

YER ELMLƏRİ

УДК 550.4

**ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОГО АЗЕРБАЙДЖАНА С ЦЕЛЬЮ
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СКОПЛЕНИЙ**

**А.С.Джавадова¹, М.А.Эфендиева¹, Ш.М.Гусейнова¹,
М.Ю.Спасенных², Е.В.Козлова², Е.А.Леушина²**
(Представлено академиком НАНА И.С.Гулиевым)

В образцах нефти, отобранных из месторождения и с естественного выхода нефти в районе Междуречья Куры и Габырры (Западный Азербайджан) методом хромато-масс-спектрометрии, идентифицированы биомаркеры, в том числе адамантан и его гомологи. На основе биомаркерного анализа удалось сделать предположения о типе исходного ОВ, условиях его седиментации и диагенеза, степени зрелости нефти и органического вещества нефтематеринской породы. Анализ молекулярных параметров указывает на морские условия образования исходного органического вещества. По химическому составу, а также по характеру распределения основных биомаркерных показателей изученные нефти можно характеризовать как генетически однотипные. Наблюдаемые отличия в образце из нефтяного сипа связаны со вторичными процессами, в данном случае интенсивной биodeградацией. Комплексная интерпретация геолого-геохимических данных подтверждает необходимость продолжения целевых научно-исследовательских и геологоразведочных работ в районе исследования.

Ключевые слова: нефть, естественные нефтепроявления, биомаркеры, адамантоиды, хромато-масс-спектрометрия, условия формирования

Введение

Нефтегазоносный район Междуречье Куры и Габырры расположен в пределах Западного Азербайджана на границе между Азербайджанской и Грузинской Республиками. Он охватывает территорию от государственной границы страны на северо-западе, а на востоке ограничен Мингечаурским водохранилищем. Здесь на общем фоне сильно расчлененной гористой полосы шириной 10-15 км и протяженностью 120 км выделяются отдельные вершины, с наивысшей отметкой 892 м, которая приурочена к хребту Чобандаг. Этот хребет является непосредственным продолжением хребтов Ахтахтепе и Палантекан. С севера на отрезке Ахтахтепе – Большой Палантекан примыкает Эльдарогинский хребет, который прослеживается

параллельно хребтам Ахтахтепе и Палантекан.

В пределах рассматриваемой территории имеется целый ряд, около 370, выходов нефти, газа и воды [1] в число которых входит и исследуемый в данной работе нефтяной сип Чобандаг. Этот сип, как и некоторые другие сипы приурочены к Алачыгской антиклинали, опрокинутой на юг и расположены севернее поднятия Чобандаг [2].

Место его расположения относится к дислоцированной линии и приурочено к выходам типично верхне-майкопских глин шоколадно-бурого цвета с ярозитом или согласно Стратиграфического кодекса Азербайджана (1998) относится к коцахурскому региолярсу [3].

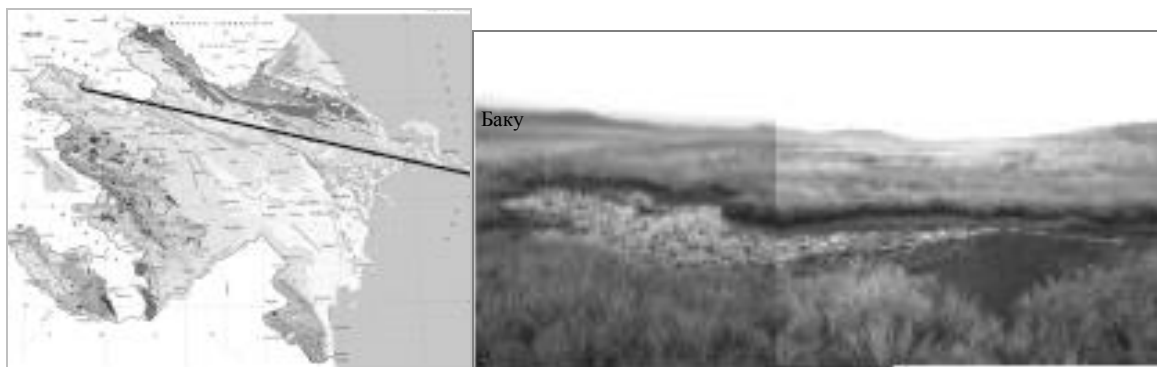


Рис.1. Местоположение и фотография нефтяного сипа

Алычигское антиклинальное поднятие, протяженностью 36 км, расположено на западной части Эльдароугу-Алачыгской антиклинальной зоны и простирается от восточной оконечности Туратапинской антиклинали на западе до вершины Полпойтепе в юго-восточном направлении. Надвиг Алакчыг, простирается под наносами Чатминской долины, а на юго-востоке кулисообразно замещается Эльдароугинским надвигом.

В пределах НГР Междуречья Куры и Габырры к настоящему времени открыты три нефтяных месторождения – Тарсдалляр, Беюк Палантекан и Гюрзундаг. В настоящее время в разработке находится месторождение Тарсдалляр, а два других месторождения законсервированы.

Месторождение Тарсдалляр расположено в пределах восточной части территории НГР Междуречья Куры и Габырры. Залежи нефти приурочены к среднеэоценовым отложениям. В тектоническом отношении месторождение представляет собой асимметричную погребенную антиклинальную складку или локальное структурное поднятие палеоген-мезозойского возраста. Свод и южное крыло поднятия, представляющего собой неогеновую антиклиналь, осложнено продольными разрывными нарушениями надвигового типа, которые хорошо фиксируются на сейсмических разрезах в виде зон сложной сейсмической информации. Эти зоны интерпретируются как тектонические нарушения, относящиеся к палеоген-верхнемеловому возрасту. По нему опущенным является блок, расположенный по северной стороне разрыва. Существование такого тектонического нарушения обуславливает образование тектонически

экранированных ловушек для залежей нефти.

В данной работе представлены результаты геохимических исследований образцов нефти, отобранных с естественного нефтяного сипа в пределах горы Чобандаг и из скважин № 1 и 4 месторождения Тарсдалляр.

Методика исследования

Аппаратура и методика хромато-масс-спектрометрического анализа УВ флюидов: двумерная газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием - прибор Pegasus 4D (LECO). Прибор Pegasus 4D (LECO) оснащен системой бесцепового ввода пробы, времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (МС) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве газ-носителя используется гелий «Марка 6.0» (особой чистоты 99,9999%). Капиллярные колонки помещены в хроматограф Agilent 7890В.

Для анализа 50 мкл нефти растворили в 500 мкл н-гексана, оставили на 30-60 мин для осаждения асфальтенов. Полученный раствор декантировали, анализировали в тот же день путем инъектирования 1.2 мкл при температуре ввода 270°C с делителем потока 1:100, анализ проводили при постоянном токе гелия 1.4 мл/мин. Начальная температура колонки 40°C 3 мин, повышается до 315°C со скоростью 5°C/мин, удерживается 7 мин.

Для экспериментов в двумерном режиме были использованы: первая полярная колонка (Rxi-17Sil MS, Restek, 25 м × 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм), помещенная в печь хроматографа, и вторая неполярная колонка (Rxi-5HT, Restek, 1.6 м × 0.25 мм, толщина фазы 0.10 мкм), помещенная в собственную печь с

программируемой температурой. температура печи второй колонки составляет $+15^{\circ}\text{C}$ по отношению к первой. Период модуляции $4,5\text{ с}$ с импульсом горячего воздуха $1,5\text{ с}$, температура печи модулятора $+20^{\circ}\text{C}$ по отношению к программе печи второй колонки. Прибор оснащен двухступенчатым модулятором с охлажденным воздухом (-80°C),

Температура ПИД детектора 350°C , частота регистрации 100 Гц . Времяпролетный масс-спектрометр детектировал ионы в диапазоне $m/z\ 35\div 450$. Температура источника электронов 250°C , напряжение детектора 1600 В , 70 эВ , частота регистрации спектров 122 Гц . Соединения идентифицированы с применением библиотеки масс-спектров NIST. Анализ данных проводили с помощью ПО ChromaTOF и пакета Microsoft Office 2013.

Результаты хромато-масс-спектрометрических исследований и биомаркерного анализа образцов нефти

Хроматографические исследования дают наиболее полную картину о соединениях, входящих в состав нефти. Сочетание хроматографического разделения с масс-спектрометрией повышает чувствительность и детальность анализа за счет идентификации структурной формулы каждой из молекул в составе нефти. Ограничения метода связаны с температурой кипения анализа: метод применим для соединений, которые могут быть переведены в газовую фазу в токе газа-носителя при температуре не выше 350°C . Исследования молекулярного состава нефти проводили на хромато-масс-спектрометре Pegasus 4D, Leco, в котором сочетается двумерная хроматография и времяпролетная масс-спектрометрия.

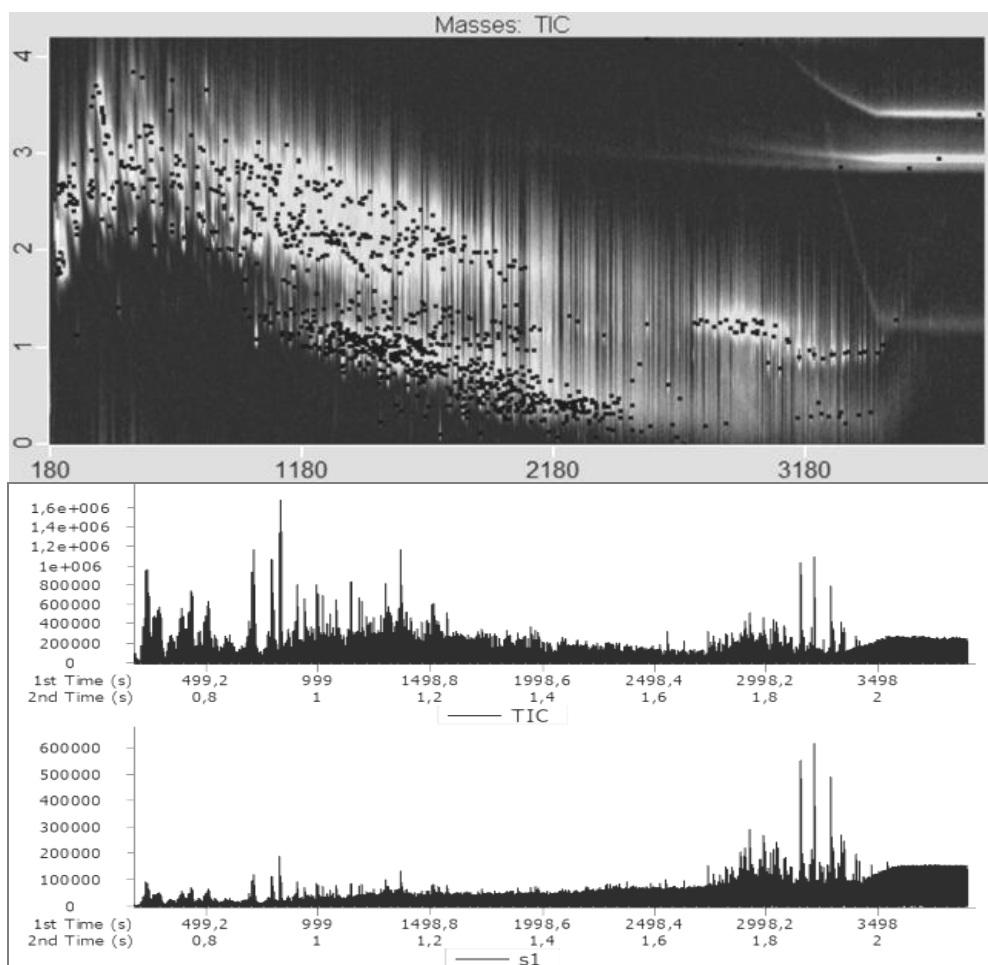


Рис. 2. Хроматограмма GC×GC-TOFMS в 2D и классическом представлении водно-нефтяной пробы с сипа

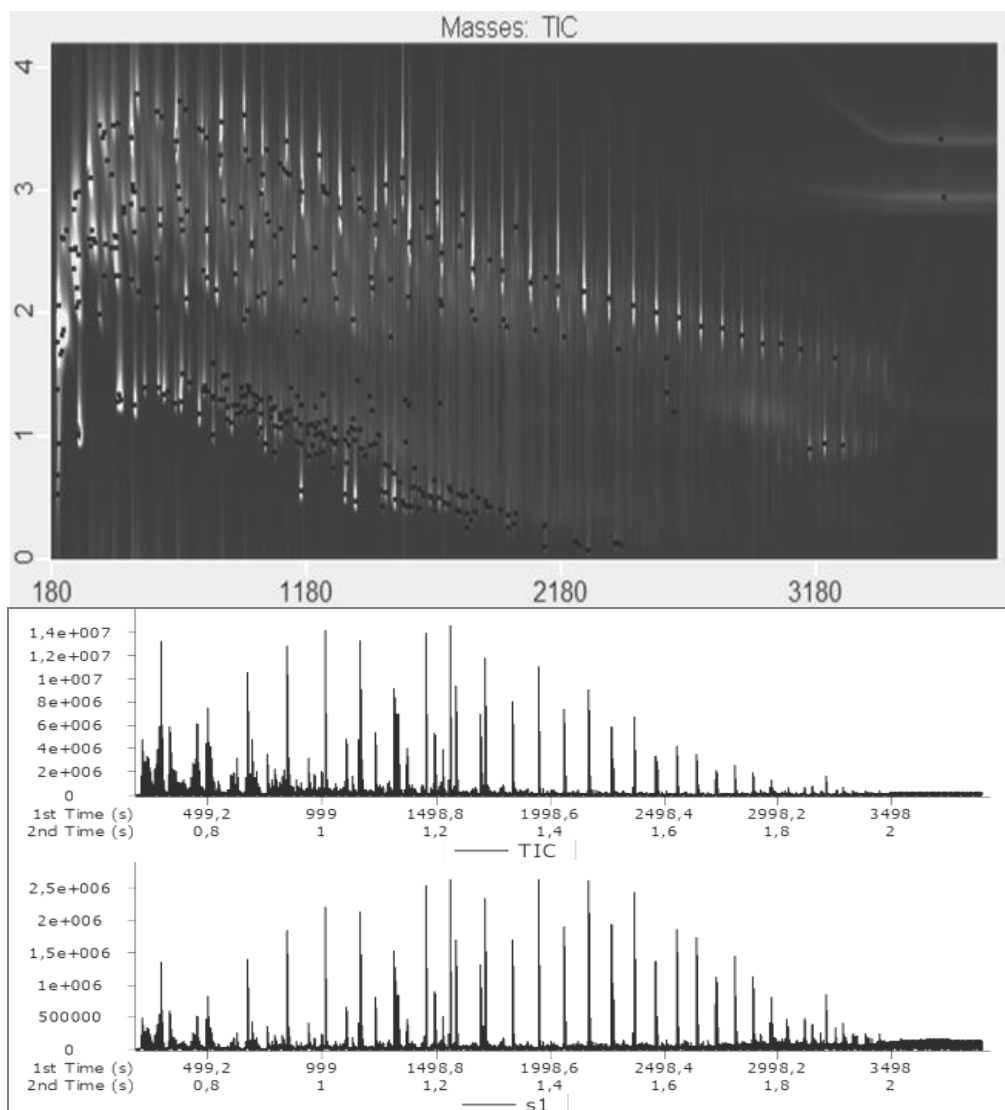


Рис. 3. Хроматограмма GC×GC-TOFMS в 2D и классическом представлении пробы нефти из скв. №1, месторождения Тарсдалляр

Хроматограммы нефти в двумерном и классическом представлении приведены на рисунках ниже (рис. 2-4). Важно отметить, что в связи с особенностями методики высота пика не соответствует его концентрации, для вычисления молекулярных параметров и построения молекулярно-массового распределения использовали площади пиков соответствующих соединений.

Состав пробы из пленки нефти на поверхности воды драматически отличается от двух других (Рис. , **Ошибка! Источник ссыл-**

ки не найден.). В пробе отсутствуют алканы нормального строения, накоплены алициклические УВ (в частности, декалин и его алкилзамещенные производные). Среди УВ алканового ряда идентифицированы только разветвленные C8 и C9.

Ароматические соединения представлены алкил-производными бензола, тетрагидронафталина, бифенила и антрацена. Не найдены типичные для нефтей серо- и азотсодержащие соединения.

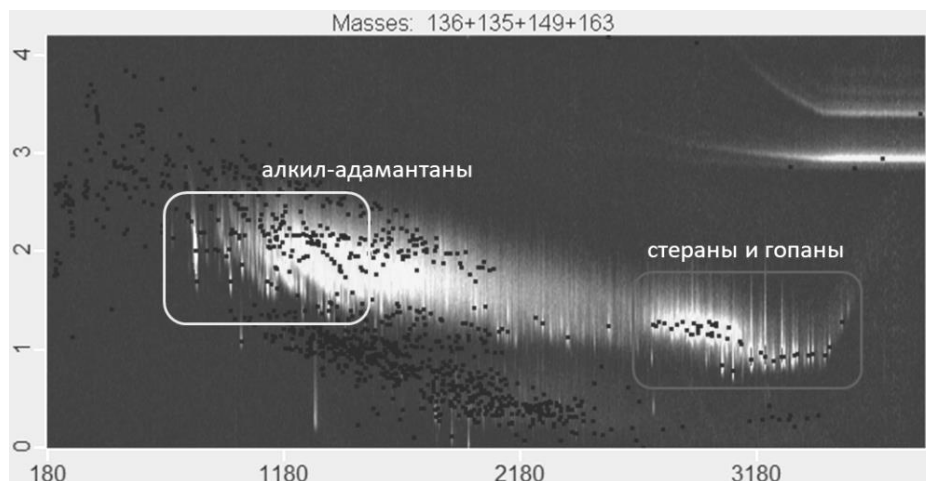


Рис.4. Двумерная хроматограмма в 2D представлении для суммы характеристических ионов алкил-адамантанов m/z 135,136,149,163 в пробе из нефтяного сипа

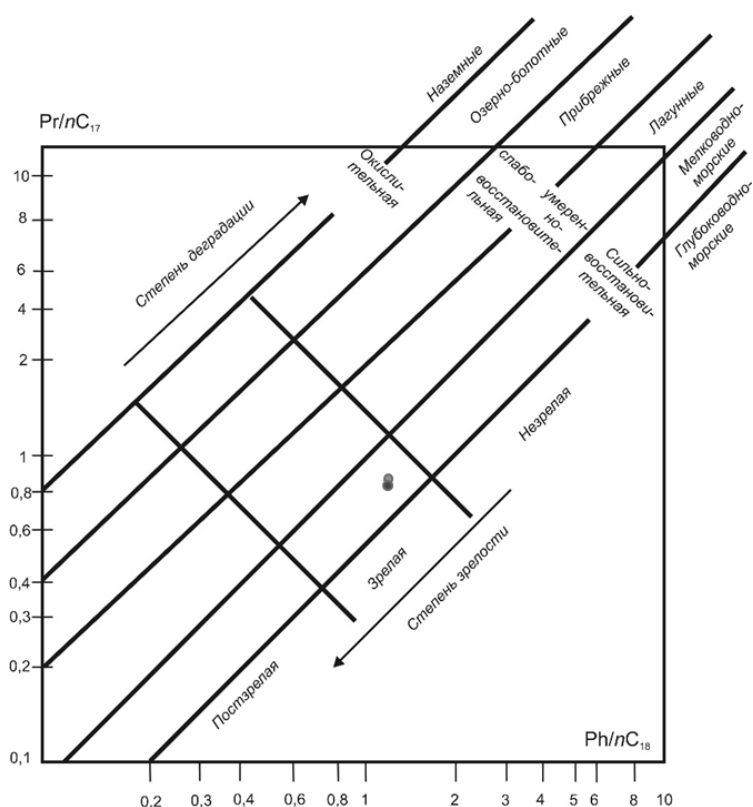


Рис.5. Диаграмма Кеннона-Кессоу для оценки генезиса нефтей месторождения Тарсдалляр

Пробы нефтей, отобранные со скважин месторождения Тарсдалляр, близки по составу между собой, максимума в распределении н-алканов не наблюдается. В пробах идентифицированы изопреноиды – пристан и фитан. По полученным данным показано положение параметров на диаграмме Кеннона-Кессоу (рис.5).

Биомаркерный анализ нефти является одним из наиболее универсальных инстру-

ментов для определения генетических характеристик нефти. На основе биомаркерного анализа можно сделать предположения об исходном ОВ нефти, условиях его седиментации и диагенеза, степени зрелости нефти и органического вещества нефтематеринской породы [3]. Молекулярные и биомаркерные параметры, вычисленные на основе соотношений индивидуальных соединений, приве-

дены в таблице 1. Все признаки указывают на интенсивную биodeградацию пробы, отобранной из нефтяного сипа, находящейся в контакте с водой. Изменения при этом не

затронули распределения и содержания стеранов (основной источник – фитопланктон), а только гопанов, что может служить свидетельством бактериальной деятельности.

Таблица 1

Молекулярные и биомаркерные параметры в исследованных образцах нефти

Параметр	Формула расчета	Нефт. сип	свк. №1	свк. №4
Соотношения индивидуальных n-алканов и изопреноидов				
П/Ф	пристан/фитан	н/д	1.84	1.83
П/С17	пристан/нС17	н/д	1.14	1.13
Ф/С18	фитан/нС18	н/д	0.72	0.71
Ki	(пристан+фитан)/(нС17+нС18)	н/д	0.94	0.93
C27/C17	нС27/нС17	н/д	0.27	0.27
K1	$K1 = \sum (nC10 - nC15) / \sum (nC16 - nC20)$	н/д	1.34	1.30
K2	$K2 = \sum (nC12 - nC20) / \sum (nC21 - nC30)$	н/д	2.17	2.13
K3	$K3 = \sum (nC17 - nC24) / \sum (nC25 - nC35)$	н/д	3.29	3.38
CPI 1	$CPI1 = 1/2 \cdot [(nC15 + nC17 + nC19 + nC21 + nC23) / (nC14 + nC16 + nC18 + nC20 + nC22) + (nC15 + nC17 + nC19 + nC21 + nC23) / (nC16 + nC18 + nC20 + nC22 + nC24)]$	н/д	1.31	1.30
CPI 2	$CPI2 = 1/2 \cdot [(nC25 + nC27 + nC29 + nC31 + nC33) / (nC24 + nC26 + nC28 + nC30 + nC32) + (nC25 + nC27 + nC29 + nC31 + nC33) / (nC26 + nC28 + nC30 + nC32 + nC34)]$	н/д	1.14	1.12
OEP1	$OEP1 = (nC21 + 6nC23 + nC25) / (4nC22 + 4nC24)$	н/д	0.98	0.99
OEP2	$OEP2 = (nC25 + 6nC27 + nC29) / (4nC26 + 4nC28)$	н/д	1.05	1.05
Соотношения индивидуальных ароматических УВ				
MNR	2МН/1МН, МН=метил-нафталин	н/д	1.19	1.18
ENR	2ЭН/1ЭН, ЭН=этил-нафталин	н/д	1.09	1.01
DNR	ДМН= диметил-нафталин	н/д	1.88	1.95
ДБТ/ФЕН	ДБТ=дибензотиофен/ФЕН=фенантрен	н/д	0.01	0.04
4/1-МДБТ	4-МДБТ/1-МДБТ, МДБТ=метил-дибензотиофен	н/д	3.23	3.26
MPI	$(2+3МФ)/(1+9МФ)$, МФ=метил-фенантрен	н/д	0.60	0.62
Биомаркерные параметры проб нефти				
Ts/Tm	гопаны, m/z 191	1.08	1.96	1.89
C29/C30	гопаны, m/z 191	0.83	0.44	0.41
MAS	Моноароматические стероиды, m/z 253	0.24	0.24	0.20
TAS	Триароматические стероиды, m/z 231	0.13	0.17	0.18
GAM/HOP	гопаны, m/z 191	<0.01	<0.01	<0.01
C31HSR	гопаны, m/z 191	0.75	0.65	0.77
C35/sum HOP	гопаны, m/z 191	1.92	2.22	2.23
C35/C34	гопаны, m/z 191	0.59	0.66	0.69
C35S/C34S	гопаны, m/z 191	0.54	0.60	0.66
C27:C28:C29	стераны, 217, 218	40:36:25	39:31:30	43:34:23
dia/reg ster	стераны, 217, 218	0.26	0.29	0.19
dia/(dia+reg)ster	стераны, 217, 218	0.21	0.23	0.16
C28/C29 ster	стераны, 217, 218	1.45	1.00	1.50

Выводы

Анализ молекулярных параметров позволяет сделать вывод о морской природе исходного органического вещества исследованных образцов нефти. Об этом в соответствии с систематикой параметров нефти свидетельствуют:

- распределение алканов без ярко выраженного максимума с большим вкладом легких гомологов;
- низкое отношение алканов $C_{27}/C_{17}=0.27$;
- соотношение регулярных стеринов в среднем $C_{27}:C_{28}:C_{29}=40:35:25$ с преобладанием C_{27} над C_{29} .

Отношение изопреноидов пристана и фитана $P/F = 1.83$ отражает восстановительные условия осадконакопления. Проба нефти с нефтяного сипа подверглась значительной биодеградацией, по-видимому, бактериальной деятельности.

В результате проведенных исследований в изученных флюидах обнаружены адамантан и его гомологи. Известно, что количественное содержание адамантанов преимущественно определяется химическим типом нефти и источником их генерации. Не стоит также исключать вероятность образования

адамантановых структур в процессе изомеризации в ходе миграции нефтяных углеводородов в потоке глубинных флюидов [4,5].

Комплексная интерпретация геолого-геохимических данных позволяет сделать выводы о необходимости продолжения целевых научно-исследовательских и геолого-разведочных работ в районе исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агабеков М.Г., Мамедов А.В. 1960. Геология и нефтегазоносность Западного Азербайджана, Б.: Азерб.нешр, 355 с.
2. Javadova A.S., Afandiyeva M.A., Guliyev I.S., Guseynova Sh., Vahabov U.V. Oil seeps as indicators of hydrocarbon potential in the Kura and Gabyrry interfluvial area, Western Azerbaijan AAPG GTW: Exploration and Production in the Black Sea, Caucasus and Caspian Region, 18-19 September, 2019, Batumi, Georgia, Book of Abstracts, p. 42
3. Азербайджанын стратиграфия кодекси (гянул вятявсийялярин мяджмусу), Б.: Nafta Press 1998, 110 с.
4. Goodwin N.R.J., Abdullayev N.R., Javadova A., Volk H., Riley G. Diamondoids reveal one of the world's deepest petroleum systems, South Caspian Basin, Azerbaijan. Journal on Petroleum Geology, London, 1Q 2020.
5. Гулиев И.С., Мартынова Г.С., Максакова О.П., Бабаев Ф.Р., Нанаджанова Р.Г., Джавадова А.С. Адамантаноиды в нефтях как показатели наличия нефтематеринских пород на больших глубинах, Абшеронский архипелаг, Южно-Каспийская впадина. АНХ, #02, 2020, с. 4-9

¹ Институт нефти и газа НАНА, Азербайджан

² Сколковский институт науки и технологий, Россия
huseynova_shalala@yahoo.com
milyakozlova@mail.ru

NEFT NÜMUNƏLƏRİNİN GEOKİMYASI AZƏRBAYCANIN QƏRB HISSƏSİNDƏ ÇÖKÜNTÜTOPLANMA VƏ KARBOHİDROGEN YATAQLARININ YARANMA ŞƏRAİTİNİN GÖSTƏRİCİSİ KİMİ

A.S.Cavadova., M.A.Əfəndiyeva , Ş.M.Hüseynova,
M.Y.Spasennix , Y.V.Kozlova , Y.A. Leuşina

Xromato-mass-spektrometriya üsulu ilə Kür və Qabırçı çayları arası ərazisində (qərbi Azərbaycan) yerləşən yataqdan və təbii neft çıxışından götürülmüş neft nümunələrində biomarkerlər, o cümlədən adamantan və onun homoloqları aşkar edilmişdir. Biomarkerlərin təhlili nəticəsində üzvi maddənin növü, çöküntütoplanma şəraiti, diagenezi, neftlərin və ana süxurların yetişənliyi dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Analizlərin nəticələri üzvi maddənin dəniz şəraitində əmələgəlməsini göstərir. Geoloji-geokimyəvi məlumatların təhlili əsasında bu ərazidə elmi-tədqiqat və geoloji kəşfiyyat işlərinin məqsədyönlü şəkildə aparılmasının vacibliyi vurğulanır.

Açar sözlər: neft, təbii neft çıxışları, biomarkerlər, adamantoidlər, xromato-mass-spektrometriya, çöküntütoplanma şəraiti

GEOCHEMISTRY OF THE OIL SAMPLES FROM THE WESTERN AZERBAIJAN AS AN INDICATOR OF DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND HYDROCARBON ACCUMULATIONS

A.S.Javadova , M.A.Efendiyeva , Sh.M.Huseynova ,
M.Y.Spasennix , Y.V.Kozlova , Y.A Leushinana

Biomarkers, including adamantane and its homologues, have been identified in hydrocarbon fluids taken from the Kura and Gabyrry interfluvial area (Western Azerbaijan). Biomarker analysis supports our understanding of the depositional environment, type of the organic matter, diagenesis, the maturity and type of source rocks in the area of study. Analysis of molecular and biomarker parameters suggests that hydrocarbons analyzed deposited in marine environment. The comprehensive interpretation of geological and geochemical data confirms the need to continue targeted scientific researches and geological exploration works in and around the study area.

Keywords: oil, natural seeps, biomarkers, adamantoids, chromato-mass spectrometry, depositional environment