

Б.А. Бачурин

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА КЕРОГЕНА СОЛЕЙ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На основе исследования керн скважины № 2205 Белопашнинского участка впервые получены данные о составе керогена (дебитуминизированного нерастворимого остатка) солей Верхнекамского месторождения. По данным инфракрасной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии установлены геохимические маркеры, характерные для данного типа органического вещества.

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

DOI: 10.17072/chirvinsky.2022.11

Рассеянное органическое вещество (РОВ) галогенных формаций рассматривается большинством исследователей как геохимический индикатор, позволяющий получить дополнительную информацию об особенностях формирования и постседиментационных преобразований данных отложений [1, 3]. Основным объектом исследований обычно являлся выделенный из пород хлороформенный битумоид (ХБА). Проведенными в последние годы исследованиями на различных участках Верхнекамского месторождения (ВКМС) получена геохимическая информация об особенностях состава битумоидов солей [1, 4, 5] и их нерастворимого в воде остатка (Н.О.) [7], показавшая, что в их составе доминируют сингенетичные соединения РОВ преимущественно морского генезиса, преобразование которого происходило в восстановительной обстановке эвапоритовых фаций. На отдельных участках выявлено воздействие на сингенетичное РОВ флюидных потоков из нижележащей части разреза, в т.ч. подсолевых залежей углеводородов [4, 5].

Вместе с тем, битумоиды являются лишь частью РОВ, представляющие в основном его мобильные соединения. Вторая часть РОВ состоит из компонентов, не растворяющихся в органических растворителях (НОВ) в связи с вхождением в минеральную матрицу пород. Эта часть РОВ названа «дебитуминизированным ОВ» – керогеном. По своей массе она является основной частью РОВ, содержащей соединения, образующиеся в катагенезе под действием температуры и давления в

присутствии природных катализаторов, и служащих одним из важнейших носителей информации о генетической природе, степени зрелости и генерационном потенциале РОВ [2, 6]. Сведения об геохимических особенностях керогена солей в настоящее время в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют.

С целью изучения особенностей состава керогена соленосных отложений проведено исследование двух проб керна скважины № 2205 Белопащинского участка, представленных каменной солью (пласт Е) и красным сильвинитом (КрП).

В соответствии с «Руководством...» [6], навеску дебитуминизированного нерастворимого остатка (Н.О.) соляной породы, растертую в агатовой ступке, кипятили с концентрированной соляной кислотой, затем обрабатывали плавиковой кислотой и повторно соляной кислотой. Солянокислые фильтраты испытывались раствором аммиака для контроля полноты разложения силикатов. Остатки, получаемые после каждой кислотной обработки, отмучивались и отмывались до нейтральной реакции. На заключительном этапе остатки промывались горячей водой до исчезновения реакции на хлор-ион, термостатировались и доводились до воздушно-сухого состояния. После всех проведенных процедур, полученный остаток представлял собой рыхлую массу керогена черного цвета. Полнота извлечения керогена из дебитуминизированного НОВ оценивалась по его зольности. Анализ, проведенный по ГОСТ 11022-95, показал, что зольность выделенного керогена составляет 0,27-0,40%, что позволяет считать полноту его извлечения достаточной [6].

Результаты проведенных исследований показали, что содержание керогена в исследованных пробах составило 649,86-956,08 мг/кг породы при концентрации битумоидов ХБА в солях 14,84-19,17 мг/кг.

Для изучения состава керогена произведена его «холодная» экстракция хлороформом, позволяющая извлечь его мобильные соединения. Данная фракция (ХБА_к) и являлась объектом изучения 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 элементно-молекулярном уровне. Идентификация состава гексанового экстракта ХБА_к осуществлялась по полным масс-спектрам (ТIC) с использованием библиотеки масс-спектров NIST-98.

Полученные данные свидетельствуют, что исследованные пробы ХБА_к имеют близкий состав. Ниже приводится сравнительная характеристика состава битумоидов солей ХБА_п и керогена ХБА_к.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1) характерной особенностью битумоидов солей ХБА_п и керогена ХБА_к является доминирование п.п. метильной и метиленовых групп (1380 и 1470 см⁻¹) над интенсивностью проявления карбонильной группы (1720 см⁻¹). Вместе с тем, слабая интенсивность проявления метиленовой группы свидетельствует о преобладании в составе керогена разветвленных алифатических углеводородных структур над неразветвленными.

Кроме того, в спектре керогена отчетливо выражены поглощения в области «эфирной полосы» (1030-1260 см⁻¹), в которой проявляются гетеросоединения. Судя по наличию п.п. 1030 см⁻¹, 1060 см⁻¹, 1080 см⁻¹, 1100 см⁻¹, 1170 см⁻¹ и 1250 см⁻¹ в ХБА_к присутствуют сложноэфирные структуры, в том числе ароматического характера (п.п. С=C в области 1600 см⁻¹). Не исключено проявление в этой области сернистых соединений (п.п. 1020-1080 см⁻¹) типа тиокетонов, тиоэфиров, сульфоновых кислот.

Широкая полоса поглощения низкой интенсивности при 1750-1550 см⁻¹ может объединять проявление валентных колебаний связей С=C, С=N и С=O полиенов, аренов, гетероциклов и карбонильных соединений. Проявление карбонильной группы (1720 см⁻¹) выражено слабо, что свидетельствует о низкой степени окисленности битумоидов.

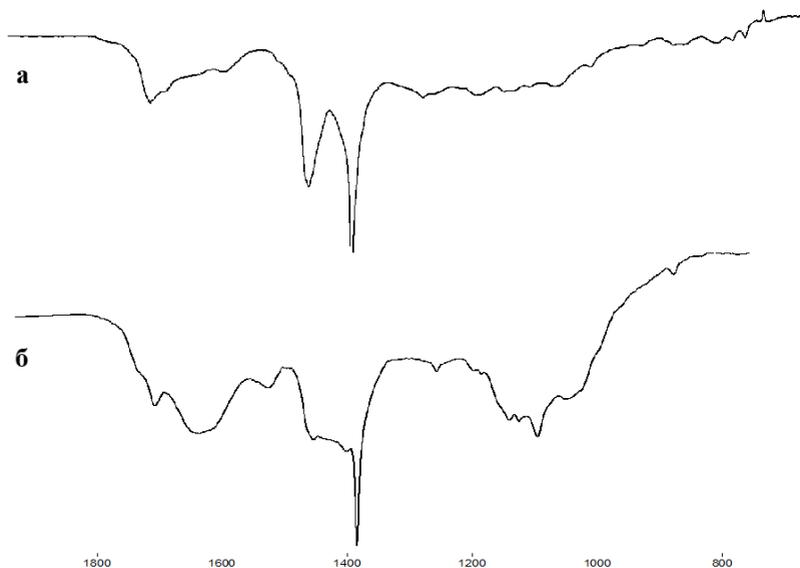


Рис. 1. ИК-спектры ХБА_п сильвинита (а) и ХБА_к керогена (б)

В целом, кероген характеризуется присутствием в составе широкого спектра гетеросоединений. Последнее подтверждается данными хромато-масс-спектрометрии (табл., рис. 2)

По составу гексановые фракции ХБА_к, выделенные из каменной соли и сильвинита красного, достаточно близки (табл.).

Таблица

Углеводородный состав ГФ ХБА (%)

Соединения	галит		сильвинит	
	ХБА _п	ХБА _к	ХБА _п	ХБА _к
ΣУВ	54,66	20,62	72,29	17,90
алифатические УВ	53,56	18,23	71,25	17,62
в т.ч. n-алканы	41,78	14,12	44,33	10,35
изо-алканы	4,63	0,86	7,30	0,69
изопренаны	3,93	3,10	15,69	6,23
алкены	3,22	1,74	3,93	0,35
нафтовые УВ	1,10	0,80	0,27	0,28
ароматические УВ	-	-	0,77	-
Σ гетеросоединений	45,34	79,38	27,57	82,10
в т.ч. O-содержащие:	36,56	53,05	20,91	62,76
NaI-содержащие	5,46	1,35	4,96	3,50
S-содержащие	-	18,38	0,37	8,80
полиэлементные	3,32	6,60	1,33	7,04
ряд n-алканов	C ₁₁ -C ₂₅ ² , C ₂₇ -C ₃₀ ² , C ₃₄ ² , C ₃₅ ² , C ₄₃ ² , C ₄₄	C ₁₆ -C ₂₃ ² , C ₂₆ ² , C ₂₇ ² , C ₂₉ -C ₃₁ ² , C ₃₄	C ₁₂ ² , C ₁₄ -C ₂₆ ² , C ₂₈ ² , C ₃₀ ² , C ₃₆	C ₁₃ ² , C ₁₆ -C ₁₉ ² , C ₂₁ ² , C ₂₂ ² , C ₂₄ ² , C ₂₆ ² , C ₂₈ ² , C ₃₄
максимум	C ₁₈ ² , C ₂₀	C ₁₆ ² , C ₂₁	C ₁₈ ² , C ₁₇	C ₁₈ ² , C ₁₇
ΣC _{≤20} /ΣC _{≥21}	1,18	1,15	1,08	2,14
нч/ч	0,70	0,70	0,62	0,63
пристан/фитан	1,10		1,42	0,49
пристан/n-C ₁₇	0,47		1,26	0,83
фитан/n-C ₁₈	0,32	2,02	0,46	1,70
<u>пристан+фитан</u> n-C ₁₇ +n-C ₁₈	0,38		0,73	1,27
Σ изопренанов Σ n-алканов	0,09	0,22	0,35	0,60

Содержание углеводородов (УВ) в керогене колеблется в пределах 17,90-20,62%, что значительно ниже, чем в ХБА солей (табл., рис. 2). Как в солях, так и в керогене, они представлены алифатическими структурами во главе с n-алканами, имеющими близкие геохимические характеристики во всех пробах. В составе керогена зафиксировано присутствие C_{13} , C_{16} - C_{24} , C_{26} - C_{31} , C_{34} (максимум C_{16} - C_{18} , C_{21}) с преобладанием короткоцепочечных четных гомологов ($\Sigma C \leq 20 / \Sigma C \geq 21 = 1,15-2,14$; нч/ч = 0,63-0,70). Аналогичными характеристиками обладают ХБА солей, хотя в ряде случаев отмечается присутствие в них и более высокомолекулярных структур (C_{43} , C_{44}).

Изопренаны в ХБА_к представлены достаточно скудно ($i-C_{18}$, $i-C_{19}$, $i-C_{20}$) и их содержание, как и в ХБА_п, уступает n-алканам (Σ изопренанов/ Σ n-алканов <1).

Содержание в ХБА_к изо-алканов и олефинов незначительное (1,04-2,60%) и уступает концентрации данных структур в битумоидах солей (7,85-11,23%). Не исключено, что генерация данных соединений связана с постседиментационным преобразованием нормальных алканов.

Циклические УВ в керогене представлены только нафтеновыми структурами (цебран, 1,2-диэтилциклогексадекан, циклотриаконтан) с крайне малым содержанием (0,28-0,80%).

Преобладающими в ХБА керогена являются гетеросоединения (79,38-82,10%) во главе с O-содержащими, большая часть которых представлена кислотами (46,56-61,67%) в свободной и сложноэфирной формах. В свободной форме находятся преимущественно жирные кислоты состава C_{12} - C_{16} , C_{18} , $C_{18}^{\Delta 9}$; в сложноэфирной форме – короткие алифатические кислоты (муравьиная, уксусная, ацетоуксусная, пропионовая, щавелевая) и фталевая кислота. Содержание окисей, спиртов, простых эфиров и оксосоединений значительно меньше (0,07-6,42%), среди них отметим длинноцепочечные спирты (C_{26} , C_{30}) и бензальдегидную структуру как метки растительного материала. Отметим, что присутствие растительных спиртов и эфиров (гексакозанол, октакозанол, триаконтанол и др.) зафиксировано и в ХБА солей.

Специфическими формами гетеросоединений керогена являются серасодержащие структуры (8,80-18,38%), практически отсутствующие в битумоидах солей. К ним относятся молекулярная сера в циклической форме (S_6 , S_8), алкилсульфиды и тиолы. Кроме того, сера в восстановленной и окисленной формах входит в состав различных полиэлементных соединений (N+S, S+O, N+S+O, F+S). Присутствие серасодержащих соединений в составе керогена отражает, по всей вероятности,

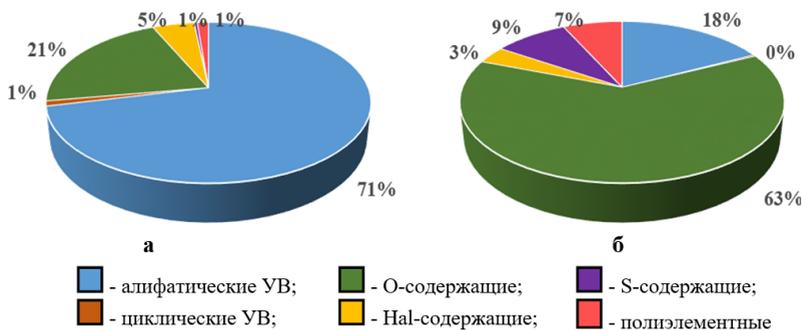


Рис. 2. Состав гексановой фракции ХБА: а - солей, б – керогена

процессы сульфатредукции, происходящие на стадии накопления солей и ранних стадиях их литификации, что привело к их связыванию в минеральной матрице пород.

Среди других гетеросоединений отметим полиэлементные структуры (6,60-7,04%), содержащие в разных комбинациях атомы N, O, Hal, S, P. Отдельно выделим F-, F+S-, F+S+Cl-содержащие соединения, особенностью состава которых является высокая насыщенность фтором. Насыщенные фтором молекулы имеются и среди карбоксильных производных, например, эфиры пентафторпропионовой, гептафторбутановой и других кислот. Одним из вероятных механизмов формирования в солях фторированных структур предложено рассматривать поступление в сформировавшиеся галогенные формации геохимически активных соединений с высоким энергетическим потенциалом, реагирующих с соляной органикой [4]. Однако, присутствие данных структур в керогене позволяет предполагать их формирование на стадии диагенеза соляных отложений за счет реагирования фторсодержащих вод с органикой откладываемых осадков.

Таким образом, полученный материал свидетельствует, что многие выявленные ранее особенности состава битумоидов солей являются не следствием вторичных постседиментационных процессов, а заложены на стадии диагенеза галогенных формаций и определяются спецификой происходящих в этот период процессов в системе «вода – осадки».

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от 29 декабря 2020 г.

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. *Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И.* Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005. – 254 с.
3. *Данилова В.П., Матухин Р.Г., Соколов П.Н.* Геохимия битумоидов девонских соленосных отложений Сибирской платформы // Условия образования месторождений калийных солей: Сб. науч. тр. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – С. 65-77.
4. *Одинцова 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.
5. *Одинцова 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.
6. *Руководство по анализу битумоидов и рассеянного органического вещества горных пород / Под ред. В.А. Успенского, К.Ф. Родионовой, Горской А.И., Шишковой А.П.* – Ленинград: Недра, 1966. – 286 с.
7. *Хохрякова Е.С., Бачурин Б.А.* Особенности состава битумоидов нерастворимого остатка солей как показателя условий формирования эвапоритовых отложений Верхнекамского бассейна // Горное эхо. – 2021. – № 3 (84). – С. 22-29. DOI:10.7242/echo.2021.3.5

GEOCHEMICAL FEATURES OF THE KEROGEN COMPOSITION OF SALTS OF THE VERKHNEKAMSKY DEPOSIT

В.А. Bachurin

bba@mi-perm.ru

Based on the study of the core of the well No. 2205 of the Belopashninsky area, data on the composition of kerogen (debituminized insoluble residue) of the salts of the Verkhnekamskoye field were obtained for the first time. Based on the data of infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry, geochemical markers characteristic of this type of organic matter have been established.

Keywords: Verkhnekamskoe salt deposit, bitumoids, kerogen, IR spectroscopy, gas chromatography-mass spectroscopy, geochemical markers.