

УДК 543.8 (571.1)

Е.В. Козлова<sup>1</sup>, Н.П. Фадеева<sup>2</sup>, Г.А. Калмыков<sup>3</sup>, Н.С. Балужкина<sup>4</sup>, Н.В. Пронина<sup>5</sup>,  
Е.Н. Полудеткина<sup>6</sup>, О.В. Костенко<sup>7</sup>, А.Ю. Юрченко<sup>8</sup>, Р.С. Борисов<sup>9</sup>,  
А.Ю. Бычков<sup>10</sup>, А.Г. Калмыков<sup>11</sup>, Р.А. Хамидуллин<sup>12</sup>, Е.Д. Стрельцова<sup>13</sup>

## ТЕХНОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КЕРОГЕНОНАСЫЩЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)<sup>14</sup>

Мировой интерес к сланцевой нефти спровоцировал повышенное внимание к российским нетрадиционным нефтематеринским свитам, к которым относятся баженовская свита Западной Сибири, доманиковые отложения в Волго-Уральском регионе, низы майкопской серии в Предкавказье. Значительное содержание параавтохтонного битумоида в глинисто-карбонатных, глинисто-кремнистых, карбонатно-глинисто-кремнистых породах с низкими фильтрационно-емкостными свойствами приводит к значительным ошибкам в определении генерационного потенциала органического вещества (ОВ), которым насыщены эти породы. На основании огромной базы данных исследования ОВ баженовской свиты предложены оптимальная методика изучения нефтематеринского потенциала и оценки количества продуцируемых углеводородов керогенонасыщенными породами, включающая комбинирование пиролиза методом Рок-Эвал до и после экстракции с разными типами экстракции, сравнение битуминологических и пиролитических характеристик, определение группового состава битумоидов, хроматографию и хромато-масс-спектрометрию.

*Ключевые слова:* нефтематеринские породы, баженовская свита, пиролиз Рок-Эвал, битумоид, параавтохтонный битумоид, кероген.

World interest in «shale oil» provoked special attention to the Russian unconventional oil source rocks. Among them one should note Bazhenov Formation of the West Siberia, Domanik deposits of the Volga-Ural region, Maikop series of the Precaucasus area. Increased amount of parautochthonous soluble organic matter in clayey-carbonate, clayey-siliceous, carbonate-clayey-siliceous deposits with low reservoir properties results in significant uncertainties in identification of generation potential of the organic matter. Based on a massive database for Bazhenov Formation organic matter research we suggested an optimum technique of source rock potential studies and assessment of the produced hydrocarbons amounts in deposits enriched in kerogen. It includes pyrolysis Rock-Eval combination before and after extraction by various solvent types,

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с.; *e-mail:* miliyakozlova@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, вед. науч. с.; *e-mail:* fadeeva\_nataly@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с., доцент; *e-mail:* gera64@mail.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail:* nataliabalushkina@mail.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, доцент; *e-mail:* nvproncl@geol.msu.ru

<sup>6</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с.; *e-mail:* poludetkinaelena@mail.ru

<sup>7</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, аспирант; *e-mail:* kostehko@inbox.ru

<sup>8</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, аспирант; *e-mail:* annette1988@inbox.ru

<sup>9</sup> Институт нефтехимического синтеза РАН, ст. науч. с.; *e-mail:* borisov@ips.ac.ru

<sup>10</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор; *e-mail:* andrewbychkov@rambler.ru

<sup>11</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail:* a.g.kalmykov@gmail.com

<sup>12</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, науч. с.; *e-mail:* khra@geol.msu.ru

<sup>13</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, ст. науч. с.; *e-mail:* elstrelc@yandex.ru

<sup>14</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 14.581.21.0008 от 03.10.2014 г., Уникальный идентификатор RFMEFI58114X0008).

comparison of bituminological and pyrolysis parameters, definition of group composition of soluble organic matter, chromatography and chromatomass-spectrometry.

*Key words:* source rocks, the Bazhenov Formation, Rock-Eval pyrolysis, bitumen (soluble organic matter), parautochthonous bitumen, kerogen.

**Введение.** В последнее время возрос интерес к потенциально нефтематеринским свитам, включающим доманикитные и доманикоидные концентрации с содержанием  $C_{орг}$  от 2–2,5 до 40–50%, это формации Баккен (штат Северная Дакота, США и Канада), Игл Форд (юго-запад Техаса), Монтерей (штат Калифорния, США), Пермиан Базин (штаты Техас и Нью-Мексико, США), баженовская свита (Западная Сибирь), верхнедевонские–турнейские карбонатные породы доманиковых отложений Волго-Уральского и Тимано-Печорского регионов, майкопская серия (хадумская свита в Западном и Восточном Предкавказье и др.). Несмотря на значительное количество ОВ, преобладание сапропелевой составляющей и высокую степень преобразованности (на уровне главной зоны нефтеобразования), весьма проблемно с помощью стандартной методики определить генерационный потенциал породы, а главное — оценить количество нефтяных углеводородов и гетероэлементов, содержащихся в матрице и способных к миграции в коллекторские горизонты под действием тех или иных сил (механическое воздействие, растворение и т.п.). Однако подобные расчеты совершенно необходимы для изучения нефтяных систем, моделирования процессов нефтеобразования в осадочном разрезе, при поиске промышленных скоплений углеводородов и прогнозировании новых месторождений не только в отложениях баженовской свиты, но и в других керогенонасыщенных породах при отсутствии явных коллекторских горизонтов.

Отложения баженовской свиты ( $J_3-K_1$ ) распространены на всей территории Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна на глубине 2500–3000 м, имеют незначительную мощность (до 30 м), подстилаются абалакской свитой и перекрываются толщей неокомского возраста. Кероген-глинисто-карбонатно-кремнистые породы баженовской свиты по количеству породообразующих компонентов разделяются на несколько литофизических типов: глинисто-кремнистые; карбонатно-кремнистые; карбонатные; пачки чередования керогено-глинисто-кремнистых, кремнистых, глинисто-кремнистых и карбонатно-кремнистых пород; кремнисто-радиоляритовые; керогено-глинисто-кремнистые породы [Балушкина, 2009; Балушкина и др., 2013]. По статистике, приведенной для пород месторождений Салымской группы (Широтное Приобье), наименьшим содержанием  $C_{орг}$  (масс.%) характеризуются породы со значительной примесью карбонатного материала ( $C_{орг}=1,5\div 3,5$ ), наибольшими — керогено-глинисто-кремнистые литофизические типы нижней ( $C_{орг}=9,9\div 11,7$ ) и

верхней подсвит ( $C_{орг}=11\div 13,6$ ). Для глинисто-кремнистых отложений характерное содержание  $C_{орг}$  составляет 7–8 масс.%. Породы баженовской свиты имеют высокий (до превосходного) генерационный потенциал, который варьирует в широких пределах, достигая 80–100 кг УВ/т породы, и являются нефтепроизводящими, т.е. способными генерировать углеводороды (УВ) и гетероатомные соединения нефтяного ряда (ГАС НР). При этом свободная микронепть в породах баженовской свиты присутствует далеко не всегда, чаще всего «легкие» компоненты ОВ связаны химическими, водородными, ван-дер-ваальсовыми и другими связями и совершенно неотделимы от керогена в природном состоянии. Органическое вещество состоит из керогена (нерастворимой части) и битумоида (части ОВ, растворяющейся в низкокипящих органических растворителях). По генетической типизации автохтонным синбитумоидом является битумоид, «закономерно входящий в состав любого синхронного осадку рассеянного ОВ и являющийся источником микронепти» [Неручев, 1969]. Эпибитумоиды образуются при первичной миграции из других слоев наиболее восстановленных компонентов ОВ; разности, включающие те и другие элементы, называются смешанными битумоидами (или миктобитумоидами).

Для ОВ пород баженовской свиты характерно наличие параавтохтонных битумоидов — миграционной части синбитумоида, оторвавшейся от исходного ОВ, но не покинувшей пределы нефтематеринской породы [Вассоевич, 1968]. В баженовской свите параавтохтонные битумоиды



Рис. 1. Фото керн доломитизированной кремнисто-радиоляритовой породы при дневном (а) и ультрафиолетовом (б) освещении

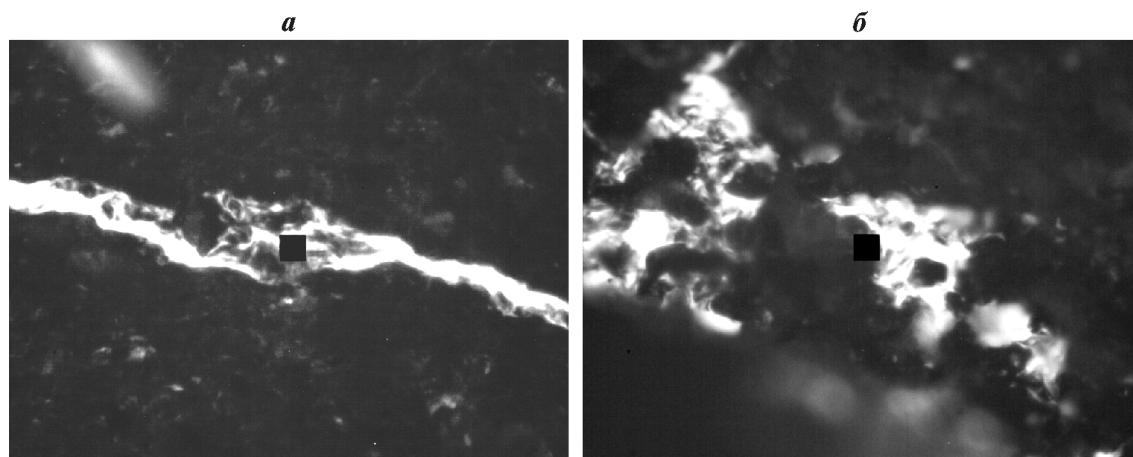


Рис. 2. Микрофотографии ОВ баженовской свиты под люминесцентным микроскопом — люминесцирует подвижная микро-нефть, заполняющая микротрещины (а) и поры (б), размер метки в центре кадра 5×5 мкм

моиды фиксируются на макроуровне только в сильнотрещиноватых прослоях радиоляритов — кремнисто-радиоляриевом литофизическом типе (рис. 1). Основной объем порового пространства глинисто-карбонатно-кремнистой минеральной массы пород связан с пустотами, образованными вследствие растворения скелетов радиолярий. Диаметр пустот растворения скелетов радиолярий достигает 100 мкм, длина 250 мкм, часть этих пустот может быть впоследствии частично или полностью доломитизирована. Кроме микрокаверн растворения радиолярий большое количество более мелких пустот присутствует в кремнистой массе пород. Эти участки сложены микрокристаллами кварца, а сами поры представляют собой пустоты между отдельными кристаллами или их скоплениями. Пустотное пространство заполняется подвижной микро-нефтью, и порода обладает способностью к свечению в ультрафиолете [Хамидуллин и др., 2013].

На микроуровне подвижный компонент микро-нефти фиксируется под люминесцентным микроскопом в немногочисленных порах и трещинах (рис. 2), в том числе в пустотах, приуроченных к керогену (рис. 3). Подобного рода пустоты выявлены во многих керогенонасыщенных аналогах

баженовской свиты, они получили название керогеновой пористости (kerogen porosity) [Loucks et al., 2009]. Размер индивидуальных пор не превышает 1 мкм, что сопоставимо с размерами молекул углеводородов нефтяного ряда. Соединяясь между собой, поры образуют полости размером >2 мкм.

Для изучения ОВ пород баженовской свиты представители разных научных школ использовали широкий спектр методов, включающих оптические, химические, физико-химические и физические методы [Лопатин, Емец, 1987; Дахнова и др., 2007; Дахнова, 2007; Самойленко, 2011; Конторович и др., 2009]. Несмотря на использование самых современных и детальных методик исследования, по классической схеме невозможно охарактеризовать подвижную часть микро-нефти, выделяемую ОВ баженовской свиты. Эксперименты с пиролизом пород, в разной степени обработанных органическими растворителями, позволили выработать алгоритм оперативного и адекватного анализа, представляющего качественные и, что наиболее важно, термические характеристики ОВ, и выделить ту часть битумоида, которая способна мигрировать внутри пласта в прослой с повышенными фильтрационно-емкостными характеристиками.

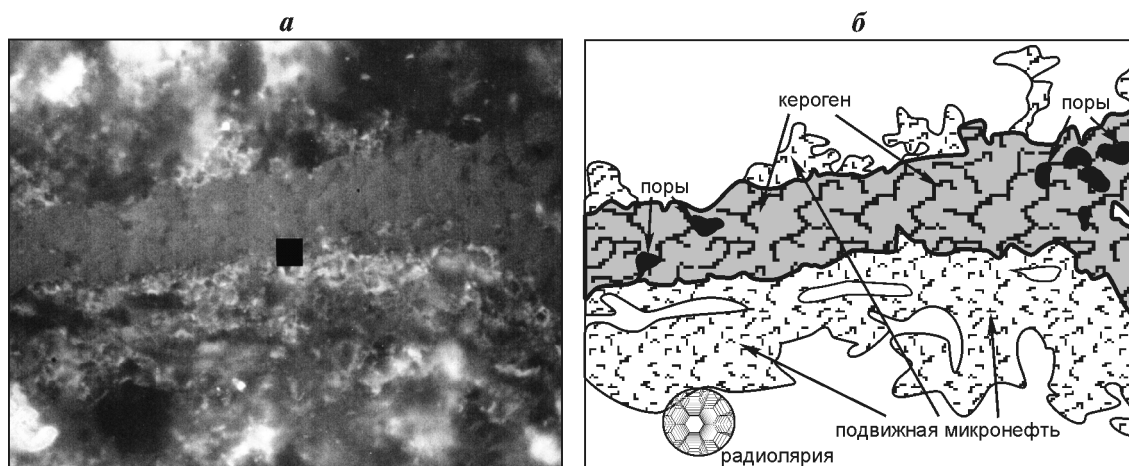


Рис. 3. Микрофотография ОВ баженовской свиты под люминесцентным микроскопом (а) и схематический рисунок (б). Масса керогена окружена люминесцирующей подвижной микро-нефтью; размер метки в центре кадра 5×5 мкм

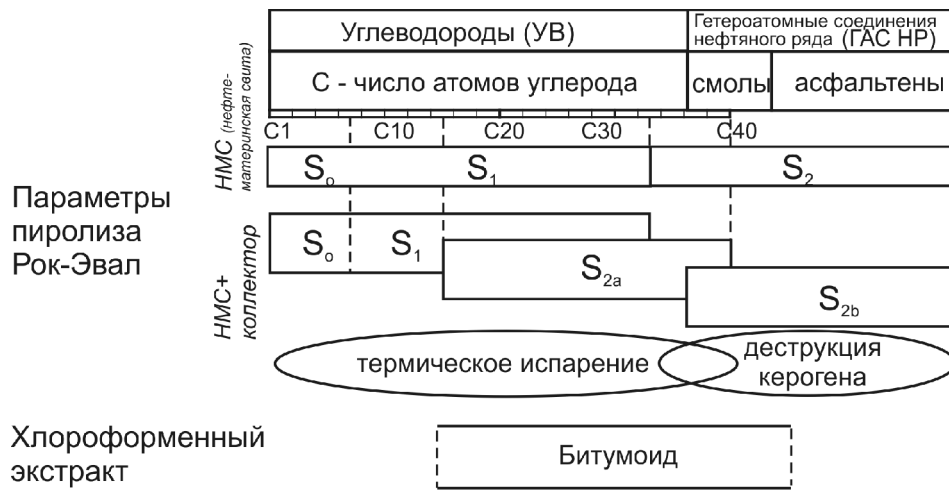


Рис. 4. Соотношение данных пиролиза и состава углеводородов и гетероатомных соединений нефтяного ряда для пород баженовской свиты

Как и при исследованиях любых нефтематеринских отложений, ОВ баженовской свиты нельзя исследовать без изучения литологического состава пород и характеристики распределения ОВ (керогена и битумоидов) в породе. Для темноцветных многокомпонентных (кероген, карбонаты, кремнистая и глинистая составляющие) пород баженовской свиты распределение параавтохтонных и автохтонных битумоидов можно зафиксировать при *изучении аншлифов под люминесцентным микроскопом* или с помощью *капельной люминесценции* на недробленных образцах керна под люминесцентной лампой. К сожалению, массовый люминесцентно-битуминологический анализ для характеристики ОВ пород баженовской свиты не дает необходимой информации из-за высокого содержания параавтохтонных битумоидов, вызывающих концентрационное тушение, что не позволяет оценить свечение растворенных битумоидов.

Основную и наиболее полную характеристику соотношения нефтематеринского потенциала породы и параавтохтонных битумоидов можно выявить при комбинировании химико-битуминологического анализа и пиролиза методом Рок-Эвал.

**Пиролиз Рок-Эвал.** Методика пиролиза на аппаратуре Рок-Эвал (Rock-Eval, «Vinci Technology»), разработанной во Французском институте нефти и вошедшей в нефтяную геологию с 1980-х гг., подробно описана во многих работах, в том числе применительно к изучению баженовской свиты [Espitalie, 1984; Тиссо, Вельте, 1981; Гончаров, Харин, 1982; Меленевский, 1985; Лопатин, Емец, 1987; Дахнова, 2007; Самойленко, 2011].

На приборе «RockEval-6» в потоке инертного газа в интервале температуры до 300 °С при «термическом испарении» происходит десорбция свободных и сорбированных углеводородов, входящих в состав попутных газов и нефтей (УВ метанового ряда, ароматические и др.) (пик S<sub>1</sub>, мг УВ/г породы). В интервале термического раз-

ложения (деструкции) керогена при постепенном нагревании от 300 до 650 °С происходит собственно пиролиз (термолиз), в результате которого ОВ превращается в газообразные углеводороды (сумма смолисто-асфальтеновых компонентов (ГАС НР) свободных битумов и УВ, образовавшихся при высокотемпературном крекинге; пик S<sub>2</sub>, мг УВ/г породы). В ряде случаев на пирограммах наблюдается двойной пик S<sub>2</sub>. Тогда пик S<sub>1</sub> отражает вклад «легкой нефти» (углеводороды C<sub>1-14</sub>), подпик S<sub>2a</sub> соответствует «тяжелой нефти» (C<sub>15-40</sub>), выделяющейся в результате термического испарения, но удерживаемой (сорбируемой) смолистыми компонентами, а S<sub>2b</sub> — представляет продукты деструкции керогена [Баталин, Вафина, 2013] (рис. 4). Температура, при которой отмечается наибольшая интенсивность выхода УВ в пределах пика S<sub>2</sub>, обозначается как T<sub>max</sub>. Третий пик (S<sub>3</sub>), измеряемый инфракрасной ячейкой при 300–390 °С, фиксирует количество CO<sub>2</sub> (мг CO<sub>2</sub>/г породы). Общее содержание C<sub>орг</sub> (total organic carbon, ТОС) вычисляется из количества образуемых углеродсодержащих соединений CO, CO<sub>2</sub> и УВ. По данным пиролиза вычисляются значения индексов: PI — индекс продуктивности (production index,  $PI = S_1 / (S_1 + S_2)$ ), водородный индекс (hydrogen index, HI) — отношение количества органических соединений S<sub>2</sub> к содержанию C<sub>орг</sub> ( $HI = S_2 / TOC \cdot 100\%$ ) [Espitalie, 1984; Тиссо, Вельте, 1981].

Перераспределение параавтохтонного битумоида в пласте фиксируется по соотношению пиков S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>. В породах, генерирующих УВ, это соотношение незначительно меньше фонового, а в коллекторских горизонтах — больше [Lopatin et al., 2003]. На графиках зависимости S<sub>1</sub>/ТОС и β<sub>S1</sub>/ТОС (рис. 5) кремнисто-радиоляритовые породы и прослои этих отложений в пачках чередования керогено-глинисто-кремнистых, кремнистых, глинисто-кремнистых и карбонатно-кремнистых пород выделяются отдельными полями и характеризуются способностью аккумулировать ми-

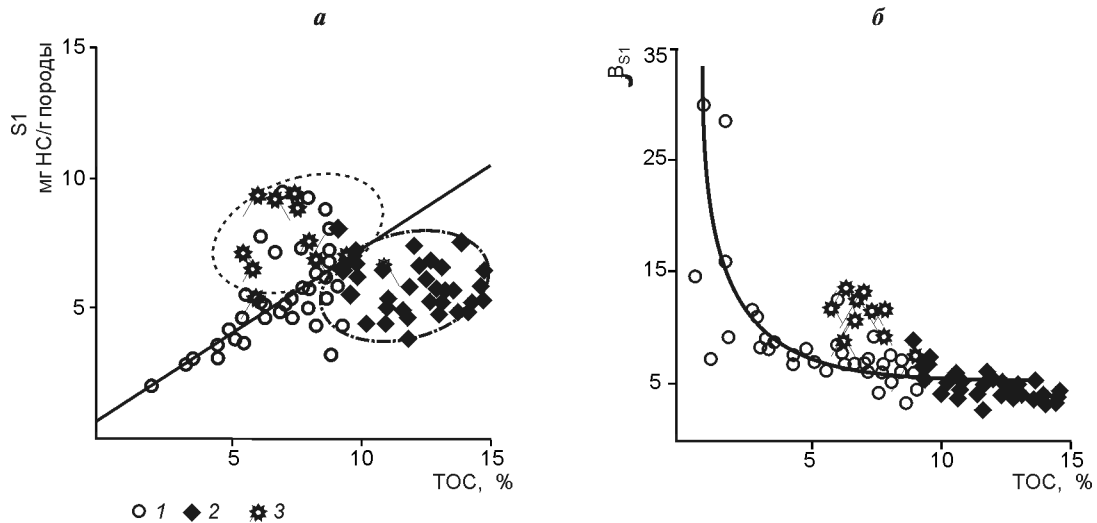


Рис. 5. Зависимость  $S_1/TOC$  (а) и  $\beta_{S1}/TOC$  (закономерность Успенского–Вассоевича) (б) для пород баженовской свиты Салымской площади. Литофизические типы пород: 1 — глинисто-кремнистые, карбонатно-кремнистые и чередование керогено-глинисто-кремнистых, кремнистых, глинисто-кремнистых и карбонатно-кремнистых; 2 — керогено-глинисто-кремнистые; 3 — кремнисто-радиоляритовые

грационные битумоиды из соседних прослоев. Керогено-глинисто-кремнистые породы, наоборот, при повышенных значениях  $S_2$  и ТОС (по отношению к другим литофизическим типам) характеризуются потерей образованного битумоида и уменьшением количества  $S_2$ .

**Прослой с повышенным количеством миграционных битумоидов** можно выделить в разрезе по ряду параметров — высокому соотношению  $S_1/S_2$ , индексу продуктивности  $PI > 0,5$ , аномальным показателям  $T_{max}$  (рис. 6). Помимо вышеперечисленных параметров для выявления интервалов продуктивных пластов в разрезе скважин предложено использовать изменение водородного индекса [Чахмахчев, Волкова, 1994]. Выявлено, что значения  $HI < 50$  мг УВ/г ТОС при индексе продуктивности  $> 0,5$  могут указывать на вскрытие продуктивного объекта или пород с очень высокой концентрацией подвижных битуминозных компонентов. Низкие значения  $HI$  легко объясняются отсутствием в пластах-коллекторах заметной концентрации ОВ,

исчезающе низкое содержание которого определяет крайне малые значения этого индекса.

Для нефтематеринских отложений баженовской свиты косвенным показателем зрелости и совершенного процесса нефтегенерации служит соотношение водородного индекса и  $T_{max}$ . Для разных площадей, даже для разных скважин в пределах одной площади водородный индекс может варьировать в очень широких пределах — от 64 до 711 мг УВ/г  $C_{орг}$  (рис. 7). Со снижением значений  $HI$  возрастает пиролитический параметр  $T_{max}$ , в наиболее преобразованных породах Широкого Приобья он достигает 464 °С. Более того, именно из скважин с аномально низким значением водородного индекса (64–211 мг УВ/г  $C_{орг}$ ) и  $T_{max} = 440\text{--}464$  °С из пород баженовской свиты получены притоки нефти (например, на Приразломной площади из скважины 401 он составляет 400 т/сут). Высокая степень катагенетической преобразованности ОВ создает дополнительную возможность образования коллекторских гори-

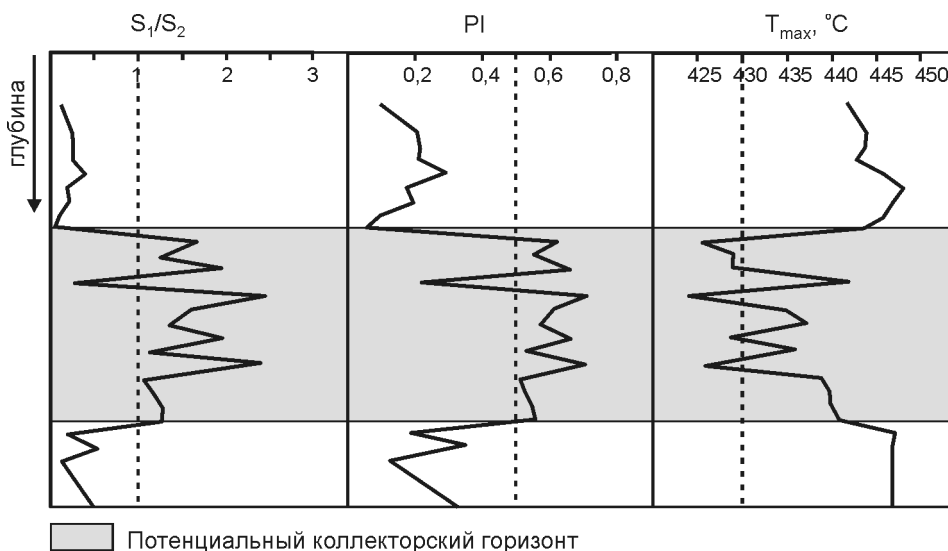


Рис. 6. Параметры геохимического каротажа, иллюстрирующие выделение коллектора в разрезе (Средне-Назымская площадь)

Потенциальный коллекторский горизонт

зонтов внутри керогенонасыщенного пласта за счет трещиноватости, связанной с деструкцией керогена. Значения  $HI < 200$  мг УВ/г  $C_{орг}$  на фоне высокой температуры ( $T_{max} > 440$  °С) будет указывать на наличие подвижной нефти в пластах баженовской свиты.

Таким образом, по данным пиролиза Рок-Эвал можно определить количество УВ, выделяющихся из керогена при термическом испарении и деструкции, установить возможность процессов нефтегенерации ( $HI$ ,  $T_{max}$ ), выделить коллекторские горизонты или прослои ( $S_1/S_2$ ,  $PI$ , аномальные значения  $T_{max}$ ).

С помощью Рок-Эвал определяются кинетические параметры трансформации ОВ баженовской свиты. Распределение значений энергии активации соответствует керогену II типа, однако со значительным смещением в сторону низкой температуры (максимум приходится на 47–53 ккал/моль), что также характерно для керогенонасыщенных пород доманикового горизонта Волго-Уральского бассейна.

**Экстракция битумоидов.** Для изучения вещественного состава растворимой части ОВ (битумоида) необходимо извлечь (экстрагировать) вещество с помощью органических растворителей. Для сравнения экстракция битумоида из ОВ баженовской свиты проводилась различными методами — в ультразвуковой ванне гексаном и хлороформом (холодная экстракция), в аппарате Сокслета (горячая экстракция) хлороформом и спиртобензолом. Гексаном была проэкстрагирована миграционная часть битумоида (легкие УВ и масла) из открытых пор в целом образце породы [Костенко, 2014]. Для этих же образцов проведена последовательная спирто-бензольная экстракция в аппарате Сокслета. При спирто-бензольной экстракции растворяется смолисто-асфальтеновая составляющая битумоида, но в экстракте появляется и значительное количество легких углеводородов и масел (до 60% от общей суммы), что может быть связано с блокировкой легких компонентов смолами и асфальтенами или сорбирующим эффектом керогена. Анализ хроматограмм битумоида после гексановой и спиртобензольной экстракций показал схожее распределение нормальных и изоалканов, что указывает на единый генетический источник ОВ, т.е. подвижный компонент в открытых порах полностью соответствует параавтохтонному битумоиду, сорбированному на крупных молекулах керогена.

Для массовой экстракции используется хлороформ — лучший растворитель нейтральной части битумоида. При холодной экстракции хлороформом из породы извлекается 82–97% свободных углеводородов (по пиролитическому параметру  $S_1$ ), но также более чем на 30% уменьшается  $S_2$ . В результате горячей экстракции на 95–97% уменьшается пиролитический параметр  $S_1$ , но

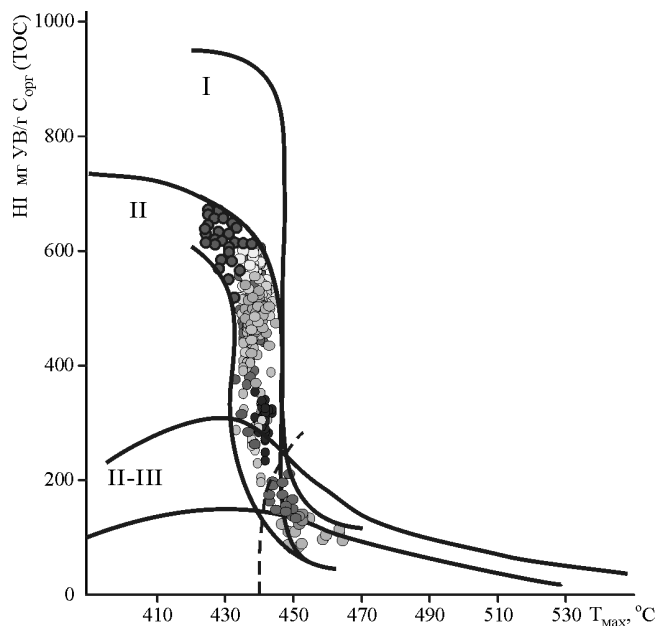


Рис. 7. Данные, полученные для скважин в Широтном Приобье и юго-восточной части Западной Сибири и нанесенные на модифицированную диаграмму Ван Кревелена, показывают зависимость водородного индекса от степени катагенетической преобразованности органического вещества

также значительно уменьшается параметр  $S_2$  (до 50–55%). Содержание хлороформенного битумоида колеблется от 0,5 до 2,1% на породу и от 5 до 20,4% на  $C_{орг}$ . В аппарате Сокслета методика предписывает проводить экстракцию в течение 72 ч, но фактически для пород баженовской свиты экстракция может длиться месяцами, происходит это не только из-за большого количества сингенетичного битумоида в породе, но и из-за постоянного высвобождения все новых порций УВ и масел из «керогеновых» пор [Костенко, 2014; Баталин, Вафина, 2013].

Количество экстрагированного хлороформенного битумоида велико, варьирует от 0,45 до 2% на породу; битумоидный коэффициент  $\beta_{ХБ}$  ( $XБ/C_{орг} \cdot 100\%$ ) в среднем составляет 14% (6,4–25,4%). Содержание асфальтенов в битумоиде варьирует от 3,1 до 24,5%. Количество «легкой» части битумоида после экстракции хлороформом значительно превышает пиролитический параметр  $S_1$ , при этом наиболее точно совпадают количество мальтенов и сумма продуктов термического испарения  $S_1$  и  $S_{2a}$ , мг УВ/г породы (рис. 8).

**Пиролиз после экстракции.** При изучении ОВ баженовской свиты необходимо пиролитическое исследование порошка породы после горячей экстракции хлороформом. Сравнение пирограмм до и после экстракции (рис. 9) показывает, что после экстракции значительно уменьшается параметр  $S_1$ , практически исчезает пик  $S_{2a}$ , конфигурация пика  $S_{2b}$  тоже уменьшается, причем с левой стороны, тем самым смещая максимум температуры деструкции керогена ( $T_{max}$ ) в сторону более высоких значений. В среднем  $T_{max}$  увеличивается на 2–6 °С. Для не-

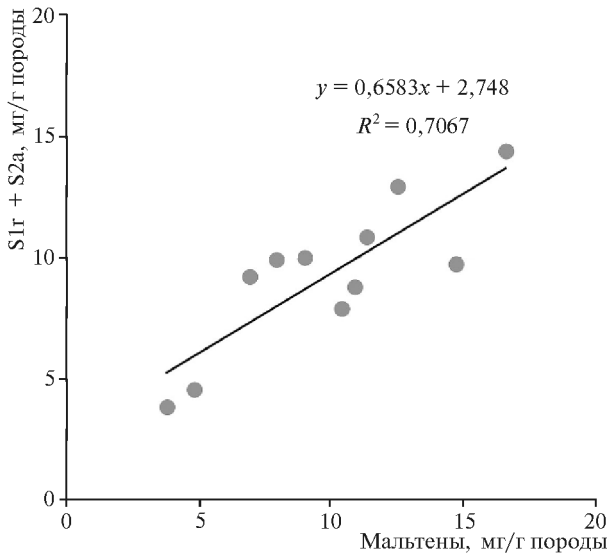


Рис. 8. Сравнение данных экстракции и пиролиза (количества мальтенов и суммы продуктов термического испарения  $S_1$  и  $S_{2a}$ , мг УВ/г породы)

которых образцов из кремнисто-радиоляритовых прослоев  $\Delta T_{\max}$  может достигать 11 °С (например, на Салымской площади). Такой эффект объясняется наложением пиков  $S_{2a}$  и  $S_{2b}$  и трудностью их разделения, а также адсорбцией керогеном легких УВ, высвобождение которых в процессе экстракции (химических процессов растворения) приводит к увеличению подвижной части битумоида и появлению «керогеновой» пористости. Особенно наглядно этот процесс происходит в радиоляритовых прослоях. В эти прослои, обладающие наилучшими фильтрационно-емкостными свойствами среди кремнистых пород баженновской свиты за счет выщелачивания радиолярий, устремляется большое количество подвижной нефти. Легкие части, смолы и асфальтены миграционного компонента вносят свой вклад во все три пика на пирограмме образца до экстракции, а после растворения в органических растворителях исчезают пики  $S_1$  и  $S_{2a}$ , а в пике  $S_{2b}$  остается лишь небольшая часть продуктов деструкции собственно керогена отложений. Неполная экстракция свободных УВ в пике  $S_1$  может свидетельствовать о незавершенном процессе растворения ГАС НР в мелких порах или об адсорбции УВ на керогеновой матрице, которые высвобождаются только при термическом воздействии.

Важные параметры, определяющие характеристики ОВ после экстрагирования битумоида из породы, —  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ ,  $\Delta T_{\max}$  и количество миграционного компонента в породе ( $S_1 + S_{2a}$ ), который становится доступным после растворения смолисто-асфальтеновых молекул и расширения «керогеновых» пор.

Сокращение пика  $S_2$  приводит к уменьшению значения НИ, это компенсируется увеличением  $T_{\max}$ , что подтверждает зависимость этих двух параметров и не выходит из «коридора», определенного

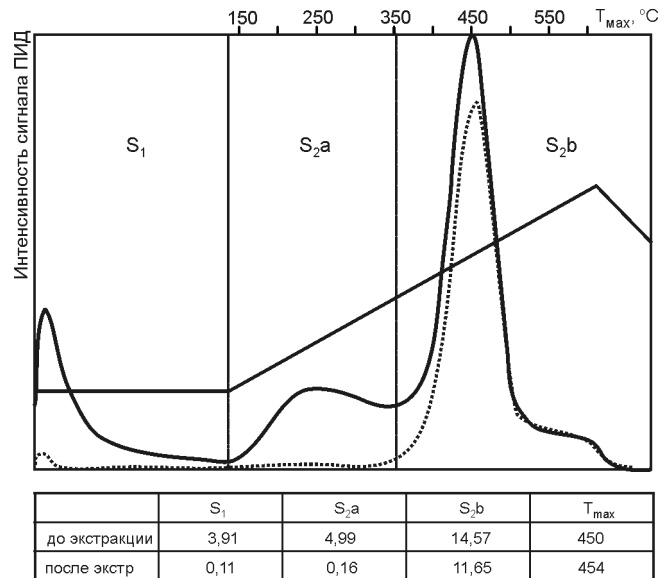


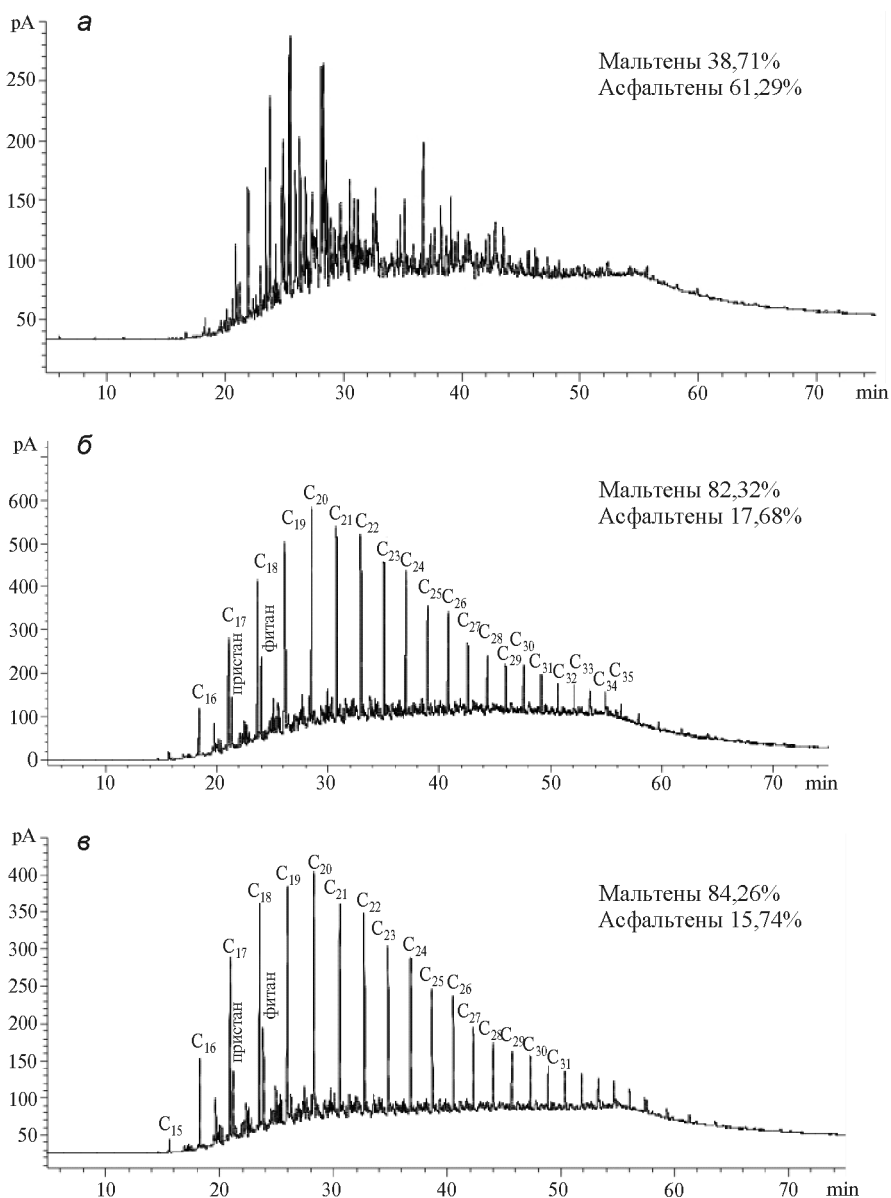
Рис. 9. Изменение пирограммы образца баженновской свиты до и после экстракции (Салымская площадь)

по графику модифицированной диаграммы Ван Кревелена, что подтверждает более высокую катагенетическую преобразованность сингенетичного ОВ и способность нефтематеринской баженновской свиты к отдаче нефтяных флюидов (рис. 7).

**Хроматографические исследования.** Молекулярный состав битумоидов несет информацию об исходном ОВ, условиях его фоссилизации и степени зрелости. На хроматограмме (рис. 10, а) за распределение нормальных и изо-алканов отвечают УВ и ГАС НР, оставшиеся после миграции подвижной части в прослой с улучшенными коллекторскими свойствами. На хроматограммах битумоида из открытых пор (рис. 10, б) или экстрагированной микронейфы из коллекторского горизонта верхней части абалакской свиты (рис. 10, в) видно, что элюируются нормальные и изо-алканы с  $C_{16}$  до  $C_{33}$  с максимумом на  $C_{20}$  ( $C_{18}$ ), уменьшается нефтеный фон, также уменьшается количество асфальтенов. Алкановые УВ характеризуются относительно низким соотношением пристан/фитан (0,68–1,21). Максимум приходится на среднемoleкулярную область  $C_{15}$ – $C_{19}$ . В высокомолекулярной области  $C_{23}$ – $C_{34}$  преобладают четные УВ. Углеводородный состав битумоидов подтверждает данные пиролиза о высоком качестве и степени преобразованности ОВ, отвечающей главной зоне нефтеобразования, о чем свидетельствуют значения алкановых коэффициентов ( $nч/ч=0,86 \div 1,25$ ,  $CPI=0,7 \div 1,1$ ).

**Изучение биомаркеров с помощью хромато-масс-спектрометрического метода** дает возможность оценить катагенетическую зрелость ОВ пород баженновской свиты. Степень преобразованности изученных пород из Салымской группы месторождений в среднем отвечает главной зоне нефтеобразования, что подтверждается распределением гопанов в насыщенной фракции (отношение  $Ts/Tm=1,09$  и  $(Ts/Ts)+Tm=0,52$ ; отношение  $22S/(22S+22R)-$

Рис. 10. Пример хроматограмм битумоидов, выделенных из породы горячей экстракцией в аппарате Сокслета на контакте нефтематеринская свита–коллектор: *a* — из зрелой нефтематеринской породы (сорбированные УВ); *б* — на контакте (сорбированные УВ и подвижная нефть); *в* — из коллектора, расположенного ниже по разрезу (подвижная нефть)



гопана  $C_{32}=0,53\pm 0,59$  соответствует концу градации катагенеза  $MK_1$ —началу  $MK_2$ ), дибензтиофеновым индексом ( $4MDBT/1MDBT=1,47\pm 2,9$ ), метилфенантреновым индексом ( $MPI-1=0,46\pm 0,59$ ) и отношением триароматических стероидов ( $TAI/(TAI+TAII)=0,06\pm 0,41$ ) в ароматической фракции битумоида. Более высокая преобразованность пород баженовской свиты на Приразломной площади по молекулярным характеристикам следующая: низкое отношение пристан/ $nC_{17}$ , равное 0,34, очень высокие значения дибензтиофенового индекса ( $4MDBT/1MDBT=17,1$ ), метилфенантренового индекса ( $MPI-1=1$ ) и соотношения триароматических стероидов ( $TAI/(TAI+TAII)=0,65$ ), градации катагенеза  $MK_2$ – $MK_3$ ,  $T_{max}=444\text{--}464$  °C.

При невысоком уровне катагенеза целесообразно использовать изопреноидный коэффициент  $K_i$ , стерановые индексы  $S/(S+R)-(C_{29})$  и  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)-(C_{29})$ ,  $Ts/(Ts+Tm)$  и  $TA(I)/TA(I+II)$ , но с увеличением степени зрелости наиболее инфор-

мативным является параметр  $4MDBT/1MDBT$ , что зафиксировано в работе [Самойленко, 2011]).

**Определение изотопного состава углерода ( $\delta^{13}C$ )** в насыщенной и ароматической фракциях битумоида позволяет провести корреляцию выделенных экстракцией битумоидов между собой, а также с нефтью из пластов баженовской свиты на разных месторождениях.

Для сопоставления миграционных УВ в разных пластах и определения их связи с ОВ баженовской свиты анализируется соотношение изотопов углерода насыщенной и ароматической фракций нефтей и/или экстрагированных битумоидов. Для проведения более детальных корреляций нефть–нефть, нефть–ОВ рекомендовано анализировать изотопный состав углерода пяти фракций, выделенных растворителями разной полярности [Galimov, 2006; Лопатин и др., 1992]. По степени схожести изотопных соотношений пяти фракций можно сделать выводы о генетическом родстве



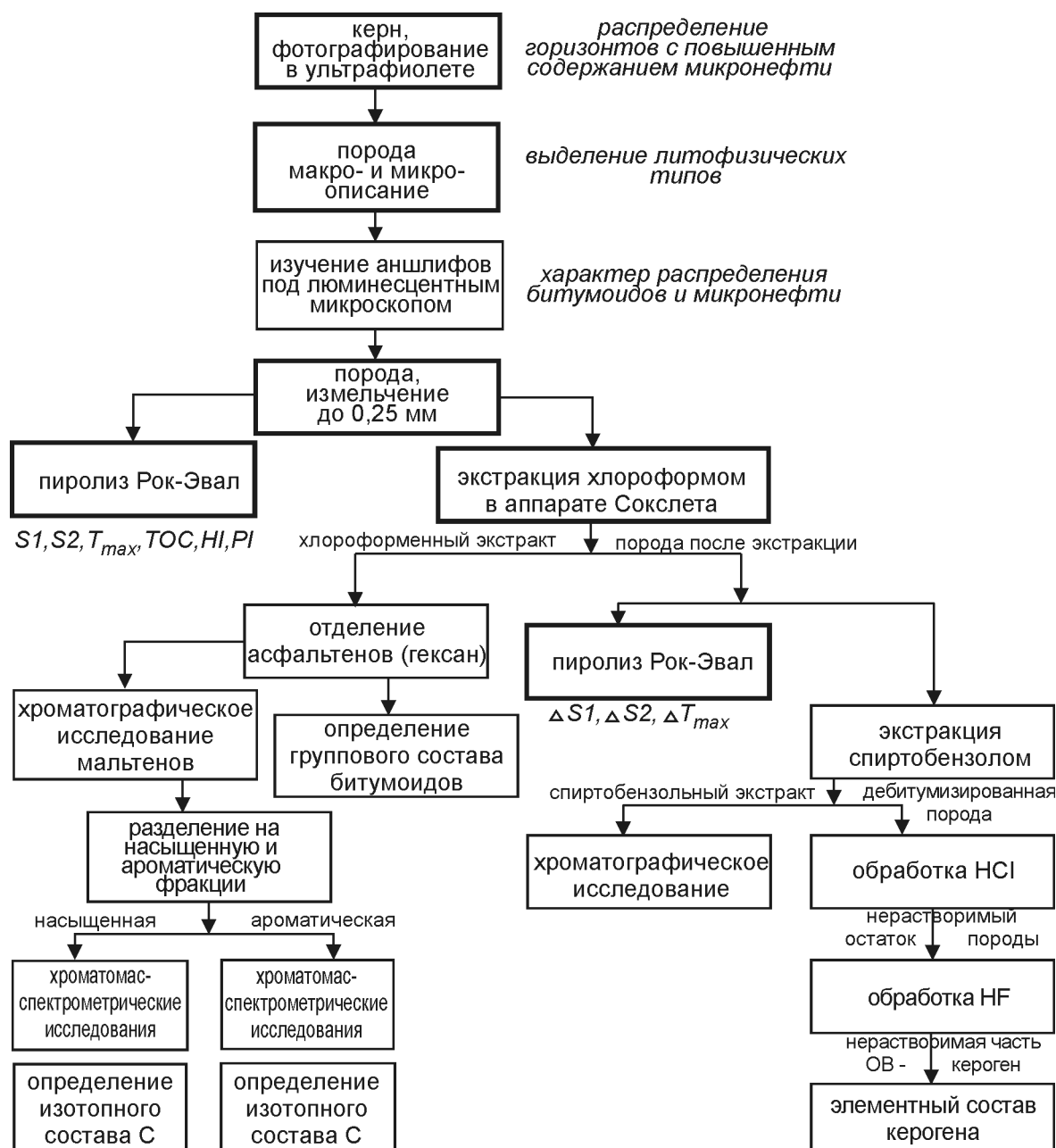


Рис. 11. Исследования, необходимые для оценки углеводородов и гетероатомных соединений нефтяного ряда, которые способны к миграции (обведено полужирной рамкой) в общей схеме геохимических исследований органического вещества пород баженовской свиты

нефтей с ОВ баженовской свиты и между собой на разных площадях.

На основе комплексных оптических, химических, физических и физико-химических исследований ОВ (битумоида и керогена) баженовской свиты и ряда экспериментов предлагаем использовать оптимальный набор методик, в результате чего можно оценить генерационный потенциал разных литофизических типов баженовской свиты и выявить количество микронефти, способной к миграции в результате катагенетической зрелости ОВ или под действием органических растворителей.

Последовательность исследований с целью получения информации о составе и физическом состоянии УВ и ГАС НР в породах баженовской

свиты несколько отличается от классической методики изучения ОВ и представляется нам следующей (рис. 11).

1. На макроуровне прослои, содержащие подвижную нефть, можно выявить по свечению керна в ультрафиолетовом свете, при этом независимо от степени зрелости наилучшими коллекторскими горизонтами будут карбонатные прослои и радиолариты.

2. Распределение параавтохтонного битумоида в породе, свечение его подвижного компонента в трещинах и порах фиксируется под люминесцентным микроскопом.

3. Пиролитические исследования для оценки количества УВ в разных породах, количества, ка-

чества и степени преобразованности ОВ (в порошке породы до экстракции), а после экстракции — разделение продуктов термического испарения (УВ и ГАС НР) и собственно деструкции керогена, уточнение уровня катагенетической зрелости сингенетичного ОВ. Для экстракции в качестве растворителя лучше всего использовать хлороформ (метод горячей экстракции в аппарате Сокслета). Количество хлороформенного битумоида подтверждает степень зрелости ОВ и позволяет оценить размеры генерации в нефтепроизводящих горизонтах.

4. Хроматография мальтеновой фракции битумоида, хромато-масс-спектрометрия и изучение изотопного состава углерода для насыщенной и ароматической фракций битумоида позволят провести корреляцию миграционной части и нефтематеринской породы, нефти и нефтематеринской породы.

5. Изучение выделенного битумоида на молекулярном уровне подтверждает информацию о степени катагенетической преобразованности ОВ.

**Заключение.** Информация о нефтематеринском потенциале баженовской свиты может быть получена путем применения различных методов исследования ОВ, однако основополагающим является комплекс пиролиз — экстракция — пиролиз, по-

зволяющий количественно оценить миграционную составляющую битумоида в матрице породы и дать качественную и термическую характеристику керогена для уточнения методики извлечения нефти из пласта. Способность пород баженовской свиты к отдаче нефтяных УВ и ГАС НР будет сопровождаться высокой степенью преобразованности ОВ ( $>440$  °С пиролитического параметра  $T_{max}$ ) в керогенонасыщенных отложениях, высоким содержанием радиоляритовых прослоев в разрезе, наличием карбонатных слоев с трещиноватостью. Увеличение миграционного компонента может быть искусственно достигнуто механическим воздействием или растворением органическими растворителями смолисто-асфальтовых «оболочек» и закупорки порового пространства.

Использование представленной последовательности геохимического изучения ОВ в керогенонасыщенных породах позволит не только детально изучить состав и свойства битумоида и керогена баженовской свиты, этой «нетрадиционной» нефтяной системы, но и получить возможность моделировать процессы нефтеобразования в осадочном разрезе, что приведет к поиску промышленных скоплений углеводородов и прогнозированию новых месторождений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Балушкина Н.С.* Литофизическая типизация и нефтеносность пород баженовского горизонта в зоне сочленения Сургутского и Красноленинского сводов: Автореф. канд. дисс. М., 2011.

*Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Кирюхина Т.А.* и др. Закономерности строения баженовского горизонта и верхов абалакской свиты в связи с перспективами добычи нефти из них // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 48–61.

*Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.* Формы захвата свободных углеводородов керогеном // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 418–425.

*Вассоевич Н.Б.* Генетическая природа нефти в свете данных органической геохимии // Генезис нефти и газа. М.: Наука, 1968.

*Гончаров И.В., Харин В.С.* Использование пиролиза в инертной атмосфере при исследовании органического вещества пород // Проблемы нефти и газа Тюмени. 1982. Вып. 56. С. 8–10.

*Дахнова М.В.* Применение геохимических методов исследований при поисках, разведке и разработке месторождений углеводородов // Геология нефти и газа. 2007. № 2. С. 81–89.

*Конторович А.Э., Костырева Е.А., Меленевский В.Н.* и др. Геохимические критерии нефтегазоносности мезозойских отложений юго-востока Западной Сибири (по результатам бурения скважин Восток-1, 3, 4) // Геология нефти и газа. 2009. № 1. С. 4–12.

*Костенко О.В.* Блокирующий характер распределения высокомолекулярных соединений битумоида в поровой системе баженовской свиты (Западно-Сибирский

бассейн) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2014. Т. 9, № 1. С. 40–62.

*Лопатин Н.В., Емец Т.П.* Пиролиз в нефтегазовой геологии. М.: Наука, 1987. 143 с.

*Лопатин Н.В., Мойя М.А., Емец Т.П.* Об изотопно-геохимической характеристике нефтей и органического вещества глини тюменской свиты Западно-Сибирского бассейна // Геология нефти и газа. 1992. № 4. С. 24–28.

*Неручев С.Г.* Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л.: Недра, 1969.

*Самойленко В.В.* Геохимия органического вещества баженовской свиты юго-востока Западной Сибири и генетически связанных с ним флюидов: Автореф. канд. дисс. Томск, 2011.

*Хамидуллин Р.А., Калмыков Г.А., Корост Д.В.* и др. Фильтрационно-емкостные свойства пород баженовской свиты // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2013. № 5. С. 57–64.

*Espitalie J., Bordenave M.L.* Rock-Eval pyrolysis // Applied Petroleum Geochemistry. Technip ed. 1993. P. 237–361.

*Galimov E.M.* Isotope organic geochemistry // Organic Geochem. 2006. Vol. 37. P. 1200–1262.

*Lopatin N.V., Zubairaev S.L., Kos I.M.* et al. Unconventional oil accumulations in the Upper Jurassic Bazhenov Black Shale Formation, West Siberian Basin: A self-sourced reservoir system // J. Petrol. Geology. 2003. Vol. 26. N 2. P. 225–244.

*Loucks R.G., Reed R.M., Ruppel S.C., Jarvie D.M.* Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale // J. Sedim. Res. 2009. Vol. 79. P. 848–861.