) ГОСТ 31378-2009 Нефть. Общие технические условия. Издание официальное. М.: Стандартинформ., 8 с.
- Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. (2019) Восполнение нефтяных залежей в свете новой концепции нефтегазообразования. *Георесурсы*. **21**(4), 40-48.
- Муслимов Р.Х., Трофимов В.А., Плотникова И.Н., Ибатуллин Р.Р., Горюнов Е.Ю. (2019) Роль глубинной дегазации Земли и кристаллического фундамента в формировании и естественном восполнении запасов нефтяных и газовых месторождений. Казань: Изд-во “ФЭН” Академии наук РТ, 290 с.
- Неручев С.Г., Смирнов С.В. (2007) Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования их процессов генерации и месторождений нефти и газа. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **2**(13). http://www.ngtp.ru/rub/1/013_2007

- Нефтегазоносность Республики Татарстан. (2007) Геология и разработка нефтяных месторождений (Под ред. Муслимова Р.Х.). Казань: Изд-во "ФЭН" Академии наук РТ. Т. 1., 316 с.
- Плотникова И.Н., Пронин Н.В., Носова Ф.Ф. (2013) Об источнике генерации нефти пашийского горизонта Ромашкинского месторождения, статья. *Нефтяное хозяйство*. 1, 33-35.
- Родкин М.В. (2002) *Рециклинг углерода в зонах субдукции и роль процессов рециклинга в образовании месторождений УВ в преддуговых и задуговых бассейнах. Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений*. М.: ГЕОС, 221-253.
- Родкин М.В., Рундквист Д.В. (2017) Геофлюидогеодинамика. Приложение к сейсмологии, тектонике, процессам рудо- и нефтегенеза. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 282 с.
- Современные методы исследования нефтей (*Справочно-методическое пособие*). (1984) (под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянка, Л. И. Хотынцевой). Л.: Недра, 431 с.
- Трофимов В.А. (2014) *Глубинные региональные сейсмо-разведочные исследования МОГТ нефтегазоносных территорий*. М.: ГЕОС, 202 с.
- Фурсенко Е.А., Борисова Л.С. (2006) Роль процессов биodeградации в формировании состава нефтей и конденсатов из нижнемеловых отложений Западной Сибири. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 5-6, 44-52.
- Христофорова Н.Н., Христофоров А.В., Бергман М.А. (2008) Анализ геотермических карт и перспективы нефтегазоносности глубинных отложений (на примере Республики Татарстан). *Георесурсы*. 3(26), С. 10-12.
- Чахмахчев В.А. (1983) *Геохимия процесса миграции углеводородных систем*. М.: Недра, 231 с.
- Peters K.E. (1999) Biomarkers: assessment of thermal maturity. In *Encyclopedia of geochemistry* (Eds. Marshall C.P., Fairbridge R.W.). Boston, MA, Kluwer Academic Publishers. 36-39.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History*. Cambridge: University Press. 2, 1155 p.