

Б.А. Бачурин

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГЛИНИСТО-АНГИДРИТОВОЙ ТОЛЩИ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОЛЕЙ

На основе исследования керна скважины № 1119 Изверского участка рассмотрены особенности состава битумоидов сульфатно-карбонатно-глинистой и глинисто-ангидритовой толщ подсолевой части разреза Верхнекамского месторождения.

Ключевые слова: Верхнекамское месторождение солей, подсолевые отложения, битумоиды, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектроскопия, геохимические маркеры.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2021.18

Исследование состава РОВ нижнепермской галогенной формации Соликамской депрессии Предуральского краевого прогиба, с которой связано уникальное Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей (ВКМКС), дает дополнительную информацию об условиях осадконакопления и особенностях постседиментационных преобразований данных отложений.

Проведенные в последние годы исследования [1, 2, 5, 6] касались в основном продуктивного интервала разреза, к которому приурочены основные сильвинитовые и карналлитовые пласты. В меньшей степени исследована подстилающая соленосная толща (ПдКС), особенно ее глинистые прослои (маркирующая глина - МГ).

Основными выявленными особенностями битумоидов галогенных отложений (сильвинит, карналлит, галит) являются [1, 2]:

- низкое содержание ХБА, колеблющееся в пределах 6,9-94,5 мг/кг, достигая максимальных концентраций (244,5-442,4 мг/кг) в нижней части разреза (ПдКС);

- гексановая фракция (ГФ) хлороформенных битумоидов (ХБА) отличается значительной невыдержанностью состава и геохимических характеристик по разрезу, даже в пределах литологически близких пачек;

- в составе ХБА большинства проб преобладают гетеросоединения, основная часть которых относится к категории кислородсодержащих

структур (до 76-95% ГФ ХБА) преимущественно алифатического строения;

- содержание УВ (1,4-88,5% ГФ), подавляющее большинство которых имеет алифатическую структуру, достигает максимальных значений в отдельных прослоях МГ подстилающей каменной соли;

- в составе алифатических УВ (0,8-66,3%) доминируют н-алканы, представленные гомологическими рядами разной протяженности (от C_{12} до C_{44}), причем при достаточно хаотичном их молекулярно-массовом распределении фиксируются три максимума C_{16} - C_{18} , C_{20} - C_{22} , C_{24} - C_{28} , указывающие на генетическую разнородность исходного биогенного материала.

Полученные данные свидетельствуют, что органика соленосных отложений преимущественно сапропелевая, сингенетичная вмещающим породам, и сохранила по всему разрезу генетические метки исходного морского биогенного материала при подчиненном содержании растительного материала суши. Наиболее высокий вклад гумусовой органики характерен для глинистых прослоев МГ ПдКС.

Вместе с тем, наряду с хемофоссилиями, сохранившимися в той или иной мере черты строения и состав исходных биомолекул, во многих образцах в составе ХБА идентифицированы соединения, образующиеся в более жестких термобарических условиях, соответствующих высокой стадии преобразования РОВ [4]. Одной из наиболее вероятных причин данного явления может быть воздействие на сингенетичное ОВ соляных пород флюидных потоков из нижележащей части разреза, являвшихся носителями геохимически активных веществ с высоким энергетическим потенциалом.

С целью уточнения особенностей состава битумоидов ХБА нижней части эвапоритовой формации проведено исследование керна скважины № 1119 Изверского участка, расположенной в восточной части Соликамской впадины. Исследованы 4 пробы керна, отобранные из нижней части подстилающей соляную залежь сульфатно-карбонатно-глинистой толщи и расположенной ниже глинисто-ангидритовой толщи [10]:

- проба Гл3-3 - верхний глинистый слой нижней переходной пачки (глубина отбора 434 м), мергель, содержание ХБА - 73-718 мг/кг;

- проба Гл3-2 - средний глинистый слой нижней переходной пачки (глубина отбора 454,7 м), мергель, содержание ХБА - 258-501 мг/кг;

- проба Гл3-1 - нижний глинистый слой нижней переходной пачки (глубина отбора 484,3 м), мергель, содержание ХБА - 144-288 мг/кг;

- проба ГАТ - глинисто-ангидритовая толща (глубина отбора 536 м), мергель, содержание ХБА - 310-692 мг/кг.

Объектом исследований являлись битумоиды, извлекаемые методом «холодной» экстракции хлороформом (ХБА). Несмотря на то, что все пробы представлены мергелями, содержащийся в нем рассеянный углефицированный детрит определяет, по всей вероятности, широкую дисперсию содержания в них битумоидов.

Исследование состава битумоидов проводилось с использованием ИК-Фурье спектрофотометра PerkinElmer FT-IR/FIR Frontier и хромато-масс-спектрометрической системы Agilent Technologies 6890N MSD 5975, позволяющих получить информацию о составе и структуре аналитов на элементарно-молекулярном уровне. Идентификация состава гексанового экстракта ХБА осуществлялась по полным масс-спектрам (TIC) с использованием библиотеки масс-спектров NIST-98.

Полученные данные свидетельствуют, что все исследованные пробы ХБА имеют близкий состав.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1) основой битумоида являются длинные углеводородные цепочки, о чем свидетельствует интенсивная полоса поглощения метиленовых групп (1463 см^{-1}), сопряженная с гораздо менее интенсивной полосой поглощения концевых метильных групп (1377 см^{-1}). В длинноволновой области имеется полоса поглощения маятниковых колебаний метиленовых групп при 722 см^{-1} . Здесь же проявляются максимумы (814 и 745 см^{-1}) внеплоскостных деформацион-

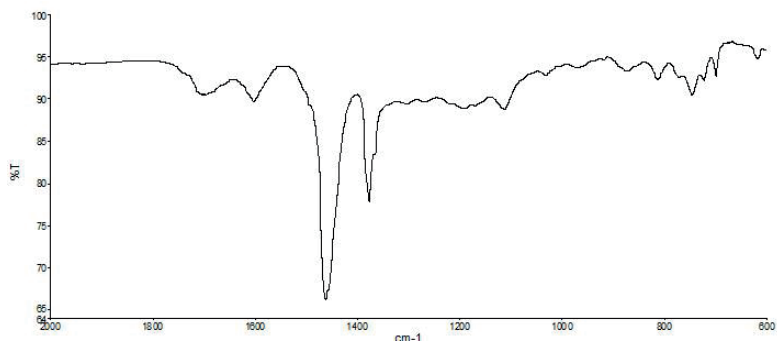


Рис. 1. Характерный ИК-спектр ХБА глинисто-ангидритовой толщи

ных колебаний ароматических структур с различным типом замещения.

Широкая полоса поглощения низкой интенсивности при $1750\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 1685 см^{-1} и 1603 см^{-1} может объединять полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ полиенов, аренов, гетероциклов и карбонильных соединений. Проявление карбонильной группы (1720 см^{-1}) выражено слабо, что свидетельствует

о низкой степени окисленности битумоидов. Это подтверждается слабой интенсивностью сложноэфирной полосы с максимумом при 1110 см⁻¹, отражающей присутствие простых циклических эфиров.

По данным ХМС основной битумоидов являются углеводороды (84,63-93,53 %), представленных преимущественно алифатическими структурами (78,49-87,39%): н-алканами (23,89-37,54%), изо-алканами (13,66-18,55%), изопрენанами (30,45-40,94%). Снижение содержания данных соединений в пробе Гл3-3 носит, по всей видимости, «мнимый» характер, обусловленный значительной долей неидентифицированных соединений (табл.).

В составе алифатических УВ доминируют н-алканы и изопреноиды. Преобладание в большинстве проб изопреноидных структур над н-алканами (табл., рис. 2) обусловлено, по всей видимости, поступлением в бассейн седиментации терригенного материала, обогащенного гумусовой органикой.

Таблица

Углеводородный состав ГФ ХБА (по данным ХМС)

Соединения	ГАТ	Гл3-1	Гл3-2	Гл3-3	ПДКС (МГ)
S УВ	91,86	93,53	84,63	67,67*	77,12-83,95
алифатические УВ	87,39	86,54	78,49	48,59	68,69-78,14
в т.ч. н-алканы	31,67	37,54	23,89	13,36	23,65-66,26
изо-алканы	16,07	18,55	13,66	-	4,87-14,33
изопрены, изопреноиды	39,65	30,45	40,94	35,23	4,43-28,67
нафтовые УВ	3,60	-	-	19,08	0,51-5,43
ароматические УВ	0,87	6,99	6,14	-	0-3,23
S гетеросоединений	2,42	2,04	5,63	-	12,05-21,05
в т.ч. O-содержащие:	-	-	-	-	2,64-11,72
Hal-содержащие	1,16	-	2,03	-	1,16-6,28
S-содержащие	1,26	2,04	3,60	-	0-3,22
N-содержащие	-	-	-	-	0-1,65
соединения с P<40%	5,72	4,42	9,72	32,31*	
ряд н-алканов	C ₁₃ -C ₂₅	C ₁₃ -C ₂₅	C ₁₃ -C ₂₃	C ₁₃ -C ₂₁	C ₁₃ -C ₂₁
максимум	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₅	C ₁₇	C ₂₈ -C ₂₆ [?]
SC≤20/SC³21	5,28	4,11	8,83	11,25	1,71-3,53
нч/ч	0,66	0,79	1,32	1,66	0,53-1,62
пристан/фитан	0,28	0,42	0,58	0,66	0,41-2,82
пристан/н-C ₁₇	1,77	1,16	2,72	2,95	0,89-2,12
фитан/н-C ₁₈	4,23	2,93	7,95	11,96	7,64-26,73
<u>пристан+фитан</u>	3,24	2,02	4,46	5,38	0,95-5,09
<u>н-C₁₇+н-C₁₈</u>					
<u>S изопреноидов</u>	1,25	0,81	1,71	2,64	0,69-1,74
S н-алканов					

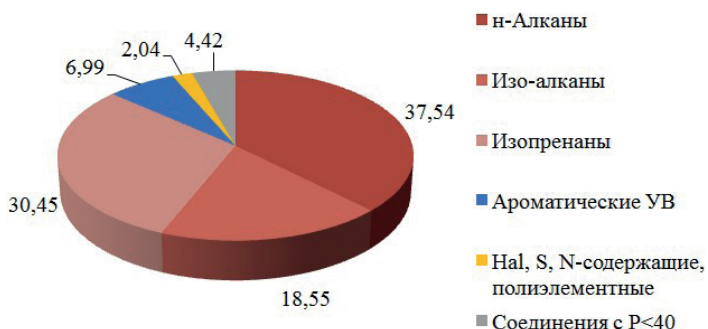


Рис. 2. Характерный состав ГФ ХБА исследованных проб (по данным ХМС)

* - *пониженное относительное содержание углеводородов обусловлено значительной долей неидентифицированных структур.*

Нафтеновые углеводороды, зафиксированные в отдельных образцах (3,60-19,08%), представлены конденсированными полициклическими структурами. Среди ароматических углеводородов, имеющих более широкое распространение (0,87-6,99%), обнаружены карбо- и гетероциклические структуры (метил- и диметилнафталины, этилнафталины, децилбензол, тетрадецилбензол, гексадецилбензол и т.д.). Данные соединения не характерны для биоматериалов и их образование связано с

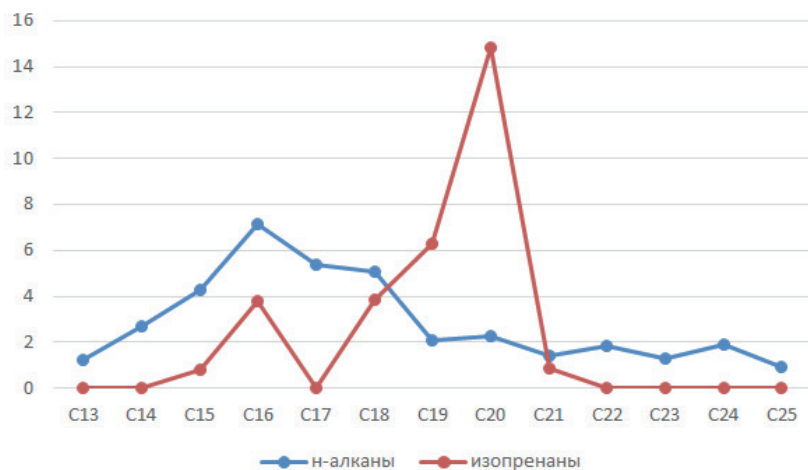


Рис. 3. Характер распределения алканов ГФ ХБА глинисто-ангидритовой толщи

термокаталитической последовательной конденсацией простых соединений углерода [4].

Н-алканы представлены гомологическим рядом $C_{13}-C_{25}$ (рис. 3). Молекулярно-массовое распределение н-алканов достаточно равномерное (практически на всех кривых распределения н-алканов фиксируется один максимум $C_{15}-C_{17}$), что указывает на генетическую однородность исходного биогенного материала.

В ряду н-алканов преобладают короткоцепочечные гомологи ($\Sigma C \leq 20 / \Sigma C \geq 21 - 4,11-11,25$), причем в нижней части изученного разреза (ГАТ, ГлЗ-1) преобладают нечетные гомологи (нч/ч - 0,66-0,79), а выше по разрезу - четные (нч/ч - 1,32-1,66), что отражает, по всей видимости, повышение роли морского планктона в формировании РОВ. Основным источником коротких четных н-алканов является липидная составляющая РОВ преимущественно морского генезиса, преобразование которого реализуется в восстановительной обстановке эвапоритовых фаций [3, 7].

Коэффициент термической зрелости ($Pr+Ph/n-C_{17}+n-C_{18}$) и индексы созревания ($Pr/n-C_{17}$, $Ph/n-C_{18}$) достаточно высоки, что указывает на слабую преобразованность РОВ.

Основным отличием состава исследованных битумоидов от проб соленосной толщи является полное отсутствие кислород- и азотсодержащих соединений, образование которых связывается с преобразованием липидного материала [3].

Из других гетеросоединений отметим присутствие галогенсодержащих соединений (моноклор-, монобром- и монойод-замещенные н-алканы) и молекулярной серы (1,26-3,60%). Появление последней связано, по всей вероятности, с постседиментационными процессами с участием сульфатредуцирующих бактерий.

Таким образом, выявленные особенности битумоидов сульфатно-карбонатно-глинистой и глинисто-ангидритовой толщ свидетельствуют о значительном их отличии от органики соленосных отложений.

Исследования выполнены в рамках госзадания № 0422-2018-007.

Библиографический список

1. Бачурин Б.А., Хохрякова Е.С., Одинцова Т.А. Органическое вещество галогенных формаций как индикатор постседиментационных преобразований // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: мат-лы 8-го Всероссийского литологического совещания. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2015. – Т.1. – С.210-213
2. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А., Хохрякова Е.С. Углеводородные маркеры органического вещества солей Верхнекамского месторождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н.Чирвинского: сборник научных статей. ПГНИУ. – Пермь, 2016. – Вып.19. – С. 315-323.

3. Ильинская В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. – М.: Недра, 1985. – 160 с.
4. Мартихаева Д.Х., Макрыгина В.А., Воронцов А.Е., Развозжаева Э.А. Углеродистое вещество в метаморфических и гидротермальных породах. –Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал «Гео», 2001. – 127 с
5. Одицова Т.А., Бачурин Б.А. Геохимические особенности органического вещества в зонах замещения калийных солей Верхнекамского месторождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н.Чирвинского: сборник научных статей. ПГНИУ. – Пермь, 2013. – Вып.16. – С. 311-319.
6. Одицова Т.А., Бачурин Б.А. Особенности органического вещества солей зон нефтегазоаккумуляции // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н.Чирвинского: сборник научных статей. ПГНИУ. – Пермь, 2018. – Вып. 21. – С. 443-450.
7. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
8. Родионова К.Ф., Максимов С.П., Шляхов А.Ф. и др. Изопреноидные углеводороды в органическом веществе осадочных пород // Геология нефти и газа. – 1971. – № 8. – С. 35-40.
9. Сафонова Г.И. Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделений. – М.: Недра, 1980. – 260 с.
10. Федоров Т.В., Чайковский И.И. Литологические и минералогические особенности соляной и глинисто-ангидритовой толщ восточной части Соликамской впадины // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сборник научных статей. ПГНИУ. –Пермь, 2020. – Вып. 23. – С. 146-154.

SPECIFIC FEATURES OF ORGANIC MATTER OF CLAY-
ANHYDRITE THICKNESS OF THE VERKHNEKAMSKY SALT
DEPOSIT

Bachurin B.A.

bba@mi-perm.ru

On the basis of the study of the core of the well No. 1119 of the Izversky area, the peculiarities of the composition of bitumoids of sulfate-carbonate-clay and clay-anhydrite strata of the subsalt part of the section of the Verkhne-Kama field are considered. Tab. 1, ill. 3, bibl. ten.

Keywords: Verkhnekamsk salt deposit, subsalt deposits, bitumoids, IR spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, geochemical markers