

СОСТАВ И ИСТОЧНИКИ НЕФТИ В ТЕРРИГЕННЫХ И ВУЛКАНОГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛЫЙ ТИГР (ВЬЕТНАМ)

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав углеводородов нефтей из фундамента, олигоцена и миоцена месторождения Белый Тигр. Во всех нефтях идентифицированы алканы, алкил- и метилалкилциклогексаны, стераны, секогопаны, сескви-, три- и пентациклические терпаны, алкилбензолы, би-, три-, тетра- и пентациклические конденсированные ароматические структуры. Близость состава нефтей из олигоцена и фундамента свидетельствует об их генетическом родстве, а обнаруженные отличия состава нефти из миоцена могут быть следствием ее меньшей термической преобразованности в залежи. Состав биомаркеров указывает на условия накопления исходного нефтематеринского вещества всех нефтей, аналогичные условиям отложения олигоцена – нижнего миоцена исследованной территории.

Ключевые слова: нефть; кристаллический фундамент; углеводороды.

Месторождение Белый Тигр (Bach Ho) расположено на южном шельфе Вьетнама в 120 км к юго-востоку от города-порта Вунгтау в пределах Меконгской впадины. Залежи нефти присутствуют в нижнемиоценовых и олигоценовых песчано-алевролитовых отложениях, а также в трещиноватых гранитоидных коллекторах фундамента. Отнюдь не часто встречающийся случай обнаружения промышленных скоплений нефти в кристаллических породах привлекает к нефтям месторождения Белый Тигр особое внимание.

Существуют две основные гипотезы формирования залежей нефти в фундаменте месторождения Белый Тигр. Считают, что залежи образовались за счет миграции нефти из нижнеолигоценовых осадочных пород, прилегающих к выступам гранитного фундамента [1, 2]. Альтернативная точка зрения на нефтегазоносность фундамента основана на геодинамическом подходе к проблеме происхождения гранитов и геологической эволюции литосферы в целом [3]. Она заключается в том, что в период формирования «гранитного» слоя за счет гранитизации первично-осадочных толщ (вероятно, юрского и мелового возраста) в условиях жесткого термобарического режима происходил процесс трансформации рассеянного органического вещества (ОВ) в углеводороды (УВ) нефтяного ряда, которые и составили основу нефтяной залежи в фундаменте месторождения Белый Тигр. При этом важным источником УВ-флюидов в зоне субдукции могли служить также органические остатки, содержащиеся в осадках поддвигаемой литосферной плиты, которые в результате термолитиза трансформировались в нефтяные

УВ. УВ-флюиды, возгонявшиеся вверх из зон поддвига вместе с водоминеральными потоками, при изменении термобарических условий «оседали» в магматических и осадочных породах, а по трещинам и другим каналам жидкие УВ фундамента могли проникать в нижнеолигоценовые отложения, где смешивались с «родной» нефтью этого комплекса [3].

Особенности состава УВ нефти позволяют распознавать основные особенности источника и условий отложения исходного нефтематеринского вещества [4]. Поэтому нами проведено исследование состава насыщенных и ароматических УВ нефтей из гранитоидных коллекторов фундамента, олигоценовых и миоценовых песчано-алевролитовых отложений месторождения Белый Тигр, позволяющих судить о происхождении этих нефтей.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования послужили пять образцов нефти из фундамента и две нефти из нижнего миоцена и олигоцена.

Фундамент на месторождении Белый Тигр имеет неоднородное строение, сложен магматическими кристаллическими породами с дайками диабазовых и андезитобазальтовых порфиритов и обладает повышенной кавернозностью и трещиноватостью. Массивная залежь нефти находится в пределах горстообразного гранитного выступа, разбитого разломами на несколько блоков. Нефтенасыщенный резервуар в основном связан с внутренней частью кристаллического массива. Покрышкой залежи служат аргиллиты олигоцена, трансгрессивно перекрывающие погребенный гранитный выступ (рис. 1).

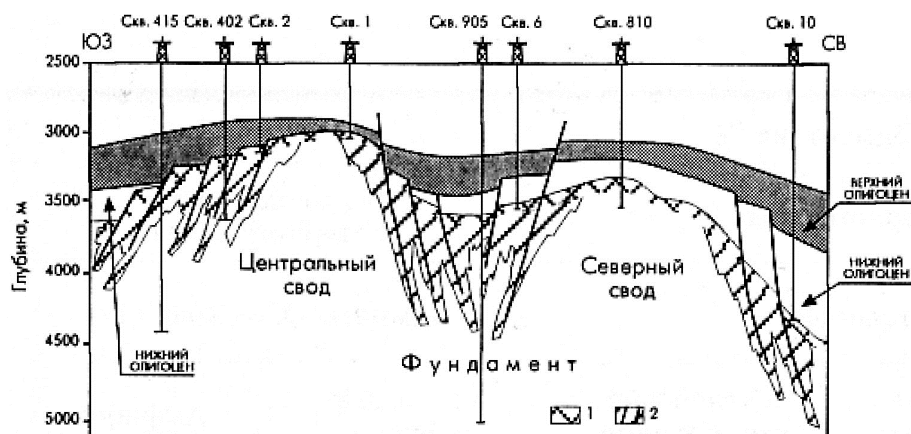


Рис. 1. Продольный разрез гранитоидного массива Белый Тигр с перекрывающим осадочным чехлом [5]: 1 – поверхность фундамента; 2 – зоны наибольшего гидротермального изменения и повышенной трещиноватости

Промышленные залежи нефти, наряду с фундаментом, приурочены к песчаникам нижнего и верхнего олигоцена и нижнего миоцена [6]. Фациальные условия накопления осадков продуктивного разреза менялись от речных, озерных и лагунных в нижнем олигоцене до речных, озерных, дельтовых и мелководных морских в верхнем олигоцене и мелководных морских, лагунных и болотных в нижнем миоцене [7].

Компонентный состав нефтяных УВ определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой капиллярной хроматографической колонкой фирмы «Thermo Scientific» внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температуры испарителя и интерфейса 250°C; программа нагрева термостата: $t_{\text{нач}} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 град/мин до $t_{\text{макс}} = 300^\circ\text{C}$. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м.; длительность развертки спектра 1 с.

Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали данные, имеющиеся в литературе, спектро-структурные корреляции программы X-Calibur, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST, насчитывающую более 163 тыс. наименований.

Результаты исследований и обсуждение. В составе УВ всех нефтей преобладают насыщенные структуры, среди которых идентифицированы структурные группы алканов, алкилциклогексанов, стеранов, секогепанов, сесквитерпанов, три-, тетра- и пентацикличе-

ских терпанов. Суммарное содержание ароматических УВ, представленных моно-, би-, три-, тетра- и пентациклическими структурами, в смеси УВ невелико, не превышает 4,6% отн.

Состав насыщенных углеводородов. Основной группой УВ всех нефтей являются алканы (таблица). Их относительное содержание несколько снижается в нефтях из фундамента. В смеси УВ возрастает концентрация циклогексанов (сумма метилалкил- и алкилциклогексанов в нефтях из фундамента варьирует от 6 до 21%). Во всех нефтях содержание терпанов существенно превышает концентрацию суммы стеранов.

Относительное содержание групп УВ в нефтях месторождения Белый Тигр

Группа углеводородов	Возраст коллектора		
	Миоцен	Олигоцен	Фундамент*
Алканы	86,18	87,55	84,70
Циклогексаны	3,85	3,96	5,91
Метилциклогексаны	2,68	3,01	4,07
Терпаны	2,47	1,98	1,11
Стераны	0,10	0,07	0,01
Моноарены	0,85	0,67	0,45
Биарены	2,35	1,21	1,80
Триарены	1,45	1,44	1,85
Тетраарены	0,07	0,11	0,11
Пентаарены	0,001	0,002	0,003

* Среднее значение по пяти нефтям.

Все нефти характеризуются сходным молекулярно-массовым распределением н-алканов C_{11} – C_{39} с максимумами, приходящимися на C_{17} и C_{23} (рис. 2, А) и алкилциклогексанов C_{11} – C_{37} , максимумы распределения которых приходятся на C_{15} и C_{17} (рис. 2, Б). Только в нефти из олигоцена содержание циклогексана C_{15} невысоко.

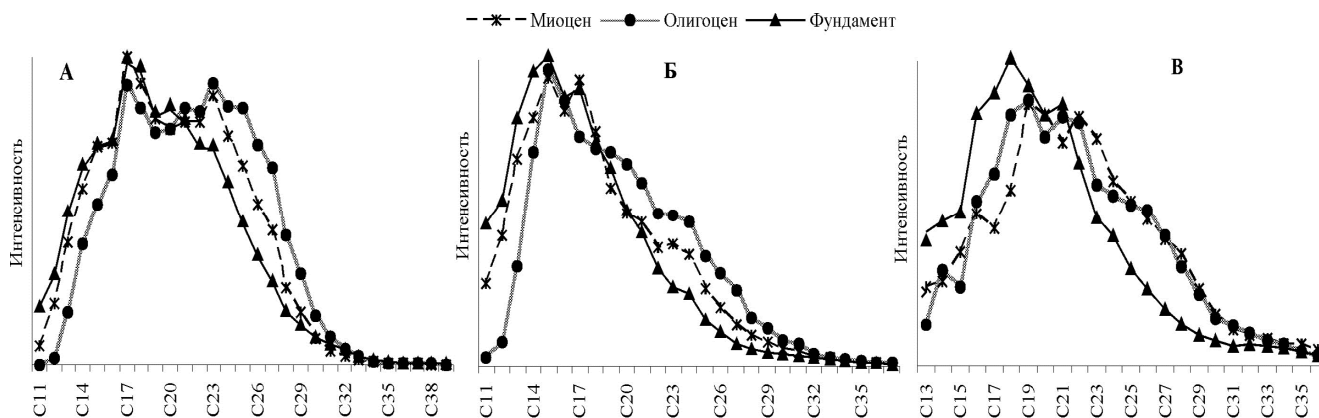


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение н-алканов (А), алкилциклогексанов (Б) и метилалкилциклогексанов (Б)

Метилалкилциклогексаны представлены набором гомологов C_{13} – C_{36} (рис. 2, В), каждый из которых состоит из трех орто-, мета- и параизомеров с преобладанием ортометилзамещенных форм.

Относительное содержание отдельных гомологов н-алканов показывает, что в состав исходного ОВ, продуцировавшего нефти олигоцена и миоцена месторождения Белый Тигр, основной вклад могли вносить прибрежные водоросли, а нефтей фундамента – фито-

планктон (в части из них в смеси с прибрежными водорослями). Однако следует учитывать, что более высокие температуры в залежи фундамента могли привести (за счет деструкции высокомолекулярных алканов) к образованию в смеси дополнительной порции алканов C_{15} – C_{17} . Значения соотношения изопrenoидных алканов пристана и фитана (П/Ф > 2) указывают на окислительную обстановку накопления исходного ОВ всех исследованных нефтей.

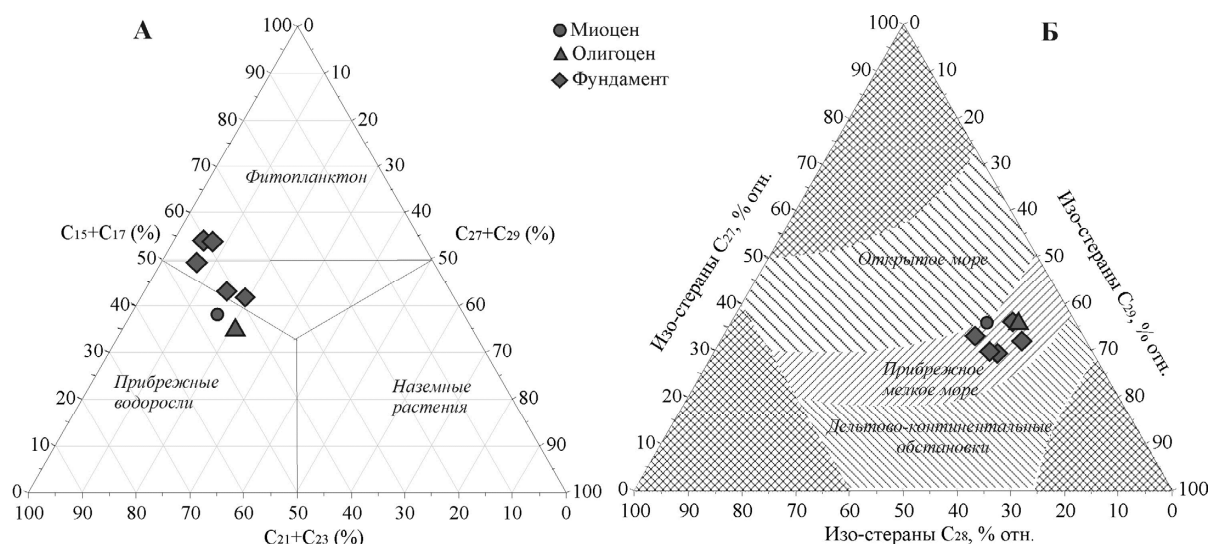


Рис. 3. Распределение в нефтях n-алканов (А) и изо-стеранов (Б)

Стераны присутствуют во всех нефтях в очень низких концентрациях. Среди них резко преобладают регулярные C_{27} – C_{29} . Содержание диастеранов невелико (в нефтях из миоцена несколько выше, чем в остальных). Соотношение содержания изостеранов C_{27} , C_{28} и C_{29} , характеризующее вклад в исходное органическое вещество отдельных видов биопродуцентов [4], позволяет проводить палеогеографические реконструкции условий накопления исходного ОВ [8]. На рис. 3, Б приведено распределение исследованных нефтей в

плоскости соотношения C_{27} – C_{29} стеранов. Видно, что накопление исходного ОВ всех исследованных нефтей могло происходить в прибрежном мелком море.

Суммарное содержание терпанов, представленных би- (сесквитерпаны), три-, тетра- и пентациклическими структурами, во всех нефтях существенно выше, чем стеранов.

Сесквитерпаны являются наиболее представительным классом терпанов и включают изомеры нордримана, дримана и гомодримана с преобладанием дриманов (рис. 4).

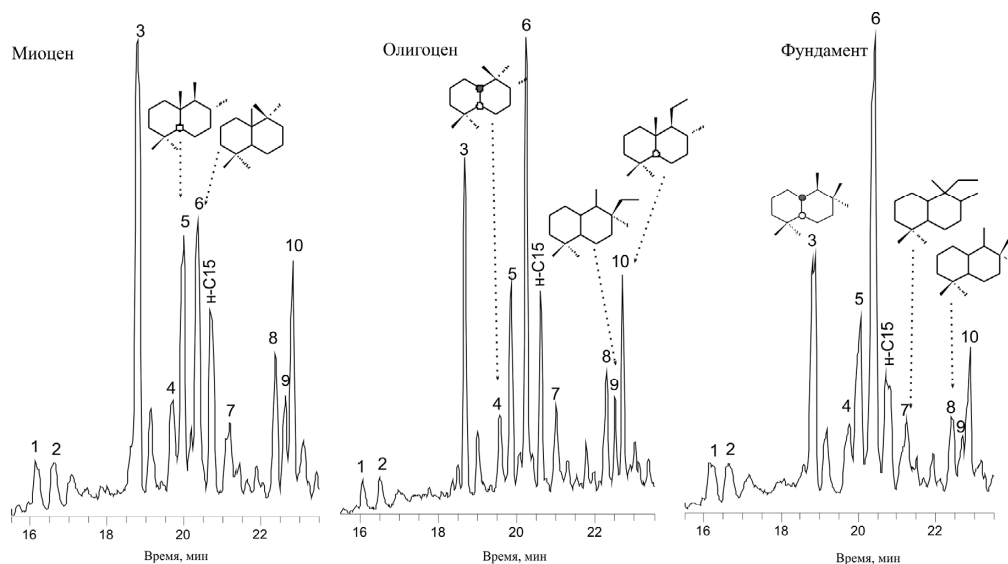


Рис. 4. Масс-хроматограммы (m/z 123) сесквитерпанов нефтей месторождения Белый Тигр: 1, 2 – нордриманы (C_{14}); 3–6 – дриманы (C_{15}); 7–10 – гомодриманы (C_{16})

От миоцена к фундаменту снижается относительное содержание гомодриманов, а среди дриманов – изомера 6, растет содержание изомера 3, что может быть следствием большей термической преобразованности нефти из фундамента.

Трициклические терпаны (T_{20} – T_{36}) доминируют над гопанами в нефти из фундамента (рис. 5). Вверх по стратиграфическому разрезу их относительное содер-

жание снижается, фиксируются только следы T_{31} – T_{36} гомологов, и в нефти из миоцена резко преобладают пентациклические структуры (T_s , T_m , 29–35). Тетрациклический терпан C_{24} присутствует во всех нефтях в малой концентрации. Обнаружено наличие во всех нефтях тетрациклического терпана C_{30} , идентифицированного по наличию в масс-спектре интенсивного сигнала иона m/z 259 и молекулярного иона 414 а.е.м. [9].

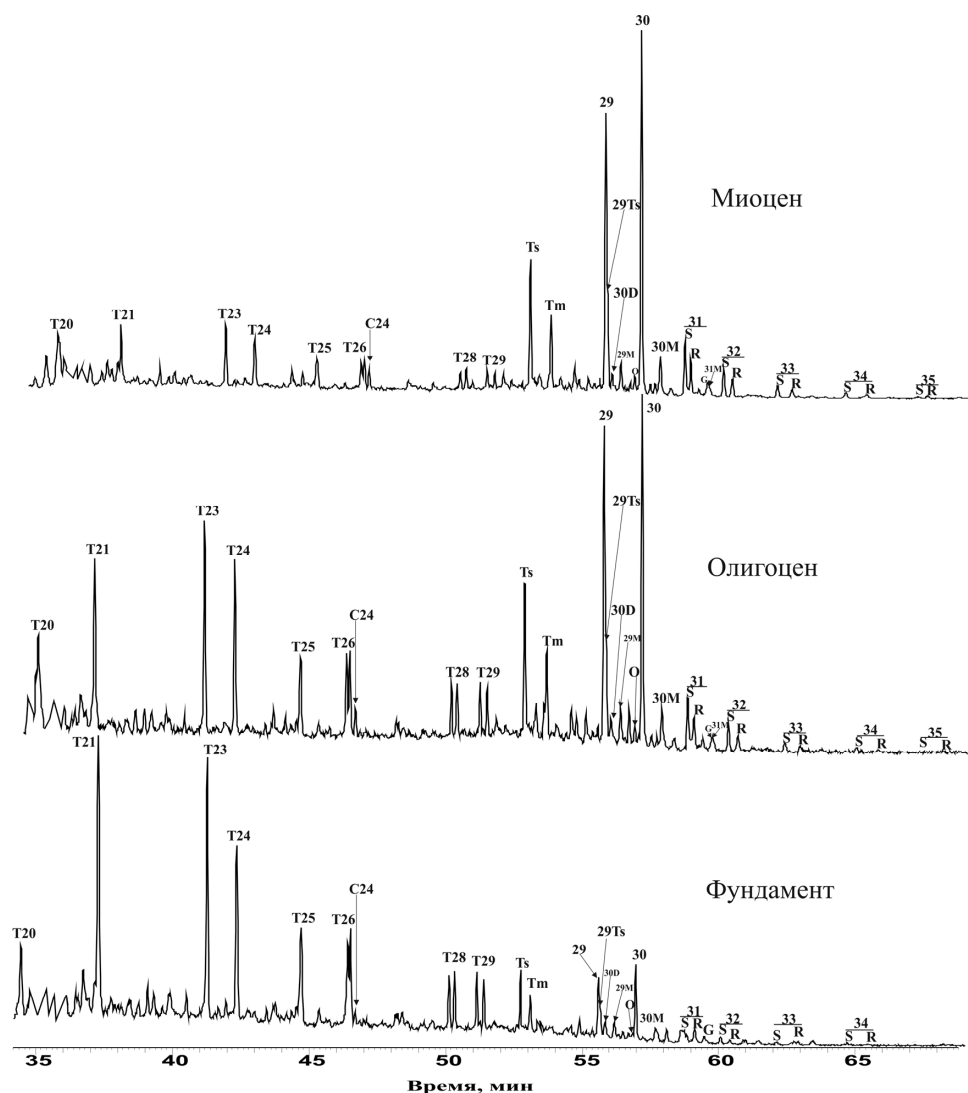


Рис. 5. Масс-фрагментограммы терпанов (m/z 191) нефтей месторождения Белый Тигр

Все нефти содержат небольшое количество гамма-церана (G), свидетельствующее о невысокой солености вод в бассейне седиментации исходного ОВ. Величины отношения T_{26}/T_{25} , составляющие 1,2–1,4 и наличие тетрациклического терпана C_{30} характерны для нефтей, исходный органический материал которых отлагался в озерных обстановках [9, 10]. Неморским обстановкам накопления исходного ОВ отвечает также существенное преобладание терпанов над стеранами [11]. Во всех нефтях присутствует олеанан (O), указывающий на то, что в состав исходного ОВ нефтей месторождения Белый Тигр входили остатки покрытосеменных растений, отлагавшиеся в бассейне (часто дельтовом [12]), не старше мелового [13]. Величина Ts/Tm (1,9–2,2) показывает высокую термическую зрелость всех исследованных нефтей.

Во всех нефтях присутствуют 8,14-секогопаны состава C_{27} , C_{29} – C_{33} . В нефти миоцена зафиксировано, кроме того, наличие C_{34} и C_{35} секогопанов. Среди 8,14-секогопанов в нефтях из фундамента и олигоцена доминируют C_{29} , в нефти из миоцена – C_{27} . Содержание отдельных гомологов в ряду C_{29} – C_{35} снижается с ростом молекулярной массы. Суммарное содержание 8,14-секогопанов в нефти из миоцена высоко, в 2 раза

превышает общее содержание гопанов, в нефтях их фундамента и олигоцена секогопаны и гопапы присутствуют в близких концентрациях. В то же время величина отношения содержания секогопанов (по m/z 123) к C_{30} гопану (по m/z 191) составляет в нефти миоцена лишь 1,6, возрастает в нефти из олигоцена (2,4) и фундамента (4,8). Такое распределение секогопанов, а также тетрациклических терпанов (величина отношения $T_{23}/30$ растет от 0,2 до 3,3) в разрезе может быть следствием большей термической преобразованности нефтей из олигоцена и фундамента и увеличения относительного содержания секогопанов и трициклических гопановых структур [4, 14].

Таким образом, состав насыщенных УВ свидетельствует о большей термической преобразованности нефтей, залегающих в кристаллическом фундаменте, а также о нестабильности фациальных условий накопления материнских толщ, продуцировавших впоследствии нефтяные флюиды. Эти толщи должны включать осадки мелководно-морского, озерного и дельтового генезиса, что отвечает условиям отложения олигоцена и, возможно, нижнего миоцена исследованной территории.

Состав ароматических углеводородов. Содержание ароматических УВ в нефтях составляет 3,4–4,7% от суммы всех УВ. Во всех нефтях доминируют би- и триарены (табл. 1). Биарены на 90–96% представлены нафталинами, а среди триаренов преобладают фенантрены (93–97%). Относительное содержание в смеси биаренов бифенилов, представленных бифенилом и его метил- и диметилзамещенными гомологами, растет от миоцена к фундаменту от 4 до 11%. Во всех нефтях среди метилбифенилов преобладает 3-МБФ, а в минимальной концентрации присутствует 2-МБФ. Содержание флуоренов с преобладанием метилзамещенных максимально в нефтях олигоцена (в среднем 7% от суммы триаренов). Концентрация индивидуальных флуоренов в

изученных нефтях снижаются в последовательностях 1-МФл > 3-+2-МФл > Фл > 4-МФл > 9-МФл.

Молекулярный состав нафталинов и соотношение содержания отдельных соединений для всех исследованных нефтей практически идентичны. На рис. 6 приведено типичное распределение нафталинов в нефтях месторождения Белый Тигр.

Мало отличаются нефти и по составу фенантронов. Концентрация отдельных групп фенантронов во всех нефтях снижается в ряду ДМФ > МФ > ТМФ > Ф.

Молекулярный состав фенантронов, представленный на рис. 7, аналогичен для всех исследованных нефтей за исключением более низкого относительного содержания 1,7-диметилфенантрена в одной из нефтей фундамента.

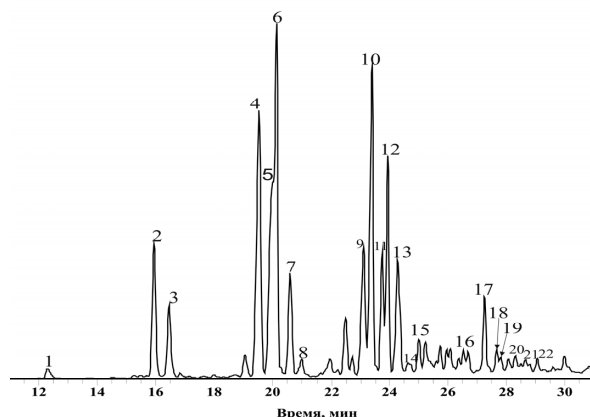


Рис. 6. Масс-фрагментограмма (m/z 128, 142, 156, 170, 184) нафталинов нефти из фундамента:
1 – Н; 2 – 2-МН; 3 – 1-МН; 4 – 2,6-+2,7-ДМН; 5 – 1,7-+1,3-ДМН; 6 – 1,6-ДМН; 7 – 1,4-+2,3-+1,5-ДМН; 8 – 1,2-ДМН;
9 – 1,3,7-ТМН; 10 – 1,3,6-ТМН; 11 – 1,4,6-+1,3,5-ТМН; 12 – 2,3,6-ТМН; 13 – 1,2,7-+1,6,7-+1,2,6-ТМН; 14 – 1,2,4-ТМН;
15 – 1,2,5-ТМН; 16 – 1,3,5,7-ТеМН; 17 – 1,3,6,7-ТеМН; 18 – 1,2,4,6-+1,2,4,7-+1,4,6,7-ТеМН;
19 – 1,2,5,7-+2,3,6,7-ТеМН; 20 – 1,2,6,7-+1,2,3,7-ТеМН; 21 – 1,2,3,6-ТеМН; 22 – 1,2,5,6-+1,2,3,5-ТеМН

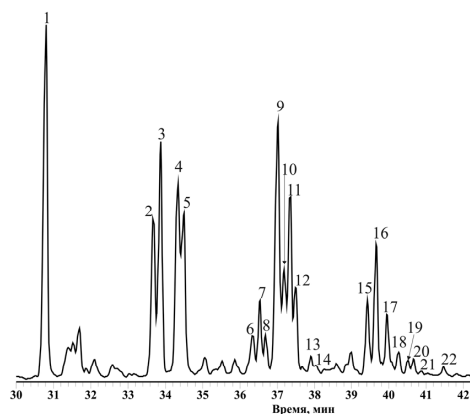


Рис. 7. Масс-фрагментограмма (m/z 178, 192, 206, 220) фенантронов нефти из фундамента:
1 – Ф; 2 – 3-МФ; 3 – 2-МФ; 4 – 9-МФ; 5 – 1-МФ; 6 – ЭФ+3,6-ДМФ; 7 – 2,6-+3,5-ДМФ;
8 – 2,7-ДМФ; 9 – 1,3-+3,9-+2,10-+3,10-ДМФ; 10 – 2,5-+2,9-+1,6-ДМФ; 11 – 1,7-ДМФ; 12 – 2,3-+1,9-ДМФ;
13 – 1,8-ДМФ; 14 – 1,2-ДМФ; 15 – 1,3,6-ТМФ; 16 – 1,3,7-ТМФ; 17 – 1,3,9-+1,6,9-ТМФ;
18 – 1,3,8-+2,3,10-ТМФ; 19 – 1,6,7-ТМФ; 20 – 1,2,7-ТМФ; 21 – 1,2,6-ТМФ; 22 – 1,2,8-ТМФ

Содержание моноаренов в смеси УВ снижается от миоцена к фундаменту (0,9–0,5% отн.) обратно изменению содержания циклогексанов. Среди моноаренов идентифицированы гомологические ряды алкилбензолов C_{11} – C_{30} , имеющих одну неразветвленную алифатическую цепь, их изомеров, содержащих дополнитель-

ную метильную группу, и преобладающих в составе моноаренов диметилалкилбензолов, а также следовых количеств триметилалкилбензолов. В составе изомеров метилалкилбензолов (МАБ), как и среди метилалкилциклогексанов, во всех исследованных нефтях преобладают ортоизомеры. В минимальном количестве

присутствуют 1,4-МАН. Для нефтей из отложений различного возраста месторождения Белый Тигр величина отношения 1,3-МАН к 1,2-МАН, возрастающая с ростом термической преобразованности нефти, меняется незначительно (0,75–0,84), а максимальные значения зафиксированы в нефтях из терригенных толщ.

Содержание тетрааренов в нефтях месторождения Белый Тигр невелико (0,06–0,11% от суммы УВ) и минимально в нефти из миоцена. В составе тетрааренов идентифицированы пирен, флуорантен, хризен, бензантирацен, их метил- и диметилзамещенные производные. Среди тетрааренов во всех нефтях преобладают пирены, среди метилпиренов – 4-метилзамещенный. Пентациклические арены, содержание которых в нефтях изменяется от 0,001% от суммы УВ в нефти из миоцена до 0,003% в нефти из фундамента, во всех нефтях представлены бензфлуорантенами, бензапиренами и их метилзамещенными гомологами.

Полученные данные показывают близость характера распределения и состава ароматических УВ в

исследованных нефтях из миоцена, олигоцена и фундамента.

Совокупность результатов исследования УВ нефтей месторождения Белый Тигр, залегающих в миоцене, олигоцене и фундаменте, показывает сходство состава моно-, би-, три-, тетра- и пентааренов, алканов, алкил- и метилалкилциклогексанов всех нефтей. Некоторые особенности состава нефтей (соотношение содержания гопанов, секогопанов и трициклических терпанов, а также относительное содержание C_{15} – C_{17} n-алканов) могут быть обусловлены различием в термической истории залежей. Состав изопреноидных алканов указывает на близость условий накопления исходного ОВ всех исследованных нефтей, а данные о составе стеранов, тетра- и пентациклических терпанов – на условия формирования состава нефтематеринского вещества всех нефтей, характерные для отложения олигоцена – нижнего миоцена на территории месторождения Белый Тигр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поспелов В.В., Шнип О.А. Геологическое строение и нефтегазоносность Зондского шельфа // Геология нефти и газа. 1997. № 8. С. 32–37.
2. Тьен Х.В. Условия нефтегазообразования и формирования углеводородных скоплений в кайнозойских осадочных бассейнах континентального шельфа СРВ : автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. М., 1999.
3. Гаврилов В.П. Нефтегазоносность гранитов // Геология нефти и газа. 2000. № 6. С. 44–49.
4. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge : University Press, 2005. Vol. 2. 1155 с.
5. Поспелов В.В. Кристаллический фундамент: геолого-геофизические методы изучения коллекторского потенциала и нефтегазоносности. М. : Недра, 2005. 257 с.
6. Bui Thi Luan. Các tầng đá mẹ ở Cuu Long thuộc thềm lục địa Việt Nam // Tạp chí dầu khí. 2004. Т. 11, № 7. Т. 9–15.
7. Trinh Xuan Cuong, Hoang Van Qui, Phan Tu Co, Nguyen Van Huy. The main factors controlling quality of the Bach Ho fractured basement reservoir // The 1-st International conference “Fractured basement reservoir”. Vung Tau, Vietnam, 2004. P. 156–159.
8. Waples D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration // Bulletin of Canadian Petroleum Geology. 1990. Vol. 38. P. 357–380.
9. Holba A.G., Ellis L., Tegelaar E., Singletary M.S., Albrecht P. Tetracyclic polyprenoids: indicators of fresh water (lacustrine) algal input // Geology. 2000. Vol. 28. P. 251–254.
10. Zumberge J.E. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. Vol. 51. P. 1625–1637.
11. Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks // AAPG Bulletin. 1985. Vol. 69. P. 1255–1268.
12. Mello, M.R., Telnaes N., Gaglianone P.C. et al. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins // Org. Geochem. 1988. Vol. 13. P. 31–45.
13. Moldowan J.M., Dahl J.E.P., Huizinga B.J. et al. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. Science. 1994. Vol. 265. P. 768–771.
14. Fazeelat T., Alexander R., Kagi R.I. Effects of maturity on the relative abundances of the 8,14-secohopanes in sediments and oils // J. Chem. Soc. Pak. 1999. Vol. 21. P. 154–163.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 26 марта 2012 г.