

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАТРИЧНОЙ НЕФТИ В МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОСТОЧНО-ПРЕДКАВКАЗСКОЙ НГО ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЛИТОЛОГО-ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Р.С. Хисамов<sup>2</sup>, Н.А. Скибицкая<sup>1</sup>, К.В. Коваленко<sup>1</sup>, В.Г. Базаревская<sup>3</sup>, В.А. Кузьмин<sup>1</sup>,  
М.Н. Большаков<sup>1</sup>, О.О. Марутян<sup>1</sup>, А.Ф. Халиуллина<sup>1</sup>, Н.И. Самохвалов<sup>1</sup>,  
О.К. Навроцкий<sup>4</sup>, Е.Г. Доманова<sup>1</sup>, Т.А. Пуго<sup>1</sup>  
1 – ИПНГ РАН, 2 – ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, 3 – ТатНИПИнефть,  
4 – НВНИИГГ  
e-mail: skibitchka@mail.ru

### Резюме

Нефть, рождающаяся в нефтегазоматеринских отложениях в процессе химической деструкции керогена (сингенетичная нефть), является природной коллоидной системой, в которой, в зависимости от начальной или заключительной степени ее зрелости, преобладают два основных компонента: битуминозные высокомолекулярные компоненты или битумоиды (асфальтены, тяжелые спирто-бензольные смолы) и жидкие углеводороды нефтяного ряда. Промежуточными компонентами между ними будут легкие (бензольные) смолы и масла (в том числе ароматические и метанонафтеновые углеводороды). Синонимами термину «сингенетичная нефть» могут выступать такие понятия, как «сланцевая нефть», «нефть ранних стадий нефтегенерации», а для газонасыщенных зон газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений – «матричная нефть» или «высокомолекулярное сырье» (ВМС).

К настоящему времени достаточно обоснованно изучены взаимосвязанные закономерности катагенетического преобразования органического вещества (ОВ) в составе карбонатно-органической полимерной матрицы [1]. В зависимости от степени зрелости и по мере своего «созревания» матричная нефть заполняет сначала в виде первичных асфальтенов и смол тонкопоровые субкапиллярнопоровые емкостные объемы. Затем в процессе химической деструкции своих высокомолекулярных компонентов, сопровождающейся перекристаллизацией микритизированной карбонатной матрицы и укрупнением ее поровых объемов, не перемещаясь, уже созревшая до легких жидких углеводородов матричная нефть оказывается в поровых и крупнопоровых объемах перекристаллизованной крупнокристаллической матрицы.

Исследование закономерностей взаимосвязанных процессов катагенетического преобразования ОВ в составе терригенной и терригенно-карбонатной нефтегазоматеринской матрицы требует более пристального внимания в связи с

необходимостью освоения уже в настоящее время трудноизвлекаемых запасов углеводородов, приуроченных к нефтегазоматеринским отложениям Западно-Сибирской, Прикаспийской, Северо-Кавказской и Волго-Уральской провинций.

В работе получены и проанализированы исходные данные для определения количества пластовых углеводородов, в том числе газа, битумоидов, нефти путем комплексного анализа результатов литологических, геохимических, электронно-микроскопических, петрофизических, физико-химических и геофизических исследований нижнемеловых ( $K_1$ ), среднеюрских ( $J_{2a-b}$ ), верхнетриасовых ( $T_3$ ) и нижнетриасовых ( $T_{10}$ ) отложений Восточно-Предкавказской НГО.

#### **Результаты изучения структуры порового пространства образцов способом катодолюминесценции в растровом электронном микроскопе**

Для количественного анализа размеров пор и элементного состава образцы пород исследовались по специально разработанной методике (Кузьмин В.А.) с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ «Supra 50 VP») с разрешением 1,0 нм и энергодисперсионного спектрометра («INCA Energy») с детектором «Inlens».

Поровое пространство нижнемеловых отложений по своему строению характерно для среднепористых песчаников с глинистым цементом. Открытая пористость составляет 9–12%, поры преимущественно межзерновые со сложной конфигурацией, обусловленной наличием глинистого цемента, средний размер капиллярных пор 20,9 мкм. Преобладают порово-канальный и канальный типы порового пространства с координационным числом от 5 до 70 (среднее значение по образцам 32,1), отношение  $d_{пор}/d_{кан.}$  от 8 до 13.

Среднеюрские отложения помимо песчаников содержат аргиллиты, аргиллиты известковистые и карбонатно-глинисто-кремнистые породы. Такое сочетание переслаивания пород разного типа приводит к сильной изменчивости структуры порового пространства по разрезу. Открытая пористость изменяется от 3,25% в глинисто-кремнистой слабо известковистой алевритистой породе до 21,55% в песчанике. Однако, в целом, в разрезе этих отложений преобладают менее пористые породы с  $K_{no} = 6–7\%$ . Средний размер пор по исследованным образцам составил 15,1 мкм. Координационное число изменяется в широких пределах от 2 до 50 со средним значением по всем образцам 12,25, то есть более низким, чем в нижнемеловых отложениях.

В верхнетриасовых отложениях исследуемый интервал представляет собой переслаивание песчаников и карбонатно-кремнистых пород, открытая пористость которых не превышает 2%, размер пор и каналов меньше, чем в нижнемеловых и

среднеюрских отложениях: 4,68–19,7 мкм при среднем значении 11,8 мкм. Во всех образцах координационное число равно 2, то есть, породы имеют чисто канальное строение. Отношение  $d_{пор}/d_{кан.}$  по четырем образцам составляет от 2,7 до 8,8, средняя величина  $d_{пор}/d_{кан.} = 5,3$ .

В нижнетриасовых отложениях, в исследуемом интервале, существенно преобладают относительно плотные аргиллиты и аргиллиты известковистые, породы преимущественно низкопористые (от 0,98 до 6,6%) и низкопроницаемые. Средний размер пор в образцах составляет 3,8–16,56 мкм, при средней величине по образцам 8,1 мкм. Координационное число поровой системы изменяется в образцах от 2 до 16 с существенным преобладанием 2–5 и средней величиной 4,9.

Для пород изученной коллекции по мере увеличения глубины залегания размер пор и каналов в целом уменьшается. Также уменьшается координационное число, порово-канальное строение пустотного пространства переходит в канально-поровое и затем в канально-четочное, с очень тонкими, близкими к субкапиллярным размерам каналами и более крупными единичными порами. При этом величина отношения диаметров пор к диаметрам каналов имеет тенденцию к снижению.

#### **Электронно-микроскопические исследования закономерностей катагенетических преобразований в породах**

Растровой электронной микроскопией изучена закономерность катагенетических преобразований в породах на 26 образцах в режиме вторичных (SE2 детектор), упруго-отраженных (детектор QBSD) электронов и методом спектрального анализа. Установлено, что катагенетические процессы в нижнемеловых и среднеюрских отложениях сопровождаются процессами последовательного преобразования терригенных пород от гравелитово-крупно-среднезернистых полимиктовых кварц-полевошпатовых песчаников с карбонатно(сидеритово)-глинистым цементом до мелко-среднезернистых полимиктовых песчаников, далее до мелкозернистых глинисто-кремнистых алевритистых и, наконец до карбонатно-кремнисто-глинистых и карбонатно-глинисто-кремнистых пород. Направленность этих процессов для исследованной коллекции образцов коррелирует с возрастом отложений и сопровождается уменьшением пористости слагающих их пород (от 22–23% до 6–3%) со все большим проявлением процессов пиритизации и выхода ОВ в самостоятельные формы в виде коллоидных керогеноподобных скоплений.

На примере микрофотографии (рис. 1) в сколах одного из исследуемых образцов и на основании спектрального анализа в РЭМ можно проследить зарождение и развитие в

керогеноподобном ОВ глобул сидерита и закономерность образования в породах сидеритового карбонатного цемента на этапах фазового преобразования керогеноподобного органического вещества.

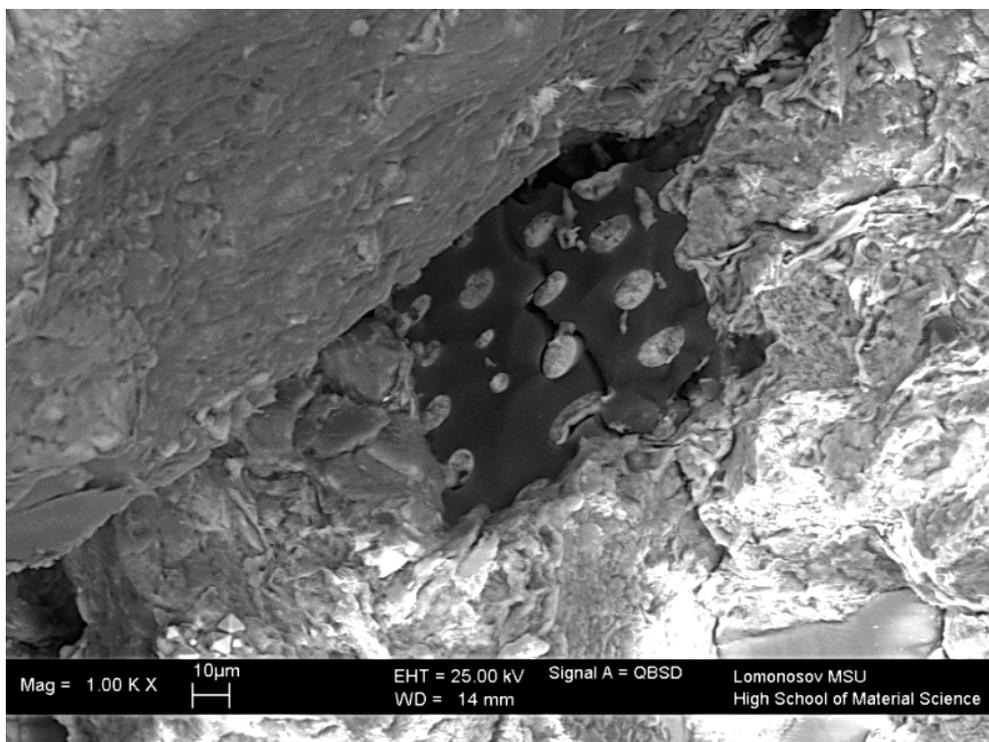


Рис. 1. Образование сидерита в скоплениях керогеноподобного ОВ в процессе преобразования ОВ до нефтяных углеводородов (отложения К<sub>1</sub>), увел. 1000<sup>x</sup> (в упруго-отраженных электронах)

Образец на рис. 1 представлен песчаником разномерным, сложенным преимущественно кварцем, в меньшем количестве присутствуют кварциты, плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, кремнисто-халцедоновые породы, мусковит, биотит, глауконит, обломки эффузивных пород, с глинистым цементом с включением обломков гравийной размерности. В образце присутствуют рассеянные включения углефицированного растительного детрита в виде тонко-мелкораздробленных обломков размером 0,05–0,65 мм, обугленные растительные остатки (ОРО) частично или полностью пиритизированы.

Фазовое преобразование подобного ОВ до углеводородов нефтяного ряда сопровождается, помимо формирования карбонатного цемента, увеличением пористости пород. Необходимо отметить иницирующую роль органического вещества в процессах катагенетического литогенеза, как неотъемлемой химической и физико-химической составляющей в составе природных минерально-органических композитов.

## Определение количественного содержания и компонентного состава битумоидов в осадочных породах

Для визуальной оценки особенностей распределения ОВ в различных литологических разностях пород, его морфологических форм, характера присутствия битумоидных форм и их паравтохтонных или эпигентичных перемещений выполнены геохимические исследования в люминесцентном микроскопе (82 образца). Результаты геохимических исследований в сколах образцов нижнемеловых, среднеюрских и верхнетриасовых пород подтвердили нефтегазоматеринские свойства этих отложений в интервалах отбора керна и наличие в них как сингенетичных автохтонных, так и аллохтонных, потенциально подвижных форм битумоидов. На рис. 2 показан пример присутствия в отложениях Т<sub>10</sub> тонких линзочек алеврита с серовато-голубоватым свечением под люминесцентным микроскопом, характерным для ароматических УВ.



Рис. 2. Аргиллит темно-серый, слюдястый, не известковистый с включением алеврита (отложения Т<sub>10</sub>)

Для эффективного извлечения высокомолекулярных битуминозных компонентов были подготовлены порошки (диаметр зерен 0,25 мм) отобранных образцов (155 шт.), которые подвергались последовательной экстракции следующими растворителями: хлороформ (ХБ<sub>1</sub>) – спирто-бензол (СПБ<sub>1</sub>) – хлороформ (ХБ<sub>2</sub>) – спирто-бензол (СПБ<sub>2</sub>). Отношение средних суммарных значений  $(ХБ_1+ХБ_2)/(СПБ_1+СПБ_2)$  для исследуемых пород изменяется последовательно по глубинам и стратиграфическим объектам от 0,3 (для К<sub>1</sub>) до 0,182 (для J<sub>2a-b</sub>), 0,49 (для Т<sub>3</sub>) и до 0,74 (для Т<sub>1</sub>), что указывает на низкую преобразованность, сингенетичность и отсутствие эмиграции генерируемых

углеводородов из вмещающих нефтегазоматеринских отложений. Этот вывод согласуется с аналогичными выводами по результатам исследований в люминесцентном микроскопе.

На рис. 3 показаны сопоставления массовых концентраций высокомолекулярных компонентов (ВМК) матричной нефти (суммарных концентраций  $X_{B1}+X_{B2}$  и  $СПБ_1+СПБ_2$ ) с коэффициентами открытой пористости. При  $K_{no}$  меньше 5% наблюдается разброс значений  $C_{вмк}$  и  $\Sigma(СПБ_1+СПБ_2)$ . В интервале величин коэффициентов пористости от 5 до 8–10% концентрации  $C_{вмк}$  и  $\Sigma(СПБ_1+СПБ_2)$  повышаются. При более высоких значениях  $K_{no}$  величины выходят на асимптоту и остаются примерно постоянными. Полученная зависимость применена для расчета объемного содержания ВМК по данным ГИС. Необходимо отметить, что с целью сохранения физико-химических свойств пород лабораторные исследования проводились на неэкстрагированных образцах, в том числе при определении коэффициента открытой пористости  $K_{no}$  способом Преображенского.

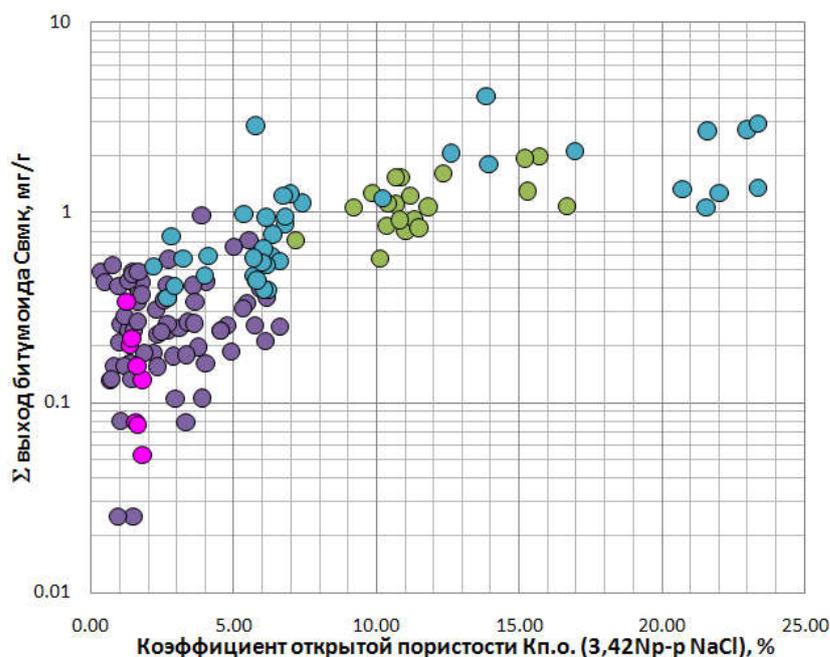


Рис. 3. Сопоставление весовой концентрации ВМК с коэффициентами открытой пористости для отложений  $K_1$ ,  $J_{2a-b}$ ,  $T_3$ ,  $T_{10}$

Компонентный состав выделенных битумоидов определялся методом капиллярных вытяжек (152 образца). Для изученных образцов битумоидов характерно практически полное отсутствие асфальтенов (кроме некоторых образцов среднеюрского  $J_{2a-b}$  возраста). Выявленные линейные связи показывают, что битумоиды пород нижнетриасовых отложений и отложений верхнего триаса практически однокомпонентны и состоят из масел. Битумоиды из меловых и юрских отложений имеют более сложный

состав. В породах мелового возраста более легкие соединения (масла и смолы бензольные) составляют 84,6%, в породах юрского возраста их существенно меньше – 58,4%.

### **Стадии катагенеза органического вещества на основании результатов пиролитических исследований кернa**

Пиролитические исследование кернa выполнялись на установке Rock-Eval 6 Turbo (Vinci Technologies), пиролиз каждого образца (57 шт.) осуществлялся при последовательном температурном режиме: 0 – 180 – 650 – 800 °С. По классификации Дж. Эспиталье с соавторами, по результатам пиролитических исследований как по содержанию S<sub>2</sub>, так и по содержанию органического углерода, в данном случае по ТОС, образцы коллекции характеризуются низкими текущими нефтематеринскими свойствами.

В работе [2] впервые предпринята попытка восстановления показателя отражательной способности витринита R<sub>0</sub>, используя значения T<sub>max</sub>:

$$R_0 = 0,0171 T_{max} - 6,67.$$

На основании этой зависимости значения T<sub>max</sub> сопоставлялись со значениями отражательной способности витринита R<sub>0</sub> на разных стадиях нефтегазогенерации и построены схемы распределения уровней катагенетического преобразования ОВ в образцах пород исследуемых отложений в интервале изменения их коэффициентов пористости. Установлено, что для каждого из стратиграфических объектов в пределах одной площади, узких интервалов отбора кернa и даже близких значений пористости стадии катагенетического преобразования ОВ изменяются от различных стадий протокатагенеза до главных стадий нефтегенерации – до стадий «нефтяного окна» и даже до главных стадий газообразования – стадий апокатагенеза. Например, органическое вещество в части коллекции образцов низкопористых пород верхней юры в диапазоне пористости 1,23–2,01% находится на стадии диагенеза. При этом в тех же интервалах глубин и в тех же диапазонах пористости ОВ в образцах с T<sub>max</sub> = 611 находится уже на заключительной стадии газогенерации АК. Очевидно, что только пиролитических параметров, в том числе и полученных на установке Rock Eval, недостаточно для анализа закономерностей катагенетического преобразования ОВ, и использование этих параметров возможно только во взаимосвязи с битуминологическими, литогенетическими, физико-химическими, электронно-микроскопическими исследованиями.

### **Комплексный анализ результатов геохимических исследований**

При анализе результатов пиролитических исследований обращает на себя внимание неравномерность распределения органического углерода ТОС (пиролитического параметра Rock Eval) по глубине в интервалах отбора керна. Как было отмечено выше, для пород среднеюрских отложений в процессе катагенетического преобразования песчаных зерен увеличивается объемное содержание цемента (от 20–30% до 65–75% и до базального), изменяется литологический состав цемента от сидеритово-глинистого до кремнисто-карбонатного с повсеместным выделением мелкозернистого кальцита. При этом с уменьшением пористости все больше проявляется процесс пиритизации, образования коллоидных керогеноподобных скоплений и увеличивается содержание органического углерода ТОС. Описанный процесс литологических преобразований сопровождается по мере снижения пористости увеличением концентрации сингенетичной битуминозности  $S_2 = S_{2a} + S_{2b}$  от 0,2 до 1,2–1,3, где  $S_{2a}$  соответствует термическому (в Rock Eval) испарению углеводородов  $C_{15}$ – $C_{40}$  в интервале температур 180–350 °С, а  $S_{2b}$  соответствует, в основном, углеводородам пиролитического крекинга смол и асфальтенов.

При сопоставлении уровней катагенетического преобразования в образцах пород нижнемеловых отложений со среднеюрскими и содержания в них органического углерода ТОС и сингенетичных углеводородов  $S_2$  для нижнемеловых отложений проявляется аналогичная закономерность и характер связи параметров ТОС и  $S_2$ , хотя в изученной коллекции керна имелись только образцы со средними показателями катагенетической преобразованности.

Образцы пород из отложений верхнего триаса, по данным изучения в шлифах, представлены скрытокристаллическим, микрозернистым кремнистым и карбонатным веществом, содержание которого в породе изменяется от 30 до 50%, в виде примеси присутствует мелкоалевритовый обломочный материал (2–3%). Аномально низким емкостным свойствам образцов пород изученной триасовой коллекции также отвечают как аномально низкие содержания органического углерода, так и аномально низкие содержания пиролитических сингенетичных углеводородов  $S_2$ . Для изучения закономерностей катагенетических преобразований пород верхнетриасовых отложений в более широком интервале значений пористости необходимы дополнительные исследования на более представительной коллекции керна.

На рис. 4 приведено сравнительное сопоставление весовых концентраций органического углерода ТОС с установленной корреляционной закономерностью изменения весовых (мг/г) концентраций высокомолекулярных компонентов ВМК (суммарных концентраций хлороформных и спирто-бензольных битумоидов  $Свмк = \sum ХБ + \sum СББ$ ) [3].

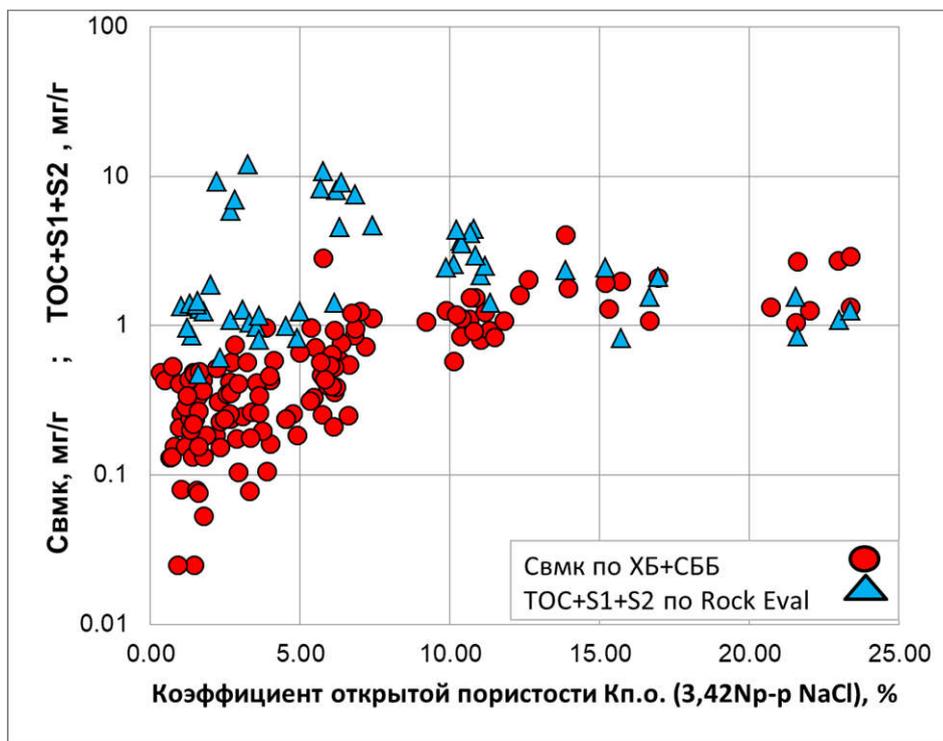


Рис. 4. Сопоставление корреляционных закономерностей изменения суммарных весовых концентраций  $Свмк = \sum ХБ + \sum СББ$  и суммарных весовых концентраций  $ТОС + S1 + S2$  (Rock Eval) с изменением пористости для отложений  $K_1, J_{2a-b}, T_3, T_{10}$

В области высоких значений пористости (примерно более 12%) суммарные значения весовых концентраций битумоидов  $Свмк$  (в данном случае преимущественно смол и асфальтенов) близки к значениям суммарных весовых концентраций  $ТОС$ , определенных на Rock Eval. Это означает, что нерастворимых керогеноподобных форм  $ОВ$  в высокопористых разностях полевошпатовых, кварцполевошпатовых полимиктовых песчаников практически не содержится.

Отметим, что эти образцы характеризуются наиболее высокими значениями битуминозности (битумоидности) для изученной коллекции керна. Преобладающее относительное содержание углеводородов (масел) в составе битумоидов указывает также и на наличие жидких углеводородов нефтяного ряда, кроме углеводородов легких битумоидов, в крупнопоровых емкостных объемах пород среднеюрских отложений.

В породах среднеюрских отложений параллельно с уменьшением пористости пород в процессе их катагенетических преобразований до значений, в среднем менее 12%, на основе ОВ, связанного по генезису с образованным в процессе катагенеза новым литологическим типом пород, формируется новое нерастворимое ОВ – кероген для новой стадии нефтегенерации. А уже на его основе происходит частичная генерация первичных наиболее тяжелых компонентов незрелой матричной нефти (смола и асфальтенов) новой стадии нефтегенерации.

Можно предположить, что нефтяные углеводороды предыдущей стадии нефтегенерации в соответствующих ей высокопористых литотипах постепенно физико-химически связывались (сорбировались, осмотически растворялись) с постепенно образующимся в процессе катагенеза керогеноподобным органическим веществом и с его тяжелыми битуминозными производными в процессе их образования при катагенетическом переходе пород (в основном, через процессы гидролиза, серитизации, вторичной сингенетической карбонатизации) от кварц-полевошпатовых полимиктовых высокопористых песчаников к карбонатно-кремнисто-глинистым низкопористым литологическим разностям.

### **Заключение**

Результаты геохимических исследований в сколах образцов пород в разрезе нижнемеловых, среднеюрских, верхнетриасовых отложений подтвердили нефтегазоматеринские свойства этих отложений в интервалах отбора керна и наличие в них как сингенетичных автохтонных, так и аллохтонных, потенциально подвижных форм битумоидов.

По результатам пиролитических исследований образцы коллекции характеризуются низкими текущими нефтематеринскими свойствами. Однако только пиролитических параметров недостаточно для анализа закономерностей катагенетического преобразования ОВ. Их использование возможно только во взаимосвязи с битуминологическими, литогенетическими, физико-химическими, электронно-микроскопическими исследованиями при комплексном изучении закономерностей катагенетического преобразования пород и содержащегося в них органического вещества.

Для пород среднеюрских отложений процесс литологических преобразований, приводящих к уменьшению пористости, сопровождается увеличением концентрации сингенетичной битуминозности  $S_2 = S_{2a} + S_{2b}$  от 0,2 до 1,2–1,3, что проявляется в

шлифах и в электронном микроскопе выходом ОВ в самостоятельные формы в виде коллоидных керогеноподобных скоплений и ОРО и сопровождается увеличением процессов пиритизации.

Для пород нижнемеловых отложений проявляются аналогичные среднеюрским закономерности и характер связи с пористостью параметров ТОС и S<sub>2</sub>, хотя в изученной коллекции керна имелись только образцы со средними показателями катагенетической преобразованности.

Формирование и последующее преобразование осадков в процессах седиментогенеза и диагенеза горных пород происходит на основе физико-химических, композиционных, химических взаимосвязей их органической и неорганической составляющих. Последовательность катагенетического преобразования органического вещества в составе горных пород, как минерально-органических композитов, идет в соответствии с катагенетическими преобразованиями определенной минеральной (неорганической) составляющей, связанной с данным ОВ. Каждому литогенетическому типу отложений отвечает конкретный тип связанного с ним органического вещества.

*Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Системный подход к совершенствованию теории и практики нефтегазогеологического районирования, прогнозирования нефтегазоносности и формирования ресурсной базы нефтегазового комплекса России», № АААА-А17-117082360031-8).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Григорьев Г.А., Доманова Е.Г., Ингерова Т.В., Кузьмин В.А. Новые представления о породообразующем карбонатном веществе залежей углеводородов // Геология нефти и газа. 1997. № 12, С. 2–12.
2. Воробьева Е.В. Палеотектонические реконструкции и нефтегазоматеринские породы Рязано-Саратовского прогиба: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Саратов, 2014. 19 с.
3. Скибицкая Н.А., Доманова Е.Г., Пуго Т.А. Массовый анализ компонентного состава битумоидов [Электронный ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2010. Вып. 1(1). 4 с. – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru> (Дата обращения 17.05.2018).