

Геохимическая характеристика террагенного органического вещества верхнепалеозойского комплекса Вилюйской синеклизы и некоторые особенности его преобразования под действием термобарических условий больших глубин

К.В. Долженко*, А.Н. Фомин, В.Н. Меленевский

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

Комплексом геохимических методов исследовано органическое вещество пермских отложений центральной части Вилюйской синеклизы (Восточная Сибирь) в диапазоне глубин 3370-6458 м, вскрытых сверхглубокой скважиной Средневилюйская-27. Показаны изменения в пиролитических показателях (HI, T_{max}), групповом составе (углеводороды-смолы-асфальтены), представлены данные по отражательной способности витринита (R_{vr}^0 %), содержанию органического углерода (C_{org}) и некоторым закономерностям изменения насыщенной и ароматической фракций битумоидов в изученных породах верхнепалеозойского комплекса. Начиная с глубин порядка 4.5 км (конец мезокатагенеза) в групповом составе резко сокращается содержание асфальтенов: менее 30 % – 4.5-5.0 км, менее 15 % – 5.0-5.5 км, до неопределимых содержаний ниже по разрезу скважины. В свою очередь смолы занимают доминирующее положение (~50-70 %), а на углеводородную часть приходится не более 20 % до 5 км и не более 40 % в залегающих ниже толщах. Также на этих глубинах насыщенные соединения начинают резко преобладать над ароматическими при снижении относительных содержаний высокомолекулярных соединений на масс-хроматограммах в обеих фракциях. После преодоления рубежа в 4.9 км и до забоя скважины (6519 м) значения остаточного генерационного потенциала (HI) органического вещества снижаются до первых десятков, показатель максимальной скорости выхода углеводородов (T_{max}) варьирует в пределах 570-580 °C при незначительном росте. Полученные результаты свидетельствуют о реализации к настоящему времени генерационного потенциала органического вещества в породах указанного интервала (4.9-6.5 км) с одной стороны, и о некоторых особенностях преобразования изученной террагенной органики в жестких термобарических условиях больших глубин с другой.

Ключевые слова: террагенное органическое вещество, групповой состав, пиролиз, катагенез, сверхглубокая скважина, Вилюйская синеклиза, хромато-масс-спектрометрия

Для цитирования: Долженко К.В., Фомин А.Н., Меленевский В.Н. (2019). Геохимическая характеристика террагенного органического вещества верхнепалеозойского комплекса Вилюйской синеклизы и некоторые особенности его преобразования под действием термобарических условий больших глубин. *Георесурсы*, 21(4), с. 77-84. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.77-84>

Постепенное истощение запасов нефти и газа в верхних горизонтах осадочных бассейнов происходит повсеместно, вследствие чего приобретает все большее значение проблема изучения углеводородов на больших глубинах: нижняя граница их распространения, особенности их превращения в жестких термобарических условиях, изменения в составе и др. С целью исследования геологического строения и оценки перспектив нефтегазоносности глубокопогруженных толщ в 1984-1986 гг. пробурена самая глубокая на тот момент в Сибири скв. Средневилюйская-27 (забой 6519 м), вскрывшая осадочный чехол до кровли карбона. Она расположена в пределах Хапчгайского мегавала, к которому приурочены крупнейшие месторождения нефтегазоносной области (НГО): Средневилюйское, Толон-Мастахское, Соболах-Неджилинское (рис. 1). В настоящей работе объектом исследования выступает органическое вещество (ОВ) верхнепалеозойского комплекса, сложенного

неравномерно переслаивающимися песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Пермские отложения сменяют глубоководные фации карбона, и характеризуются мелководными обстановками осадконакопления, а также повышенной угленосностью (Конторович и др., 1994; Тектоника, геодинамика..., 2001). Имеющиеся литолого-стратиграфические представления о строении изучаемой части разреза осадочного заполнения Вилюйской синеклизы основаны на работе Граусман В.В. с соавторами (1980). Образцы керна, полученные из интервала 3370-6458 м, характеризуют следующие толщи: kn – кюндейская (3226-3480 м); hg – харыйасская (3480-3887 м); hm – хомустахская (3887-4305 м); kb – кубалангдинская (4305-4696 м); hrb – харбалахская (4696-5143 м); cc – чочоская (5143-5663 м); jn – юнкюрская (5663-6073 м); jg – юрэнская (6073-6519 м).

Начиная с конца 80-х годов публиковались результаты исследований рассеянного органического вещества верхнепалеозойских отложений Вилюйской синеклизы. Различными коллективами авторов получены уникальные данные по изменению преимущественно террагенной органики в относительно однородном разрезе на протяжении

* Ответственный автор: Кирилл Васильевич Долженко
E-mail: DolzhenkoKV@ipgg.sbras.ru

© 2019 Коллектив авторов



Рис. 1. Расположение скважины Средневилуйская-27 (СВ-27) на территории Вилуйской НГО. Месторождения: 1 – Нижнетюменское; 2 – Среднетюменское; 3 – Андалахское; 4 – Средневилуйское; 5 – Толонское; 6 – Мастахское; 7 – Соболюх-Неджелинское; 8 – Бадаранское; 9 – Нижневилуйское; 10 – Усть-Вилуйское.

его равномерного катагенетического преобразования. Коллективом под руководством Конторовича А.Э. (1988) дана характеристика битуминологии, отмечены особенности перераспределения группового состава и предложена граница термодинамического рубежа резких изменений. Важно отметить, что в этой работе предложена схема деструкции углеводородов (УВ) в апокатагенезе, включающая разукрупнение, упрощение структуры, протекающие параллельно с конденсацией отдельных блоков асфальтенов (в основном ароматических) и их (блоков) переходом в нерастворимую фазу. Меленевским В.Н. с соавторами (1989) рассмотрены закономерности изменения пиролитических характеристик и результатов изучения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В работе (Бодунов и др., 1990) отмечены некоторые особенности изменений в индивидуальном составе УВ и облике хроматограмм. Впоследствии наличие уникальных соединений в зоне высокой преобразованности было подтверждено в работах (Каширцев и др., 2016, 2017). Некоторое обобщение нефтегазоносности больших глубин подведено Поляковой И.Д. с группой исследователей (1999) при сравнении сверхглубоких скважин Тюменская СГ-6, Средневилуйская-27 и Берта-Роджерс (США). Авторами подробно рассмотрен характер изменения генерационного потенциала с ростом катагенеза.

В данном сообщении на основании изучения значительно большего нежели ранее количества образцов дана общая геохимическая характеристика исследованного интервала, предпринята попытка уточнить границу изменений в составе углеводородов, проследить переходную зону, а также провести сравнение полученных параметров с отражательной способностью витринита.

Методика исследования

Фактическим материалом послужили результаты геохимического исследования ОВ в 71 образце пород из скважины Средневилуйская-27: уровень зрелости органического вещества ($R^0_{\text{вр}}$, %), его пиролитические

характеристики (H_I , T_{max}), групповой состав (углеводороды-смолы-асфальтены (УВ-СМ-АСФ)), значения содержаний органического углерода ($C_{\text{орг}}$) на породу. Органическое вещество экстрагировалось из породы хлороформом. Асфальтены осаждались петролейным эфиром. Мальтеновая часть разделялась на фракции в хроматографических колонках. Фракции насыщенных и ароматических УВ исследовались методом хромато-масс-спектрометрии на системе, состоящей из газового хроматографа 6890 и масс-селективного детектора Agilent 5973N. Замеры отражательной способности проводились на микроскопе-спектрофотометре МСФП-2. Пиролиз органического вещества, проводился на пиролизаторе варианта Rock-Eval без доступа кислорода, с двукратным выделением из него УВ. Определения содержаний органического углерода в породах выполнено с помощью экспресс-анализатора на углерод АН-7529.

Результаты и обсуждение

В современной нефтегазовой геологии одним из руководящих факторов оценки перспектив седиментационного бассейна, степени сохранности залежей и уровня реализации генерационного потенциала материнскими толщами является катагенез, так как связь преобразованности и распределения УВ скоплений прослежена во многих регионах мира. Согласно зональности генерации флюидов и соответствующей ей зрелости вмещающих пород, предложенной Вассоевичем Н.Б. (1967), Конторовичем А.Э. (1976) и Неручевым С.Г. (1973), установлены границы возможного нефтегазообразования в верхнепалеозойских отложениях Вилуйской синеклизы (рис. 2). В изучаемом разрезе на основании 71-го замера отражательной способности витринита выделены три зоны флюидообразования. Первая, преимущественной генерации жидких УВ, объединяет в себя кундейскую и большую часть харыйасской толщи в интервале от 3370 (первый замер) до 3800 м; в соответствии с классификацией А.Э. Конторовича это конец градации МК₂. Несмотря на то, что при таком катагенезе

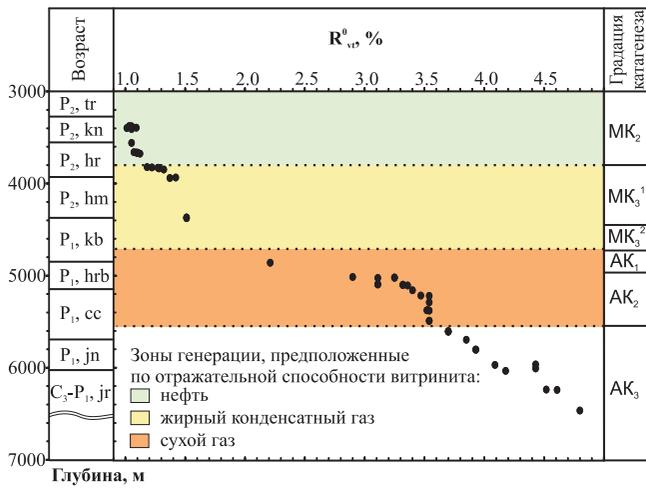


Рис. 2. Изменение отражательной способности витринита (R^0_{vt}) в верхнепалеозойских отложениях

формируются жидкие УВ, интенсивность значительно ниже, чем в главной зоне генерации нефти на грациях MK_1^1 - MK_2^2 . Ниже по разрезу происходит переход к зоне образования главным образом жирного, конденсатного газа; она включает в себя нижнюю часть харыйасской, хомустанской и практически всю кубалангдинскую толщи (3815-4700 м). В выбранной классификации это грации MK_3^1 , MK_3^2 . Последняя зона соответствует начальным грациям апокатагенеза (AK_1 , AK_2) и представлена приподошвенной частью кубалангдинской, харбалахской и чочосской толщами (4700-5500 м). При такой степени преобразованности возможна генерация сухого газа. В самых погруженных юрэнской и юнкюрской толщах процессы новообразования окончательно уступают место высокотемпературной деструкции с остаточным образованием метанового газа.

Распределение содержаний органического углерода ($C_{орг}$) в толщах исследуемого интервала представлено в таблице 1. Согласно выборке содержаний $C_{орг}$ в наибольшем количестве образцов значения превышают кларковые для аргиллитов (Вассоевич, 1972) (53 обр. > 0.9 %), а максимум распределения приходится на интервал 0.9-1.9 % (31 обр.). Наиболее обогащены им породы, содержащие глинистые разности (43 обр.), что также указывает на их нефтегазогенерационный потенциал. Помимо этого, связь между нефтяными оторочками газоконденсатных

месторождений Вилуйской синеклизы и ОВ верхнепалеозойского комплекса установлена посредством УВ-биомаркеров (Каширцев и др., 2009). Несколько повышенные значения показателя в верхней части позднепермских отложений можно объяснить неполной реализацией остаточного генерационного потенциала (НГ) ее ОВ.

Результаты пиролитических исследований показаны на рисунках 3 и 4. Из сравнения показателя НГ со стадиями катагенеза по R^0_{vt} видно, что повышенный остаточный генерационный потенциал (50-190 мг УВ/г $C_{орг}$) приурочен к толщам с уровнем зрелости ОВ граций MK_2 - MK_3^1 . а к стадии MK_3^2 он значительно снижается. Толщи, ОВ которых еще способно к генерации УВ, – кундейская, харыйасская, хомустанская и большая часть кубалангдинской, слагающие разрез верхнепалеозойских отложений в скв. Средневилуйская-27 до глубин порядка 4.6-4.9 км. В более погруженных осадочных породах НГ колеблется в пределах 5-20 мг УВ/г $C_{орг}$ и его можно считать исчерпанным. Показатель температуры максимальной скорости выхода УВ (T_{max}) закономерно увеличивается с ростом глубины и, соответственно, катагенеза, а его сравнение с параметром R^0_{vt} показало коэффициент корреляции равный 0.977. Следовательно, для изучаемого типа ОВ (террагенное ОВ верхнепалеозойского субугленосного комплекса Вилуйской синеклизы) можно достоверно проводить оценку катагенеза по параметру T_{max} , причем грации MK_2 соответствует T_{max} 440-460 °С, MK_3^1 – 460-490 °С, для MK_3^2 допустимо предположить T_{max} в пределах 490-525 °С, а для $AK > 525$ °С. В соответствии с полученными пиролитическими и углететрографическими данными предложены следующие границы зон флюидообразования в пределах изученного разреза верхнепалеозойских пород: главная зона нефтеобразования до глубины 3.6 км (R^0_{vt} – 1.1 %, среднее НГ – 150 мг УВ/г $C_{орг}$); глубинная зона газогенерации – 4.9 км (R^0_{vt} – 2.5 %, среднее НГ – 60 мг УВ/г $C_{орг}$).

Изучено изменение группового состава битумоидов в диапазоне глубин 3370-6458 м (рис. 5, 6). Параллельно с изменениями в групповом составе рассматривались вариации индивидуального состава УВ (рис. 7). Пристальное внимание уделялось максимумам распределения и отношению высокомолекулярных и низкомолекулярных гомологов. Такой подход позволил оценить деструкционное влияние жестких термобарических условий на соединения с различной длиной алкильной цепи. Для насыщенной

Распределение органического углерода по породам [среднее (максимум-минимум) / кол-во образцов]				
Толща	Песчаник	Алевролит	Алевроаргиллит	Аргиллит
P_2 , kn, кундейская	-	2.61 (3.9-0.84) / 6	3.08 / 1	-
P_2 , hr, харыйасская	0.45 / 1	1.4 (2.63-0.58) / 6	1.82 (0.95-3.44) / 11	-
P_2 , hm, хомустанская	-	-	-	1.56 (1.88-1.15) / 4
P_1 , kb, кубалангдинская	-	-	-	1.33 (1.44-1.22) / 2
P_1 , hrb, харбалахская	0.16 / 1	-	1.39 (1.60-1.06) / 5	2.12 (2.22-1.98) / 6
P_1 , cc, чочосская	-	-	-	1.60 (3.00-0.60) / 14
P_1 , jn, юнкюрская	0.2 (0.2-0.1) / 3	-	0.70 (0.80-0.20) / 4	-
C_3 - P_1 , jr, юрэнская	0.1 / 1	-	-	1.80 (2.50-0.40) / 3

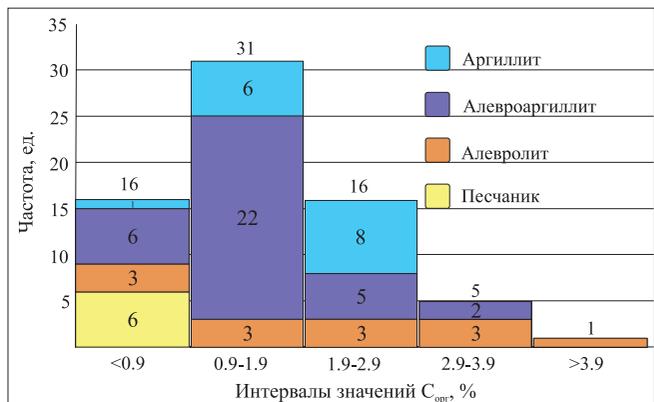


Табл. 1. Распределение содержаний органического углерода

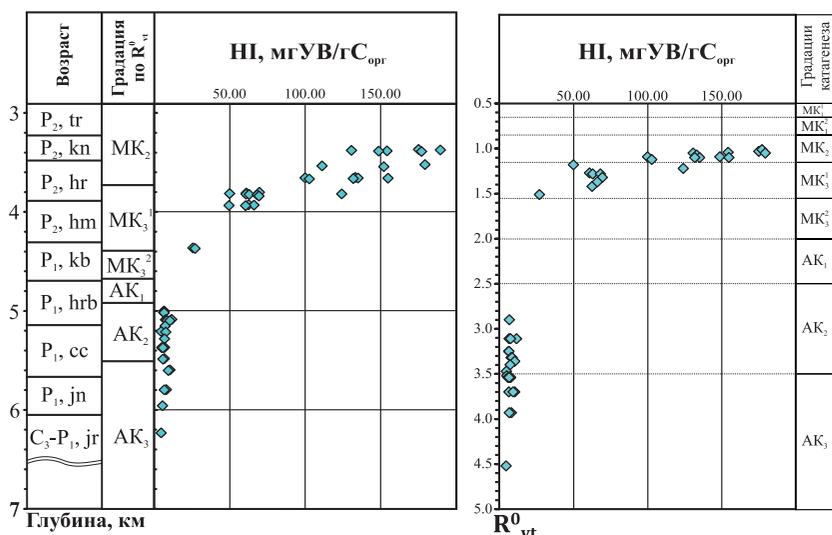


Рис. 3. Изменение остаточного генерационного потенциала (HI) по разрезу скважины (слева) и с увеличением показателя отражательной способности витринита (R^0_{vt}) (справа)

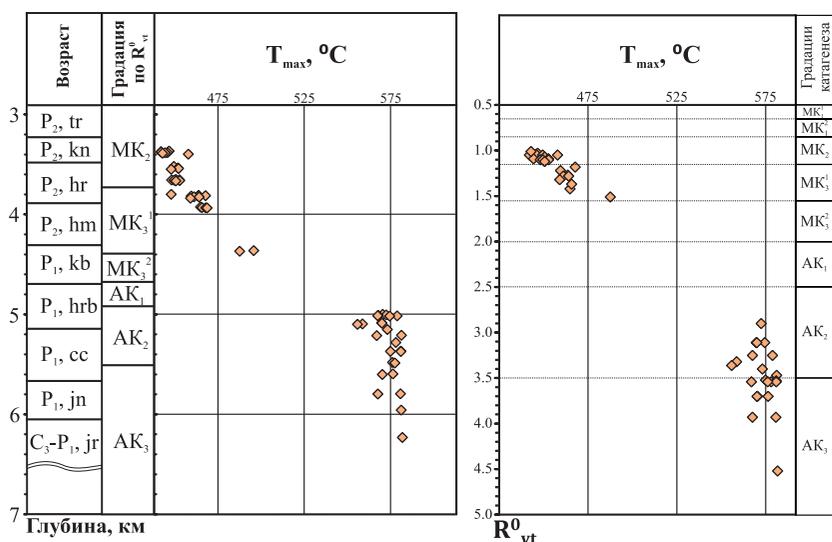


Рис. 4. Изменение температуры (T_{max}) максимальной скорости выхода УВ (пиролитический пик S_2) по разрезу скважины (слева) и с увеличением показателя отражательной способности витринита (R^0_{vt}) (справа).

фракции приведены хроматограммы по н-алканам, в ароматической фракции для наглядного примера выбраны н-алкилбензолы. Эти соединения в изученных образцах представляют собой выдержанные гомологические ряды, на которых можно проследить изменения в соотношении низкомолекулярной и высокомолекулярной частях с глубиной.

В интервале 3370-3810 м, середина-конец градации MK_2 , доминирующее положение занимают УВ (35-45 %), смолы в среднем не превышают 35 %, асфальтены – 25 % (рис. 5). Это толщи, которые не исчерпали к настоящему моменту нефтегазогенерационный потенциал (в них обнаружены аллохтонные битумоиды, а в пределах кюндейской свиты по изменению содержания углеводородной части предположена первичная миграция). В области, отвечающей середине градации MK_2 , на хроматограммах насыщенной фракции по общему ионному току представлено распределение, характерное для континентального ОВ: максимум на C_{21-25} , пристан (Pr) значительно

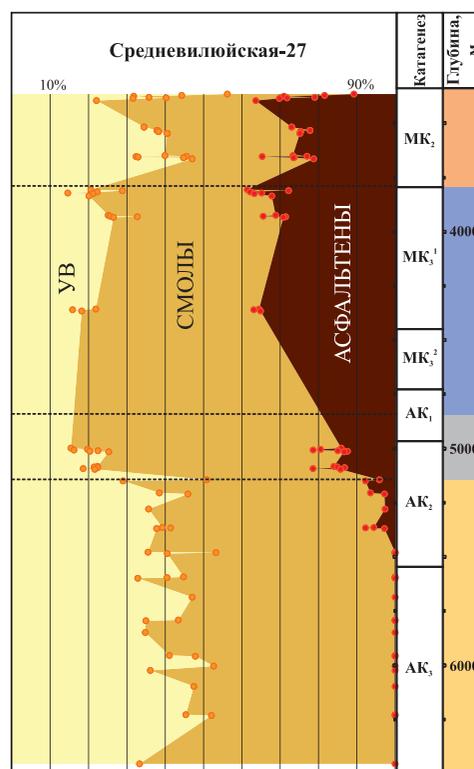


Рис. 5. Изменение группового состава битумоидов с глубиной

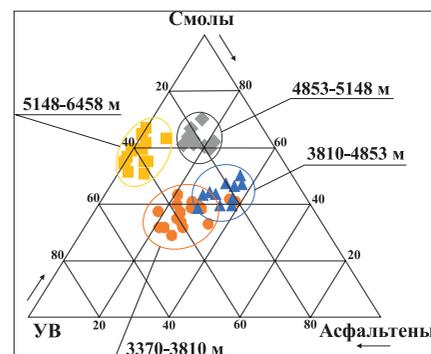


Рис. 6. Тригонограмма изменения группового состава битумоидов

преобладает над фитаном (Ph) (рис. 7). Н-алкилбензолы здесь имеют бимодальное распределение, с главным максимумом на C_{16-20} и второстепенным на C_{23-26} . К концу этой градации максимум н-алканов смещается на C_{19-23} , падает отношение Pr/Ph, а в н-алкилбензолах снижаются относительные содержания соединений с количеством атомов углерода больше 22. В описанном интервале процессы деструкционного характера проявляются к концу градации MK_2 , органическое вещество обладает повышенным остаточным генерационным потенциалом (HI), протекают процессы новообразования.

Ниже по разрезу, конец мезокатагенеза – апокатагенез, установлены два интервала, имеющие принципиально различное распределение трех компонент, и переходная зона между ними (рис. 5, 6). Первый выявлен на глубинах 3810-4853 м и соответствует градациям MK_3^{1-2} – началу AK_1 . Углеводороды (15-25 %) в составе битумоида испытывают снижение относительных содержаний, а число смол (45-50 %) незначительно растет. Количество

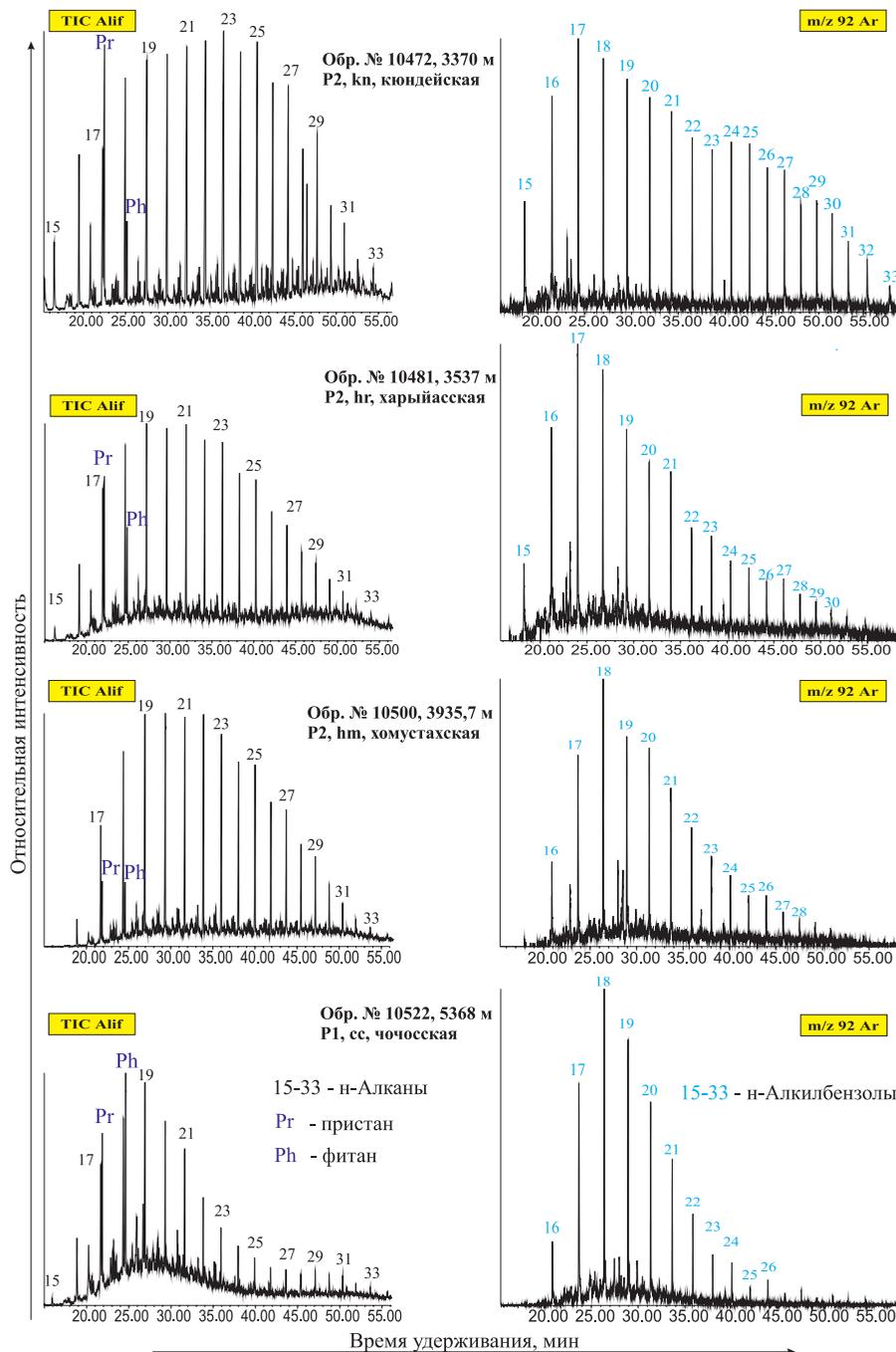


Рис. 7. Распределение нормальных алканов на хроматограммах по общему ионному току (TIC) и n-алкилбензолов по характерному масс-фрагменту (m/z 92)

асфальтенов колеблется в пределах 30-35 %, снижается к концу мезокаатагенеза. Здесь уменьшается содержание насыщенных УВ по отношению к ароматическим (рис. 8). Это может быть вызвано как процессами миграции при незначительном новообразовании, так и ароматизацией предельных углеводородов. Максимум распределения n-алканов все больше смещается на C_{19} (рис. 9), а отношение Pr/Ph достигает 1, после чего фитан начинает расти над пристаном. Такие особенности изменения насыщенной фракции уже были описаны в общем виде в работе (Каширцев и др., 2017). Среди n-алкилбензолов на первый план выходит C_{18} , снижаются относительные содержания соединений с меньшим количеством атомов углерода, продолжается снижение высот пиков высокомолекулярных гомологов. В данном интервале процессы деструкции или конденсации не проявлены в явном виде

на уровне группового состава, но находят отражение в распределении исследованных гомологических рядов. Последнее указывает на то, что перестройка вещества под действием высоких температур начинается до явных изменений в соотношении компонент битумоида (УВ-СМ-АСФ), как будет показано далее.

Переходная зона начинается при достижении градации АК₁ (термобарический рубеж – 4853 м). В групповом составе начинают преобладать смолы (> 60 %), а также отмечен резкий рост содержания насыщенных соединений в компоненте УВ (рис. 8). Значительно сокращаются относительные содержания n-алканов с количеством атомов углерода больше 22. Этому этапу соответствует резкое осмоление за счет деструкции асфальтенов, и, вероятно, конденсации ароматических соединений, если судить по сокращению их содержаний в компоненте УВ.

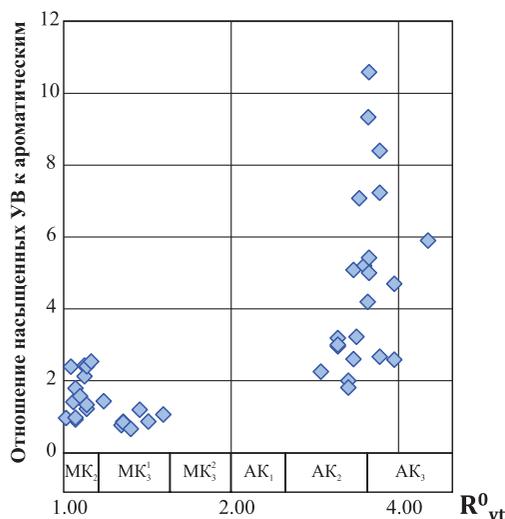


Рис. 8. Изменение отношения насыщенных УВ к ароматическим с ростом катагенеза

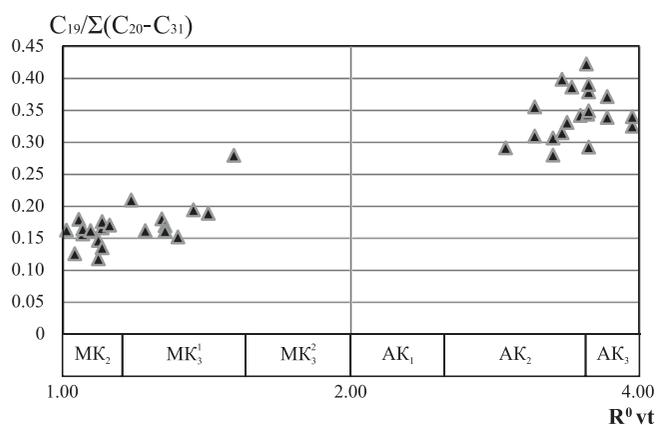


Рис. 9. Изменение соотношения относительных содержаний n-алкана C₁₉ к сумме n-алканов C₂₀₋₃₁ с ростом катагенеза

При достижении термобарического рубежа в молекулярном составе рядом исследователей идентифицируются сначала в следовых количествах, а ниже по разрезу на уровне содержаний традиционных биомаркеров, гомологические ряды алкенов, диметилканов, алкилциклогексанов с преобладанием нечетных номеров и четыре новых диастереомера моноароматических стероидов C₂₇ (Каширцев и др., 2016, 2017). Авторы указанных работ полагают, что появление этих соединений связано с разрушением асфальтенов под действием больших температур, вследствие чего высвобождаются окклюдируемые углеводороды.

Наиболее погруженный интервал относится к глубинам 5148-6458 м, на которых толщи по ранее установленным данным являются истощенными. Здесь, при достижении середины градации АК₂, происходит существенное смещение в сторону компонент углеводородов (40-45 %) и смол (55-60 %), с сокращением содержания асфальтенов (< 10 %), вплоть до неопределимых количеств от 5482 м и ниже. Отмечены незначительный рост количества УВ (~ 5 %) и соответствующее ему снижение числа смол с ростом катагенеза. Эта зона отражает дальнейшее упрощение, где крупные структуры (главным образом асфальтены) деалкилируются, что обуславливает рост УВ составляющей, а затем формируют высокомолекулярные блоки и осаждаются в нерастворимую фазу. Вместе с этим, доминирующее положение занимают насыщенные

соединения. Причиной этому может служить как обогащение за счет разрушения более сложных структур, так и конденсация ароматических соединений, а затем переход их в смолистую компоненту. В работе (Конторович и др., 1973) отмечается, что в террагенном органическом веществе количество парамагнитных центров (КПЦ) растет с повышением катагенеза, при этом имеют место два минимума. В разрезе скв. Средневилюйская-27 установлен один минимум, который приходится на конец АК₂ (Меленевский и др., 1989). Именно здесь зафиксировано максимальное преобладание насыщенных УВ над ароматическими (рис. 8). До границы с началом АК их отношение постепенно падает, что соответствует росту КПЦ, и если к концу мезокатагенеза они находятся в примерно равных концентрациях, то при достижении границы АК₂-АК₃ алифатические соединения преобладают в 6 и более раз (рис. 8). На этой же границе асфальтены полностью высаждаются. Важно отметить, что согласно описанию метода электронного парамагнитного резонанса Диондойн В.М. (1973), наиболее вероятными парамагнитными центрами в ОВ являются ароматические соединения. Не менее интересен дальнейший рост КПЦ после минимума, который может быть связан с консолидацией структуры керогена, её полимеризацией и ароматизацией циклов в жестких термобарических условиях больших глубин.

Описанные переходы в групповом составе битумоида соответствуют схеме, предложенной Конторовичем А.Э.: «...в заключительном мезокатагенезе заметную роль приобрела их (жидких продуктов) деструкция, ставшая в апокатагенезе преобладающей. Последняя (деструкция) в свою очередь идет в двух направлениях. С одной стороны, это дальнейшее разукрупнение, упрощение структуры, которое можно изобразить схемой: асфальтены-смолы-УВ, с другой – конденсация отдельных блоков, в основном ароматических, укрупнение структуры по схеме: УВ-смолы-асфальтены, вплоть до превращения части растворимой фазы в нерастворимую и выпадения ее в кероген» (Конторович и др., 1988). Все переходы осуществляются через компоненту смол, как метастабильную в термобарических условиях. Так, например, Добрянский А.Ф. в своих трудах «Геохимия нефти» (1948) и «Химия нефти» (1961) приводил следующие заключения по смолистой составляющей нефтей: «... в термическом плане очень неустойчивы и легко подвергаются процессам полимеризации, распада и вообще изменения состава...». Помимо этого, автор указывал на случаи, когда, с одной стороны, богатые смолами нефти после перегонки давали остаток напоминающий асфальт, а в метановых нефтях смолы свертывались и выпадали в виде твердой фазы, с другой, сохранялись в растворе во фракциях, богатых сложными полициклическими углеводородами.

Заключение

Комплексом геохимических методов было исследовано ОВ пород верхнепалеозойского комплекса Хапчагайского мегавала Вилюйской синеклизы. На основании пиролитических и углепетрографических данных предположены зоны флюидообразования разного фазового состава в отложениях, где генерационный потенциал не исчерпан к настоящему времени. Проведена корреляция определения уровня зрелости по

температурам максимальной скорости выхода УВ (T_{\max}) и отражательной способности витринита (R_{vt}^0), приведено сопоставление этих показателей для ОВ верхнепермских пород. Дана характеристика распределения органического вещества в породах исследованного интервала.

Установлено, что групповой состав битумоидов при достижении высоких градаций катагенеза (жестких термобарических условий) претерпевает значительные изменения. Ранее они были описаны в работе (Конторович и др., 1988): разукрупнение и упрощение структуры, протекающие параллельно с конденсацией отдельных блоков и их переходом в нерастворимую фазу. В настоящем сообщении удалось проследить эти изменения на большем количестве образцов, уточнить границы по глубине и уровню зрелости. Помимо этого, на основании различий в групповом и молекулярном составах в разрезе скважины выделены четыре интервала с различной степенью влияния процессов деструкции и конденсации. Предложены возможные механизмы переходов между компонентами. Показано, как битумоиды претерпевают заметные изменения на молекулярном уровне еще на градациях конца мезокатагенеза, до резких изменений в групповом составе (осмоление, уход асфальтенов). Полученные сведения могут быть использованы для прогноза сохранности залежей УВ в глубокопогруженных горизонтах.

Благодарности/Финансирование

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН за проведение аналитических работ. Авторы выражают благодарность рецензенту за ряд ценных советов и рекомендаций, которые способствовали улучшению работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ по научному проекту № 18-35-00337 и в рамках проекта ФНИ № 0331-2019-0022 «Органическая геохимия и история геологического развития доминантных нефтегазовых систем верхнего протерозоя и фанерозоя Сибири».

Литература

- Бодунов Е.И., Зуева И.Н., Каширцев В.А., Уткина Н.А., Зыкова П.Д., Андреев И.Н., Бочковская А.Б., Козлова В.А. (1990). Преобразование органического вещества пермских и каменноугольных отложений Вилуйской синеклизы на больших глубинах. *Нефтегазоносность и вопросы освоения месторождений нефти и газа Якутии*. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, с. 58-69.
- Вассоевич Н.Б. (1967). Теория осадочно-миграционного происхождения нефти. *Известия АН СССР, серия геологическая*, 11, с. 137-142.
- Вассоевич Н.Б. (1972). Исходное вещество для нефти и газа. *Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений*, М: Недр, с. 39-70.
- Голубева И.И., Граусман В.В., Мейен С.В., Петрова Е.К. (1980). О стратиграфическом расчленении газоносных отложений перми Центральной части Вилуйской синеклизы. *Стратиграфия нефтегазовых отложений Якутии*, с. 36-45.

- Диндойн В.М. (1973). Спектроскопия ЭПР и ее возможности в органической геохимии. *Труды СНИИГГИМС*, 166, с. 37-54.
- Добрянский А.Ф. (1948). Геохимия нефти. М: Гостоптехиздат, с. 286-311.
- Добрянский А.Ф. (1961). Химия нефти. Л: Гостоптехиздат, с. 143-153.
- Каширцев В.А., Долженко К.В., Фомин А.Н., Конторович А.Э., Шевченко Н.П. (2017). Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза). *Геология и геофизика*, 58(6), с. 869-879. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.03.018>
- Каширцев В.А., Сафронов А.Ф., Изосимова А.Н., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Трущелева Г.С., Лифшиц С.Х., Карелина О.С. (2009). Геохимия нефтей востока Сибирской платформы. Ред. В.И. Москвин. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 180 с.

Каширцев В.А., Фомин А.Н., Шевченко Н.П., Долженко К.В. (2016). Новые моноароматические стероиды в органическом веществе зоны апокатагенеза. *Доклады академии наук*, 496(4), с. 465-469. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16080031>

Конторович А.Э., Гребенюк В.В., Фрадкин Г.С., Бакин В.Е., Дивина Т.А., Зотеев А.М., Матвеев В.Д., Матвеев А.И., Микуленко К.И., Полякова И.Д., Сафронов А.Ф., Соболева Е.И., Хмелевский В.Б. (1994). Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири: Лено-Вилуйский бассейн. Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск: СНИИГГИМС, 107 с.

Конторович А.Э., Данилова В.П., Диндойн В.М. (1973). Изменение химического состава гумусового органического вещества и его парамагнитных свойств в зоне катагенеза. *Доклады АН СССР*, 209(6), с. 1431-1434.

Конторович А.Э., Полякова И.Д., Колганова М.М., Соболева Е.И. (1988). Превращения органического вещества в мезо- и апокатагенезе. *Советская геология*, 7, с. 26-36.

Конторович А.Э., Трофимук А.А. (1976). Литогенез и нефтегазообразование. *Горючие ископаемые. Проблемы геологии и геохимии нефтяных и битуминозных пород*. Ред. Н.Б. Вассоевич. М: Наука, с. 19-36.

Меленевский В.Н., Полякова И.Д., Гладкий Ю.Г. (1989). Катагенетические преобразования нерастворимого органического вещества Вилуйской синеклизы. *Геология нефти и газа*, 8, с. 37-38.

Неручев С.Г. (1973). К изучению главной фазы нефтеобразования. *Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых* (под редакцией В.Е. Хаина). М: Наука, с. 43-48.

Полякова И.Д., Борукаев Г.Ч., Перозин Г.Н., Соколова М.Ф., Борукаев Ч.Б. (1995). Нефтегазогенерационный потенциал на больших глубинах. *Доклады академии наук*, 2, с. 236-239.

Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия) (2001). Ред. Л.М. Парфенов, М.И. Кузьмин. М: Наука, 571 с.

Сведения об авторах

Кирилл Васильевич Долженко – младший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, д. 3
E-mail: DolzhenkoKV@ipgg.sbras.ru

Александр Николаевич Фомин – доктор геол.-мин. наук, главный научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, д. 3

Василий Николаевич Меленевский – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, д. 3

Статья поступила в редакцию 14.03.2019;

Принята к публикации 05.08.2019; Опубликована 01.12.2019

IN ENGLISH

Geochemical characteristics of terrestrial organic matter in the Upper Paleozoic complex of the Vilyui syncline and some features of its transformation under thermobaric conditions at great depths

K.V. Dolzhenko, A.N. Fomin, V.N. Melenevsky*

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

**Corresponding author: Kirill V. Dolzhenko, e-mail: DolzhenkoKV@ipgg.sbras.ru*

Abstract. A combination of geochemical methods were used to study organic matter from Permian rocks in the central part of the Vilyui syncline (East Siberia) penetrated by the Srednevilyskaya-27 ultra-deep well in the depth range of 3370-6458 m. This study discusses variations in the pyrolysis indices (HI, T_{max}), hydrocarbon type content (hydrocarbons-resins-asphaltenes), vitrinite reflectance (R_{vt}^0 , %), organic carbon content (C_{org}), as well as some trends in the saturated and aromatic hydrocarbon compositions of bitumen extracts from the Upper Paleozoic rocks. Below a depth of about 4.5 km (late mesocatagenesis), the hydrocarbon type composition is characterized by a sharp decrease in the content of asphaltenes from < 30 % (at 4.5-5.0 km) to < 15 % (at 5.0-5.5 km), which are not detected at greater depth. In turn, the resins became the dominant constituent (~ 50-70 %), whereas hydrocarbons account for < 20 % at depths down to 5 km and < 40 % at greater depth. These depths are also characterized by a predominance of saturated hydrocarbons over aromatic compounds with a decrease in the relative contents of high molecular weight compounds in both fractions, as indicated by mass chromatograms. The hydrocarbon index (HI) of organic matter decreases to the first tens from the depth of 4.9 km and to the bottomhole (6519 m); the temperature of the maximum hydrocarbon yield (T_{max}) varies between 570-580 °C, showing a slightly increasing trend. Our results show that the generative potential of organic matter from the rocks within the studied depth range (4.9-6.5 km) has been exhausted and that the terrestrial organic matter undergoes significant changes under severe temperature and pressure conditions at great depths.

Keywords: terrestrial organic matter, hydrocarbon type composition, pyrolysis, catagenesis, ultra-deep well, Vilyui syncline, chromatography-mass spectrometry

Acknowledgements

The authors are grateful to the staff of the Laboratory of Petroleum Geochemistry, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for analytical work.

The authors thank the reviewer whose valuable comments and suggestions helped to improve the manuscript.

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-35-00337) and as part of the Federal Research Project no. 0331-2019-0022 "Organic Geochemistry and the History of the Geological Development of Dominant Petroleum Systems of the Upper Proterozoic and Phanerozoic of Siberia".

Recommended citation: Dolzhenko K.V., Fomin A.N., Melenevsky V.N. (2019). Geochemical characteristics of terrestrial organic matter in the Upper Paleozoic complex of the Vilyui syncline and some features of its transformation under thermobaric conditions at great depths. *Georesursy = Georesources*, 21(4), pp. 77-84. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.77-84>

References

Bodunov E.I., Zueva I.N., Kashirtsev V.A., Utkina N.A., Zykova P.D., Andreev I.N., Bochkovskaya A.B., Kozlova V.A. (1990). Transformation of organic matter in Permian and Carboniferous rocks of the Vilyui syncline at great depths. *Oil and gas potential and issues of oil and gas deposits development in Yakutia*. Yakutsk: YANTS SO AN SSSR, pp. 58-69. (In Russ.)
 Dindoin V.M. (1973). EPR spectroscopy and its capabilities in organic geochemistry. *Proc. SNIIGGIMS*, is. 166, pp. 37-54. (In Russ.)

Dobryanskii A.F. (1948). *Geochemistry of Oil*. Moscow: Gostoptekhizdat, pp. 286-311. (In Russ.)
 Dobryanskii A.F. (1961). *Chemistry of Oil*. Leningrad: Gostoptekhizdat, pp. 143-153. (In Russ.)
 Kashirtsev V.A., Safronov A.F., Izosimova A.N., Chalaya O.N., Zueva I.N., Trushcheleva G.S., Lifshits S.Kh., Karelina O.S. (2009). *Geochemistry of oils from the East of the Siberian Platform*. Yakutsk: YANTS SO RAN, 180 p. (In Russ.)
 Golubeva I.I., Grausman V.V., Meyen S.V., Petrova E.K. (1980). Stratigraphic subdivision of Permian gas-bearing deposits in the central part of the Vilyui syncline. *Stratigraphy of oil- and gas-bearing deposits of Yakutia*. Yakutsk: YANTS SO AN SSSR, pp. 36-45. (In Russ.)
 Kashirtsev V.A., Dolzhenko K.V., Fomin A.N., Kontorovich A.E., Shevchenko N.P. (2017). Hydrocarbon composition of bitumen from deeply buried terrestrial organic matter (zone of apocatagenesis). *Russian Geology and Geophysics*, 58(6), pp. 702-710. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.03.018>
 Kashirtsev V.A., Fomin A.N., Shevchenko N.P., Dolzhenko K.V. (2016). New monoaromatic steroids in the organic matter of the apocatagenesis zone. *Dokl. Earth Sci.*, 496(4), pp. 815-818. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16080031>
 Kontorovich A.E., Danilova V.P., Dindoin V.M. (1973). Variations in the chemical composition of humic organic matter and its paramagnetic properties in the catagenesis zone. *Dokl. AN SSSR*, 209(6), pp. 1431-1434. (In Russ.)
 Kontorovich A.E., Polyakova I.D., Kolganova M.M., Soboleva E.I. (1988). Transformations of organic matter during meso- and apocatagenesis. *Sovetskaya Geologiya*, 7, pp. 26-36. (In Russ.)
 Kontorovich A.E., Trofimuk A.A. (1976). Lithogenesis and petroleum generation. *Fossil Fuels. Problems of Geology and Geochemistry of Naphthides and Bituminous Rocks*. Vassoyevich N.B. (Ed.). Moscow: Nauka, pp. 19-36. (In Russ.)
 Melenevsky V.N., Polyakova I.D., Gladkii Yu.G. (1989). Catagenetic transformations of insoluble organic matter from the Vilyui syncline. *Geologiya Nefti i Gaza = Oil and Gas Geology*, 8, pp. 37-38. (In Russ.)
 Neruchev S.G. (1973). A study of the main phase of oil formation. *Modern problems of geology and geochemistry of fossil fuels*. Khain V.E. (Ed.). Moscow: Nauka, pp. 43-48. (In Russ.)
 Kontorovich A.E., Grebenyuk V.V., Fradkin G.S., Bakin V.E., Divina T.A., Zoteev A.M., Matveev V.D., Matveev A.I., Mikulenko K.I., Polyakova I.D., Safronov A.F., Soboleva E.I., Khmelevskiy V.B. (1994). *Petroleum basins and regions of Siberia: Lena-Vilyui basin*. Novosibirsk: SNIIGGIMS, 107 p. (In Russ.)
 Polyakova I.D., Borukayev G.Ch., Perozio G.N., Sokolova M.F., Borukayev Ch.B. (1995). Oil and gas potential of deeply buried sediments. *Dokl. Earth Sci.*, 2, pp. 236-239. (In Russ.)
 Tectonics, geodynamics and metallogeny of the territory of the Republic of Sakha (Yakutia). (2001). Parfenov L.M., Kuz'min M.I. (Ed.). Moscow: Nauka, 571 p. (In Russ.)
 Vassoyevich N.B. (1967). Theory of sedimentary-migration origin of oil. *Izv. AN SSSR, Geol. Ser.*, 11, pp. 137-142. (In Russ.)
 Vassoyevich N.B. (1972). Source material for oil and gas. *The origin of oil and gas and the formation of their accumulations*. Moscow: Nedra, pp. 39-70. (In Russ.)

About the Authors

Kirill V. Dolzhenko – Junior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
 3 Ak. Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation
 E-mail: DolzhenkoKV@ipgg.sbras.ru

Alexander N. Fomin – DSc (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Ak. Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Vasily N. Melenevsky – PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Ak. Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Manuscript received 14 March 2019;

Accepted 5 August 2019; Published 1 December 2019