

УДК 550.4.08

А.Г. Калмыков<sup>1</sup>, Д.Р. Гафурова<sup>2</sup>, М.С. Тихонова<sup>3</sup>, О.Н. Видищева<sup>4</sup>,  
Д.А. Иванова<sup>5</sup>, И.Э. Манько<sup>6</sup>, Д.В. Корост<sup>7</sup>, А.Ю. Бычков<sup>8</sup>, Г.А. Калмыков<sup>9</sup>

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОРОД ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ФОРМАЦИЙ НА ПРОЦЕСС ГЕНЕРАЦИИ НЕФТИ И ГАЗА (РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Представлены результаты лабораторного моделирования гидротермальных процессов преобразования органического вещества (ОВ) в породах баженовской свиты и доманикового горизонта. Кратковременное воздействие на образцы высокой температурой (350 °С) при высоком давлении (300 атм) в присутствии воды позволило имитировать процессы, которые могли протекать в пласте, и достичь степени 70%-ной преобразованности керогена в породах, изначально содержащих незрелый кероген или кероген низкой степени преобразованности. Установлено, что количество генерируемых в результате крекинга жидких углеводородных соединений (УС) в целом линейно зависит от содержания ОВ в породе, тогда как генерация газа описывается степенной функцией. Минеральный состав пород не влияет на размеры образующихся пор, но в ряде случаев дополнительно контролирует количество формирующихся УС и состав получаемых жидких продуктов. Показано, что увеличение количества карбонатного материала в породах замедляет процесс формирования нефти и газа, в продуктах присутствует меньше легких компонентов, отсутствует ряд гопанов. При этом высокая концентрация кремнистого материала в породе при малой доле других компонентов и, вероятно, наличие пирита могут стимулировать процесс генерации, что в некоторых случаях увеличивает количество получаемых «синтетических» нефти и газа, а также достигать большего разнообразия продуктов реакции. Полученные результаты позволяют подробнее рассмотреть процессы формирования отдельных УС при гидротермальных процессах, выявить катализаторы и ингибиторы механизма генерации, а также с практической точки зрения предложить условия промышленного воздействия на пласты для разработки технологий повышения нефтедобычи и образования нефти с контролируемым составом.

**Ключевые слова:** высокоуглеродистые формации, баженовская свита, доманиковый горизонт, гидротермальное воздействие, лабораторное моделирование преобразования керогена, генерация нефти и газа, стимулирование и ингибирование крекинга.

The paper presents the results of the hydrothermal processes of organic matter transformation in the rocks of the Bazhenov Formation and the Domanik horizon laboratory modeling. Short-term exposure of samples to high temperatures (350 °C) and reservoir pressures (300 atm) in the presence of water made it possible to simulate the processes that could take place in the reservoir, and to transform kerogen up to 70% in the rocks initially containing immature kerogen or kerogen in the beginning of the oil window. It was found that the amount of liquid hydrocarbon compounds generated during cracking mainly linearly depends on the content of organic matter in the rocks, while the gas generation is described by a rate function. The mineral

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с., канд. хим. н.; *e-mail*: a.g.kalmykov@gmail.com

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер, канд. геол.-минер. н.; *e-mail*: gilyazetdinova\_91@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail*: mgtikhonova@gmail.com

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, аспирант; *e-mail*: vid6877@yandex.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail*: dane4ka.ivanova@yandex.ru

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

<sup>7</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, учебно-научный центр Юнеско-МГУ по морской геологии и геофизике, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; *e-mail*: dkorost@marine-rc.ru

<sup>8</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор, докт. геол.-минер. н.; *e-mail*: andrewbychkov@rambler.ru

<sup>9</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, профессор, докт. геол.-минер. н.; *e-mail*: gera64@mail.ru

composition of rocks does not affect the size of the formed pores, but in some cases it controls the amount of formed hydrocarbon compounds and the composition of the liquid products. It is shown that the increase in the amount of carbonate material in the rocks inhibits oil and gas generation process, there are lower amounts of light components in the products, and some of hopanes are absent. At the same time, high concentrations of siliceous material in the rocks with low amount of other components and, probably, the presence of pyrite can stimulate the generation process, in some cases allowing an increase in the amount of produced “synthetic” oil and gas, to achieve a greater variety of reaction products. The results obtained in general make it possible to examine the processes of individual hydrocarbon compounds formation during hydrothermal processes, to identify catalysts and inhibitors of the generation mechanism, and also, from a practical point of view, to propose conditions for reservoirs stimulation and development of technologies for increasing oil production and generation of oil with a controlled composition *in situ*.

**Key words:** organic-rich formations, Bazhenov formation, Domanik horizon, hydrous pyrolysis experiments, laboratory modeling of kerogen transformation, oil and gas generation, stimulation and inhibition of cracking.

**Введение.** Нефтегазоматеринские породы, содержащие высокую концентрацию органического вещества (ОВ), представленного в первую очередь твердым нерастворимым веществом — керогеном — объект пристального внимания нефтяных геологов и разработчиков на протяжении многих лет. В первую очередь эти породы рассматривают в качестве источника промышленных углеводородных соединений (УВС), в процессе геологической истории в породах происходит формирование нефти и газа, их миграция и, при наличии достаточной емкости в самих отложениях, частичная аккумуляция. Исследователи изучают характеристики ОВ, оценивают его природу, степень преобразованности, количество и характеристики сохранившихся в породе битумоидов и делают выводы о миграции части сформировавшихся соединений. Это позволяет подсчитать количество нефти и газа, мигрировавших в другие отложения, и предсказать наличие резервуаров с перспективными запасами углеводородного сырья в вышележащих отложениях [Санникова и др., 2019].

В то же время высокоуглеродистые формации вызывают интерес нефтедобывающих компаний, поскольку, помимо керогена и вязких битумов, могут содержать нефть и газ непосредственно внутри самой толщи, в так называемых нетрадиционных коллекторах. Наличие нетрадиционного коллектора в толщах, обогащенных ОВ, — отложения юрской высокоуглеродистой формации (ЮВУФ) и доманиковой высокоуглеродистой формации (ДВУФ) [Калмыков, 2017; Ступакова, 2017] — подтверждено рядом отечественных авторов [Калмыков, 2017; Нестеров, 1974; Мормышев, Сонич, 1985; Белкин, 1983; Зубков, 1986; Гарифуллина, 2017; Вашкевич, 2018]. Эти коллекторы способны давать существенный приток нефти и газа, однако их распространение неравномерно по площади, часто они обладают низкой проницаемостью, частично заполнены тяжелыми малоподвижными углеводородными соединениями. В связи с этим разработка таких отложений затруднена, поиск месторождений в высокоуглеродистых толщах не

приводит к необходимому результату, скважины оказываются «сухими» или дают экономически неэффективный приток.

Таким образом, перед исследователями высокоуглеродистых формаций стоит ряд задач. Первая задача заключается в изучении процессов генерации углеводородных соединений (УВ) и их миграции по горизонтали и вертикали, вторая — должна объяснять процессы формирования и распространения нетрадиционных коллекторов и заполнения их нефтью с вероятностью блокировки вязкими битумами части порового пространства. Третья задача заключается в разработке технологий, применимых для извлечения нефти и газа из пласта, вовлечения в разработку тяжелых малоподвижных УВ, содержащих гетероатомные соединения, а по возможности — и искусственную реализацию генерационного потенциала керогена непосредственно в пласте. Другие задачи, касающиеся моделирования процессов преобразования керогена и генерации углеводородов, включают изучение влияния вторичных процессов, состава пород и природы керогена. Для решения указанных задач наиболее часто применяется лабораторное моделирование преобразования керогена.

В современной литературе известно немало работ, которые посвящены моделированию в различных системах, обладающему разной приближенностью к естественным условиям. Зарубежные авторы часто используют пиролиз для частичного воспроизведения процесса созревания ОВ [Tiwary, 2013; Zhao, 2012; Kobchenko et al., 2011; Saif, 2017; Ma, 2017; Teixeira, 2017], при этом процесс происходит в открытой системе без создания достаточного гидростатического давления на породы. Основная задача большинства исследований — изучение изменения исходного ОВ, а не анализ характеристик выделяющихся продуктов. При этом продукты выделяются в газообразном состоянии и не содержат тяжелых высокомолекулярных соединений, что объясняется высокой температурой и разрушением практически всех связей внутри молекул углеводородов.

Для исследования состава сгенерированных нефтепродуктов применяется температурное воздействие на породы с последующим хроматографическим изучением состава выделяющихся компонентов [Белецкая, 1990, 2007; Lafargue, 1993; Rudkiewicz, 1993; Бурдельная, 2012; Калмыков и др., 2017; Бычков и др., 2015; Стенников и др., 2017]. Основной задачей этих авторов было установление состава получаемой синтетической нефти в зависимости от значений температуры прогрева горных пород. В работах показано, как варьирует состав продуктов при термическом воздействии в широком диапазоне температуры на образцы пород формаций, включающих ОВ различной природы, находящиеся на разных стадиях катагенетической зрелости. При этом акцент в работах направлен на изучение процесса генерации в зависимости от условий эксперимента, а влияние состава пород рассмотрено в меньшей степени. Однако поскольку даже в рамках одной формации состав пород может существенно варьировать, а ОВ может иметь разную природу и находиться на разных стадиях преобразованности [Калмыков и др., 2019], необходимо более детально исследовать комплексное влияние указанных факторов на формирование нефти и газа.

Изменчивость состава и преобразованности пород часто определяется не обстановками осадконакопления и глубиной погружения формации, а вторичными процессами, среди которых наибольшее влияние, предположительно, оказывают гидротермальные процессы. В результате флюиды переносятся по разрезу, и под действием, в том числе, высокой температуры происходят изменения в строении пород, растворение некоторых компонентов, кристаллизация других, а также дополнительное преобразование ОВ. Проведенные нами исследования показали, что в ЮВУФ и ДВУФ эти процессы могли протекать при температуре до 300 °С в присутствии воды и водных растворов разного состава. Вероятно, гидротермальные процессы могли играть ключевую роль в процессах генерации нефти и газа на ряде месторождений.

В статье приведены результаты лабораторного моделирования преобразования ОВ в ЮВУФ и ДВУФ при гидротермальном воздействии, а также комплексного исследования жидких и газообразных продуктов в разнообразных породах и при разной степени зрелости органического вещества. Проведение такого моделирования позволяет одновременно изучить процессы преобразования керогена, генерации углеводородных соединений и их вторичного крекинга, а также оценить влияние минерального состава пород на состав получаемых продуктов. Высокая температура и наличие воды позволяют рассматривать результаты моделирования как аналог процесса гидротермального воздействия на пласт. Модели-

рование позволит сделать важные геологические выводы о влиянии гидротерм на изменчивость характеристик высокоуглеродистых формаций и изучить некоторые особенности генерации нефти и газа, необходимые для дальнейших научных исследований строения осадочного разреза земной коры. Полученные результаты могут быть применены с практической точки зрения нефтяными компаниями для поиска перспективных залежей и выбора методов воздействия на пласт для повышения эффективности разработки месторождений нефтяных сланцев.

**Материалы и методы исследований. Исследуемые образцы.** Для выполнения экспериментов была сформирована коллекция горных пород разного литологического состава из 5 образцов ДВУФ и 10 образцов ЮВУФ. Пиролитическая характеристика органического вещества образцов приведена в табл. 1. Породы содержат ОВ разной степени зрелости от стадии катагенеза ПКЗ (ОВ не вошло в главную зону нефтеобразования) до стадии катагенеза МК<sub>2-3</sub> (ОВ прошло основную фазу генерации нефти). Состав пород приведен в табл. 2. Коллекция образцов подобрана таким образом, что позволяла оценить влияние состава пород и степени зрелости ОВ на результаты его преобразования после температурного воздействия.

**Методики исследования.** Лабораторное моделирование преобразования ОВ выполнялось на всей коллекции образцов и проводилось при одинаковых условиях. В автоклавы, содержащие металлический отвод с вентилем для отбора газов и манометр для контроля давления, помещали образцы цилиндрической формы (размер 30×30 мм) и доборы в виде малого цилиндра (3×3 мм), добавляли дистиллированную воду в объеме, позволяющем при условиях эксперимента достигать пластового давления в автоклаве (300 атм), затем образцы прогревали при температуре 350 °С в течение 12 час. Условия гидротермального воздействия на горные породы были подобраны с учетом результатов предыдущих исследований [Калмыков и др., 2017], которые показали наибольшую изменчивость ОВ при этом воздействии. После прогрева автоклав охлаждали до комнатной температуры, после чего через металлический отвод в вials известного объема, заполненные соляным раствором, отбирали газообразные продукты, и по количеству вытесненного раствора измеряли их объем. Затем автоклав открывали, добавляли 10 мл гексана и отбирали легкую фракцию жидких углеводородов, называемую в дальнейшем легкой синтетической нефтью. После извлечения из автоклава образцов породы и воды оставшиеся углеводороды, называемые тяжелой синтетической нефтью, отбирали с помощью хлороформа. Количество жидких углеводородов определяли взвешиванием после удаления растворителя.

Таблица 1

## Характеристика органического вещества исходных образцов

Формация	Номер образца	Характеристика ОВ по результатам пиролиза					
		S1, мг УВ/г породы	S2, мг УВ/г породы	нефтегенерационный потенциал, мг УВ/г породы	T <sub>max</sub> , °C	HI, УВ/г ТОС	ТОС, %
ДВУФ	27-тт	2,26	145,72	147,98	410	612	23,81
	18-б	5,12	64,18	69,30	431	588	12,06
	4-аз	3,08	28,00	31,08	435	569	4,46
	23-тт	5,65	193,51	199,16	423	543	35,64
	6-б	7,81	74,04	81,85	433	483	19,83
ЮВУФ	33.15	10,92	146,30	157,22	426	677	21,61
	31.75	5,99	71,99	77,98	422	664	10,84
	20.83	3,75	55,99	59,74	433	635	8,82
	50.38	7,44	105,10	112,54	438	601	17,50
	59.84	5,19	91,74	96,93	437	511	17,94
	23.097	13,16	61,36	74,52	441	508	12,08
	8.05	3,07	37,03	40,10	440	485	7,63
	27.78	7,14	24,84	31,98	444	342	7,26
	48.53	6,36	37,80	44,16	441	313	12,07
	40.18	1,33	7,36	8,69	443	229	3,21

Таблица 2

## Органоминеральный состав исходных образцов

Формация	Номер образца	Глинистые минералы	Кремнезем	Доломит	Кальцит	Сидерит	Сумма карбонатных минералов	Пирит	Прочие минералы	ОВ
ДВУФ	27-тт	5,0	3,4	3,1	41,6	0,0	44,7	3,3	9,9	33,7
	18-б	5,7	36,7	0,4	32,9	0,0	33,3	1,0	5,6	17,7
	4-аз	3,6	53,6	0,5	34,6	0,0	35,1	0,2	1,4	6,1
	23-тт	3,5	9,1	0,9	24,6	0,9	26,4	0,0	8,3	52,7
	6-б	4,9	54,5	0,6	12,0	0,0	12,6	0,5	3,1	24,4
ЮВУФ	33.15	36,4	11,3	0,0	6,4	0,0	6,4	7,2	9,0	29,7
	31.75	36,4	15,0	0,0	5,7	0,0	5,7	13,1	12,7	17,1
	20.83	13,8	61,7	0,8	0,6	0,0	1,4	3,2	6,0	13,9
	50.38	30,8	29,4	0,0	1,8	0,0	1,8	4,8	9,5	23,7
	59.84	13,5	18,3	1,7	41,1	0,0	42,8	2,3	3,6	19,5
	23.097	25,6	39,7	0,0	1,6	0,0	1,6	3,1	13,8	16,2
	8.05	37,1	31,7	0,4	1,9	0,1	2,4	2,6	16,4	9,8
	27.78	35,2	44,5	0,0	1,8	0,0	1,8	2,7	5,9	9,9
	48.53	32,0	10,0	0,0	21,7	0,0	21,7	12,7	6,5	17,1
	40.18	77,7	5,2	0,0	1,0	0,2	1,2	2,4	9,6	3,9

Для удаления битумоидов, которые могли сформироваться в ходе эксперимента и сохраниться в породе, выполняли горячую экстракцию цилиндрических образцов размером 30×30 мм в аппарате Сокслета. В качестве растворителя использовали хлороформ. Экстракция оканчивалась при достижении в растворе охлажденного аппарата Сокслета концентрации раствора не более 0,000625% битумоида (3 балла).

Содержание ОВ, его тип, зрелость и нефтегенерационный потенциал на образцах после эксперимента в автоклавах и после дальнейшей экстракции преобразованных образцов определяли методом пиролиза на приборе Rock-Eval-6. Пиролиз выполнялся по стандартной методике,

подробно описанной в работах [Espitakie et al., 1993; Лопатин и др., 1987].

Состав углеводородных и гетероатомных соединений в «синтетических» нефтях определяли методом хромато-масс-спектрометрии на хромато-масс-спектрометре «Thermo Focus DSQ II» (капиллярная колонка «Varian VF-5ms», длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм, газ-носитель — гелий); режим работы: температура инжектора 320 °C, начальная температура печи хроматографа — 70 °C, затем изотерма в течение 4 мин с последующим нагревом со скоростью 3 °C/мин до 330 °C, затем изотерма в течение 10 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника



260 °С, сканирование в диапазоне 20–600 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Дальнейшая компьютерная обработка полученных результатов проводилась в системе X-Calibur записью при отношении массы к заряду ионов ( $m/z$ ). Масс-спектрометрический анализ распределения алканов проводили при отношении  $m/z$ , равном 85. Стерановые УВ идентифицируются при значениях  $m/z$ , равных 217 и 218, тритерпановые УВ — при 191, моноароматические — при 253, триароматические — при 231, бензотиофены — при 184, 198 и 212.

Распределение пор в объеме и изменение характеристик порового пространства оценивали с помощью рентгеновского компьютерного микротомографа «Skyscan 1172». Исследования выполняли на образцах цилиндрической формы диаметром 3 мм. Образцы-цилиндры сканировали на компьютерном микротомографе с разрешением 1,3 мкм при напряжении 70 кВ и силе тока 130 мА. Фильтр — из алюминия толщиной 0,5 мм.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Эксперименты по лабораторному моделированию гидротермального воздействия на породы ДВУФ и ЮВУФ позволили получить жидкие и газообразные продукты, преобразовать кероген в породах и изменить структуру порового пространства. Для оценки изменений ОВ после моделирования был выполнен пиролиз на образцах после гидротермального воздействия, а также на проэкстрагированных образцах после экспериментов в автоклавах. Результаты для некоторых образцов приведены в табл. 3. Было установлено, что после температурного воздействия в породах незначительно (преимущественно на  $\pm 3$  мг УВ/г породы) изменяется количество легких УВС, характеризующее параметром S1, причем в одних образцах параметр возрастал, в других — снижался на указанное значение. В отдельных случаях (образец 27-тт) параметр увеличился на 36 мг УВ/г

породы. Скорее всего, такие отклонения определяются структурой порового пространства пород и количеством ОВ, способного сорбировать вновь сформировавшиеся легкие УВС. При этом значение параметра S2 уменьшается во всех образцах: на 40–60% в породах ДВУФ и на 10–30% в породах ЮВУФ, что составляет от 5 до 65 мг УВ/г породы. Разница между значениями до и после воздействия тем больше, чем ниже исходная степень преобразованности ОВ. Такое существенное снижение параметра S2 позволяет утверждать, что в результате гидротермального воздействия происходит преобразование ОВ, приводящее, в том числе, к генерации легких УВС, которые отсутствовали в породе до прогрева.

Выделение из образцов, помимо легкой «синтетической» нефти, тяжелых компонентов позволило предположить, что при гидротермальном воздействии может происходить формирование существенного количества тяжелых высокомолекулярных продуктов. Для оценки количества сформировавшихся УВС и степени преобразованности керогена был выполнен пиролиз пород после гидротермального воздействия и исчерпывающей экстракции. Результаты (табл. 3) показали, что в большинстве образцов ДВУФ параметр S2 снизился на 80–90%, тогда как в породах ЮВУФ его значение уменьшилось на 50–80%. Учитывая, что после экстракции исходных образцов параметр S2 снижается не более чем на 25%, можно утверждать, что в результате кратковременного гидротермального воздействия происходит существенная генерация новых продуктов, большая часть которых относится к тяжелым высокомолекулярным соединениям, удаляемым из породы при пиролизе при температуре выше 300 °С.

Для оценки степени преобразованности керогена в результате гидротермального воздействия построена модифицированная диаграмма Ван-Кревелена, на которую были нанесены значения для проэкстрагированных исходных образцов и

Таблица 3

Результаты пиролиза образцов после гидротермального воздействия и после экстракции преобразованных образцов

Формация	Номер образца	Характеристика ОВ по результатам пиролиза после гидротермального воздействия					Характеристика ОВ по результатам пиролиза после гидротермального воздействия и экстракции				
		S1, мг УВ/г породы	S2, мг УВ/г породы	$T_{\max}$ , °С	HI, УВ/г ТОС	ТОС, %	S1, мг УВ/г породы	S2, мг УВ/г породы	$T_{\max}$ , °С	HI, УВ/г ТОС	ТОС, %
ДВУФ	27-тт	38,58	80,00	426	350	22,86	0,69	23,44	438	140	16,7
	18-б	6,08	26,71	431	353	7,56	0,11	6,96	438	197	3,54
	4-аз	0,55	3,64	431	253	1,44	0,04	1,86	441	216	0,86
	6-б	14,10	64,83	431	355	18,25	1,09	33,73	421	493	13,02
ЮВУФ	31.75	12,71	65,79	430	566	11,63	0,11	7,03	434	255	2,76
	50.38	5,56	69,32	435	446	15,54	0,38	36,72	433	338	10,85
	59.84	6,46	65,41	435	424	15,43	0,59	29,63	431	302	9,80
	23.097	7,41	49,51	436	467	10,60	0,25	25,67	435	322	7,96
	8.05	0,94	12,61	441	275	4,59	0,12	8,32	440	240	3,47
	48.53	3,02	34,52	439	307	11,26	0,41	19,94	433	218	9,15

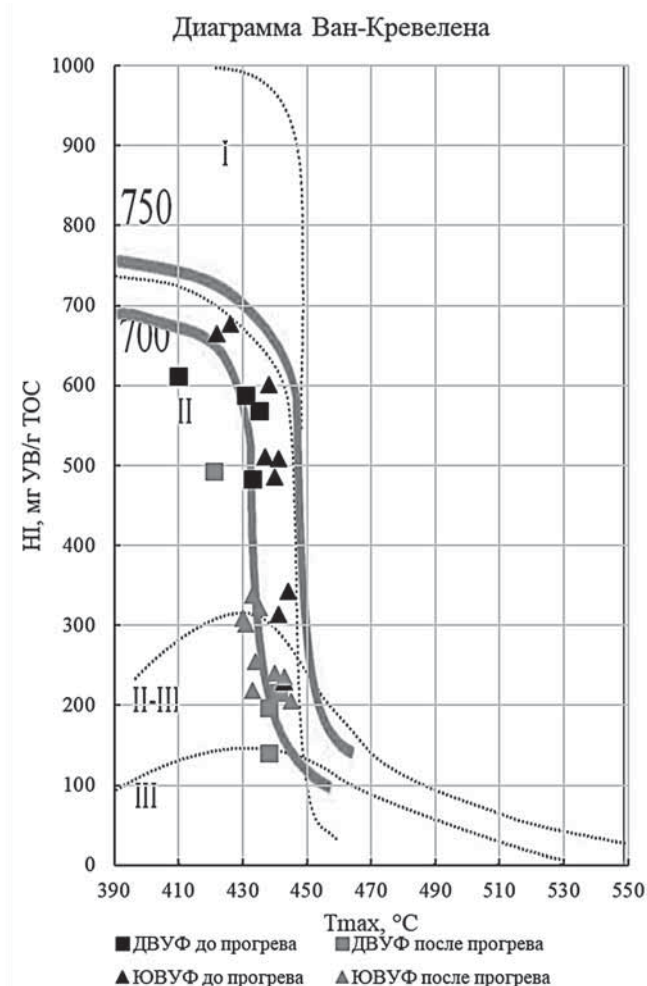


Рис. 1. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для образцов после гидротермального воздействия в автоклавах, по [Козлова и др., 2015]

образцов после эксперимента в автоклавах (рис. 1). Установлено, что большинство образцов ДВУФ после гидротермального воздействия имеет водородный индекс 150–200 мг УВ/г ТОС, что соответствует степени преобразованности керогена ~70%. Породы ЮВУФ демонстрируют несколько более высокий показатель водородного индекса, находящийся в интервале 200–350 мг УВ/г ТОС, а степень преобразованности составляет 50–70%. С учетом того, что исходные значения характеризовали большинство образцов как незрелые или находящиеся в начале нефтяного окна, а степень преобразованности составляла 10–30%, можно утверждать, что в результате эксперимента удалось реализовать примерно половину генерационного потенциала керогена.

Отметим, что в целом степень преобразованности после гидротермального воздействия в автоклавах практически у всех образцов близка. Вероятнее всего, состав пород незначительно влияет на процесс преобразования керогена, тогда как степень преобразованности определяется энергией, приложенной в ходе эксперимента, т. е.

температурой воздействия. (Необходимо в будущем провести эксперименты при более высокой температуре воздействия и оценить возможность достижения стадий конца нефтяного окна—начала газового окна.) При этом для пород ЮВУФ несколько меньшую степень преобразованности (50–60%) можно наблюдать у образцов с менее зрелым исходным керогеном и большей концентрацией ОВ. Установлено, что в этих образцах ОВ имеет меньшую поверхность контакта с минеральной матрицей, что в случае генерации УВС только на поверхности керогена приведет к большему объему непреобразованного материала. Для пород ДВУФ более высокая степень преобразованности может быть результатом другого строения керогена, некоторыми отличиями в его природе по сравнению с керогеном ЮВУФ, накапливавшимся в разных обстановках. Можно предполагать, что для преобразования керогена ДВУФ необходимо приложить меньше энергии, возможно, процесс будет происходить при меньших значениях температуры. Это предположение в будущем будет проверено экспериментально.

Исследования изменения структуры пород методом компьютерной томографии показали, что в процессе генерации УВС образуются новые поры, имеющие либо сферическую либо линзовидную, вытянутую структуру (рис. 2). При этом основное влияние на изменение порового пространства оказывают текстура пород, количество керогена и степень его преобразованности. Как видно на рис. 2, в случае массивной текстуры и малого количества ОВ после температурного воздействия в породе образуются сферические поры (рис. 2, б), тогда как при слоистой текстуре после воздействия наблюдаются новообразованные вытянутые поры (рис. 2, г). При этом повышенное содержание керогена и более низкая стадия зрелости приводят к формированию пор большего размера, изменению структуры породы в результате флюидоразрыва (рис. 2, е). Результаты исследования пород после гидротермального воздействия методом компьютерной томографии позволяют предполагать, что в случае слоистой текстуры сформировавшиеся УВС создают избыточное давление, превышающее внешнее гидростатическое давление на образец, что приводит к изменению структуры пород и удалению продуктов генерации из образца. В случае массивной текстуры выход УВС менее вероятен, что, предположительно, может препятствовать дальнейшей генерации.

Закономерность генерации жидких углеводородов можно считать в общем единой практически для всех образцов пород. Установлено, что после гидротермального воздействия количество генерируемых легких углеводородных соединений (легкая «синтетическая» нефть) и тяжелых высокомолекулярных малоподвижных компонентов (тяжелая «синтетическая» нефть), выделившихся



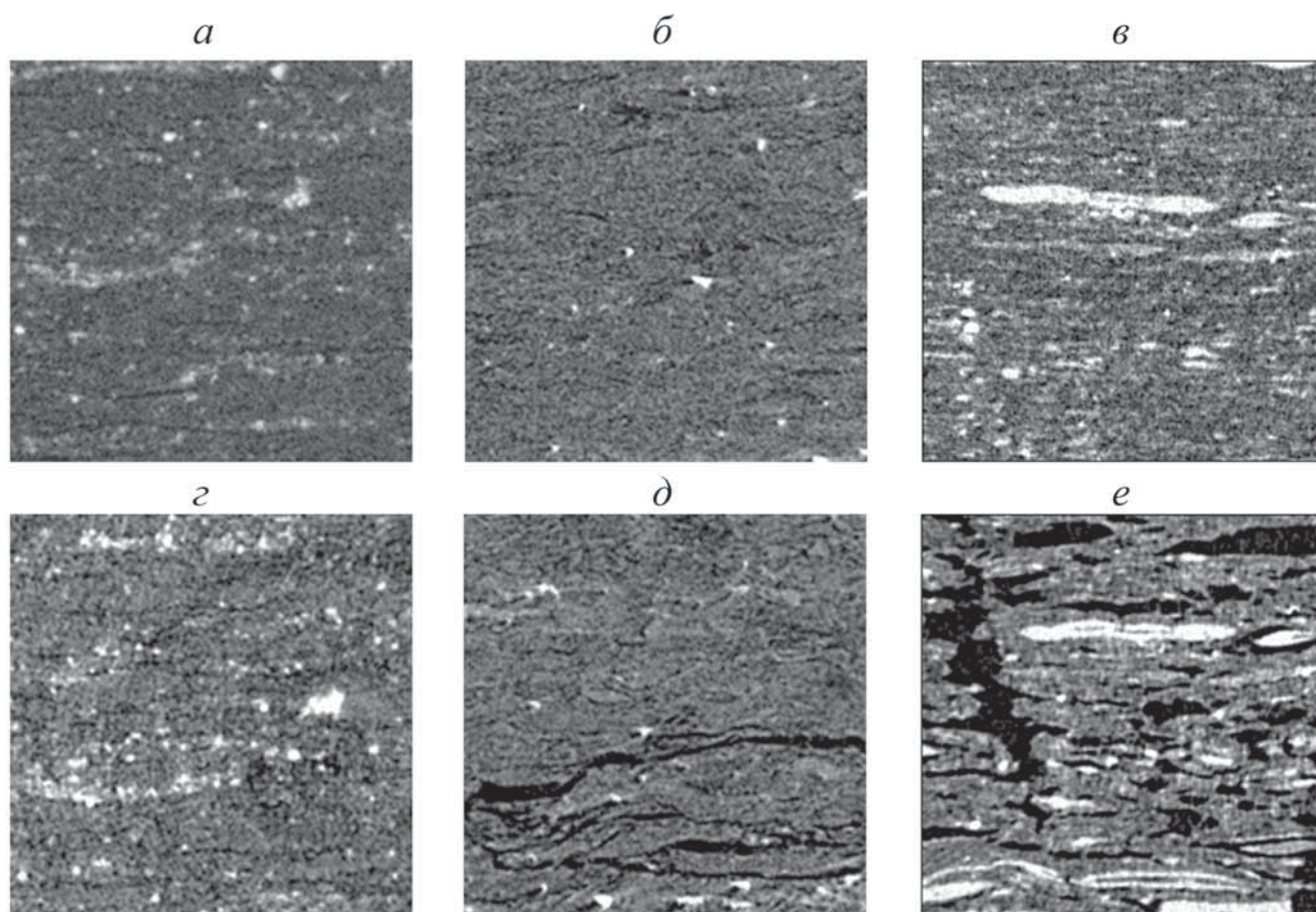


Рис. 2. Рентгеновские томографические срезы горных пород ЮВУФ: *a* — порода с массивной текстурой до прогрева; *б* — порода с массивной текстурой после прогрева; *в* — порода со слоистой текстурой до прогрева; *г* — порода со слоистой текстурой после прогрева; *д* — порода со слоистой текстурой и повышенным содержанием ОБ (>20% ТОС) до прогрева; *е* — порода со слоистой текстурой и повышенным содержанием ОБ (>20% ТОС) после прогрева

из большинства пород, практически не зависит от минерального состава и определяется в первую очередь количеством ОБ. На рис. 3 видно, что, как в случае легкой «синтетической» нефти, так и в случае тяжелой «синтетической» нефти, количество выделяющихся УВС фактически прямо пропорционально количеству ТОС. Незначительные отклонения выделения «синтетической» нефти, приводящие к меньшему количеству УВС, могут быть связаны с фильтрационно-емкостными свойствами пород, сложностью миграции слабоподвижных УВС и выделению их из пород.

В то же время нельзя полностью исключать влияние состава пород на процесс генерации и количество формирующихся УВС. Так, установлено, что несколько большее количество выделившейся легкой «синтетической» нефти было получено для образцов ЮВУФ, содержащих повышенное количество кремнезема (больше 30 масс.%) и характеризующихся невысокими значениями ТОС (образцы с ТОС = 7÷9 масс.%). Анализ особенностей строения пород в шлифах и методом компьютерной томографии показал, что в этих породах ОБ распределено достаточно равномерно, не представлено крупными образованиями и имеет большую

поверхность контакта с кремнеземом. Можно предполагать, что кремнезем в определенной мере стимулирует генерацию легких УВС. Аналогично кремнезему каталитическое действие может оказывать пирит (рис. 3), что наблюдали для образца с содержанием ТОС 10,8 масс.%. В отличие от остальных образцов, в нем наблюдалось повышенное выделение продуктов крекинга керогена, и в то же время в нем содержится 13 масс.% пирита, находящегося по результатам компьютерной томографии в контакте с керогеном.

Обратный эффект наблюдался для большинства образцов, содержащих повышенную концентрацию карбонатного материала. В случае присутствия в породах карбонатов в количестве >20 масс.% выход легкой «синтетической» нефти снижается. При этом чем больше карбонатного материала, чем больше он контактирует с керогеном, тем ниже выход жидких продуктов (рис. 3). Карбонатный материал также препятствует каталитическому действию кремнезема (большинство пород ДВУФ) и пирита (образец № 48.53 не отклоняется от общего тренда, несмотря на повышенное содержание пирита (12,7 масс.%), количество карбонатного материала составляет 21,7 масс.%).

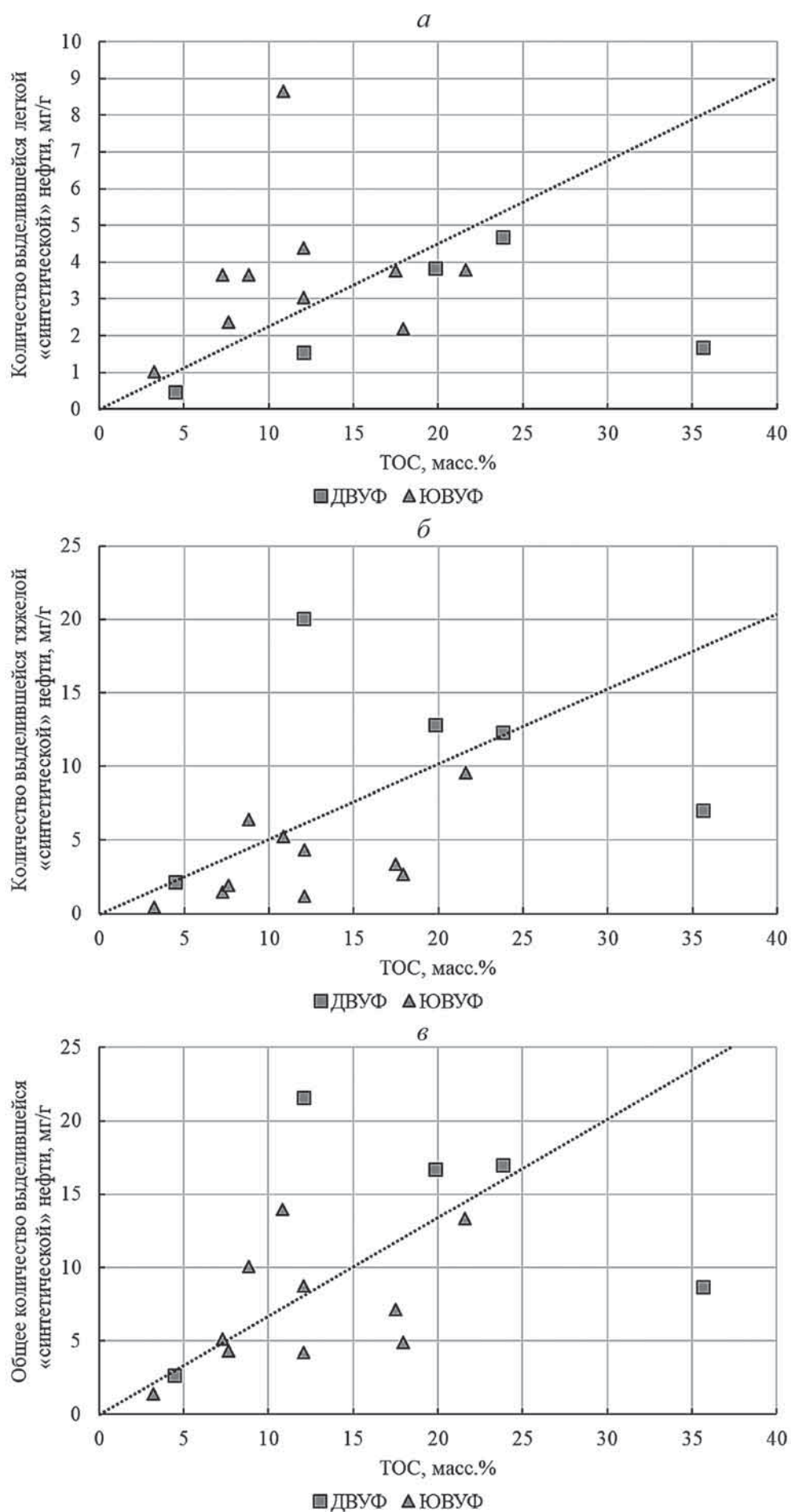


Рис. 3. Количество выделившихся УВС в зависимости от содержания ТОС в породе: *а* — легкая «синтетическая» нефть; *б* — тяжелая «синтетическая» нефть; *в* — общее количество «синтетической» нефти



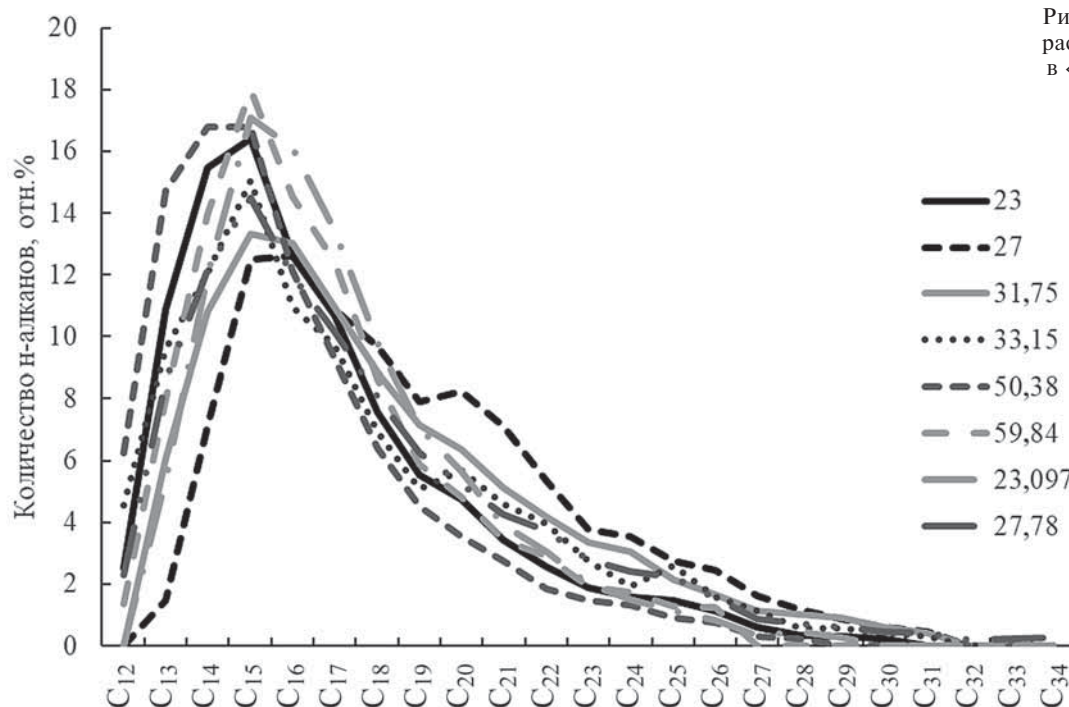


Рис. 4. Сводный график распределения n-алканов в «синтетических» нефтях

Отметим, что в одном образце ДВУФ генерация тяжелой «синтетической» нефти существенно выше как относительно общей линии тренда, так и относительно пород ЮВУФ с потенциально каталитически активными минералами (образец № 18-б). Состав пород и другие характеристики не позволяют объяснить полученные результаты. Предполагаем, что такое отклонение может быть обусловлено повышенным содержанием битумоидов в исходном образце или существенно отличающейся структурой порового пространства.

Общий выход «синтетической» нефти в целом подтверждает приведенную закономерность линейного выделения УВС от количества ТОС в породе (рис. 3). Отклоняющиеся значения ниже линии тренда характеризуют образцы пород с повышенным содержанием карбонатного материала и низким содержанием кремнезема. В случае высокого содержания кремнистого материала и карбонатов в породах ДВУФ количество выделившейся «синтетической» нефти хорошо коррелирует с ТОС. Более высокий выход УВС наблюдается для пород ЮВУФ с повышенным содержанием кремнистой составляющей. В случае образца ДВУФ с высоким выходом «синтетической» нефти, состоящей преимущественно из тяжелых высокомолекулярных соединений, объяснить такое выделение только составом пород не представляется возможным. Необходимы специальные исследования ОВ и структуры образца для обоснования полученных результатов.

Для оценки влияния характеристик пород и зрелости ОВ на состав получаемых продуктов был выполнен анализ легких «синтетических» нефтей методом хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что максимальная длина цепи нормальных алканов варьировала от образца к образцу (рис. 4). Установлено, что с увеличением зрелости ОВ увеличивается диапазон n-алканов, встречаются соединения с большей длиной цепи. Так, самый короткий ряд n-алканов наблюдается для «синтетической» нефти из незрелых образцов баженовской свиты № 31.75 и 33.15 ( $C_{26}$  и  $C_{28}$  соответственно). Более длинные цепочки встречаются у нефтей из образцов № 50.38 и 59.84, а наличие соединений с длиной цепи  $C_{33}$ – $C_{35}$  зафиксировано у нефтей образцов № 8.05 и 40.18 ( $C_{35}$ ). В то же время в легких «синтетических» нефтях, полученных из образцов доманикового горизонта № 23-т и 27-т, находящихся в начале нефтяного окна, максимальная длина цепи для n-алканов составляет  $C_{31}$ . Таким образом, можно предположить, что зрелость исходного ОВ может влиять на наличие нормальных алканов с большей длиной цепи. При этом из пород с одинаковой зрелостью, представляющих ЮВУФ и ДВУФ, в породах ДВУФ выделяются более высокомолекулярные n-алканы с большей длиной цепи. Это различие связано с отличающейся природой ОВ.

Выявлено, что в легких «синтетических» нефтях, полученных из пород с одинаковой зрелостью, несколько отличается распределение n-алканов. Так, наиболее наглядное различие наблюдается для незрелых образцов ДВУФ № 23-т и 27-т. Как видно на рис. 4, в нефти из образца № 27-т высота пика распределения ниже, максимум приходится на  $C_{15}$ – $C_{17}$ , количество n-алканов с более короткой длиной цепи меньше по сравнению с распределением в нефти из образца № 23-т. Менее наглядные различия, но демонстрирующие ту

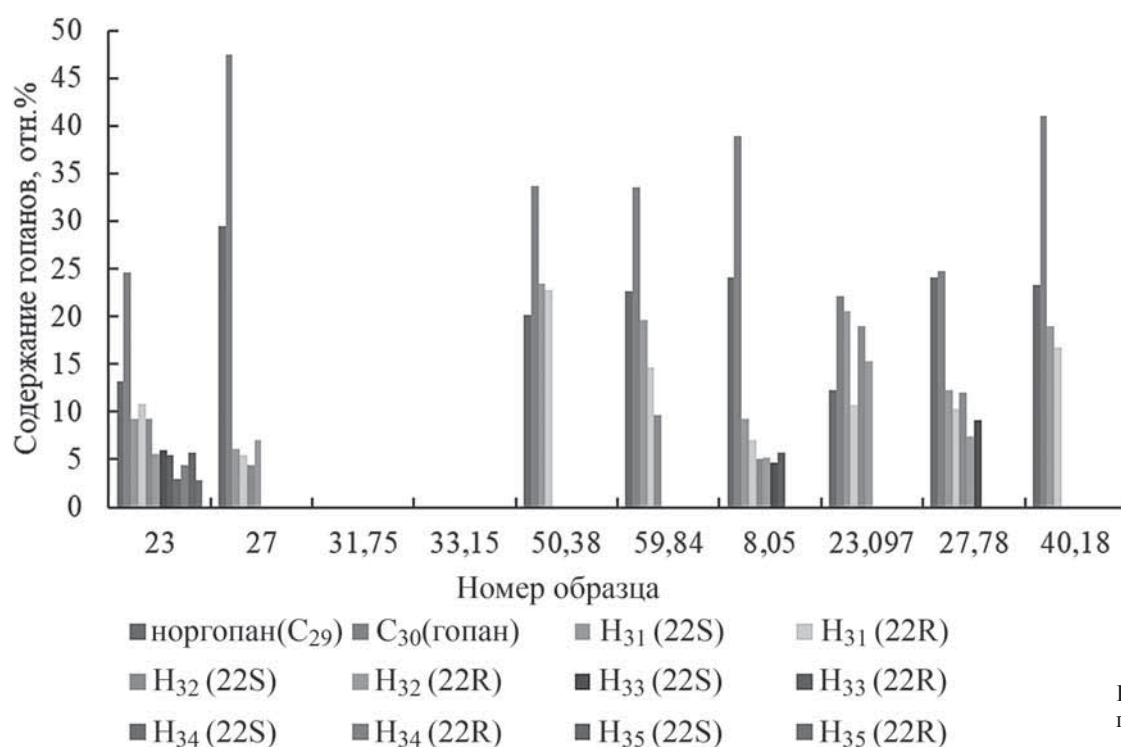


Рис. 5. Содержание гопанов в «синтетических» нефтях

же тенденцию, установлены для образцов № 50.38 и 59.84 из одной скважины в ЮВУФ. Выявлено, что в образце № 59.84 максимум распределения н-алканов незначительно смещен в область соединений с большей длиной цепи, в целом таких соединений в области максимума больше.

Различия между указанными парами образцов в первую очередь заключаются в повышенном содержании карбонатного материала в образце ДВУФ № 27-тт и образце ЮВУФ № 59.84 относительно образцов № 23-тт и № 50.38. В то же время аналогичное смещение максимума в сторону соединений с короткой длиной цепи встречено в паре образцов № 31.75 и № 33.15. Отличие между этими образцами определяется двукратным превышением количества пирита в образце № 31.75. В целом можно утверждать, что для распределения н-алканов в «синтетических» нефтях, полученных из разных пород высокоуглеродистых формаций, наблюдается тенденция к незначительному смещению в сторону соединений с меньшей длиной цепи в случае присутствия пирита и отсутствия в породах значительного количества карбонатного материала. Можно предполагать, что карбонаты несколько замедляют процесс формирования легких соединений, тогда как пирит его стимулирует.

При выявлении наличия высокомолекулярных соединений установлено, что в легких «синтетических» нефтях, полученных в результате гидротермального воздействия на породы ЮВУФ, фактически отсутствуют (количество соединений незначительно, пики не различимы по отношению к линии фона) стераны и терпаны, имеющие короткую длину цепи (t23, t24 и аналоги). В то

же время в «синтетических» нефтях из пород доманиковой высокоуглеродистой формации эти соединения частично присутствуют, однако их количество и наличие определяются фактически составом пород: чем больше в образце карбонатного материала, тем меньше разнообразие соединений. Присутствие кремнистого материала, находящегося в контакте с ОВ, наоборот, увеличивает выход различных соединений. Например, в нефти из карбонатизированного образца № 27-тт стераны практически отсутствуют, а в нефти из кремнистого образца № 4-аз присутствуют все изомеры стеранов C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> и C<sub>29</sub>. Наличие стеранов и ряда терпанов в продуктах гидротермального воздействия на породы ДВУФ подтверждает предположение о разных природе и строении керогена по сравнению с керогеном ЮВУФ.

Содержание гопанов в полученных «синтетических» нефтях приведено на рис. 5. Как видно на этом рисунке, гопаны отсутствуют в образцах № 31.75 и № 33.15, которые относятся к незрелым породам баженовской свиты, содержат большое количество ОВ, сконцентрированного в отдельных частях породы. В остальных образцах преобладают норгопан, гопан C<sub>30</sub> и соединения с длиной цепи H<sub>31</sub>, H<sub>32</sub>. Наиболее широко ряд гопанов представлен в образце № 23-тт доманиковой формации. Анализ количества гопанов позволил установить следующую тенденцию: чем больше в образце кремнистого вещества и чем меньше карбонатного материала, тем более широкий ряд соединений, большее количество соединений с более длинной цепью формируется. Можно предположить, что в случае генерации гопанов из керогена при гидро-

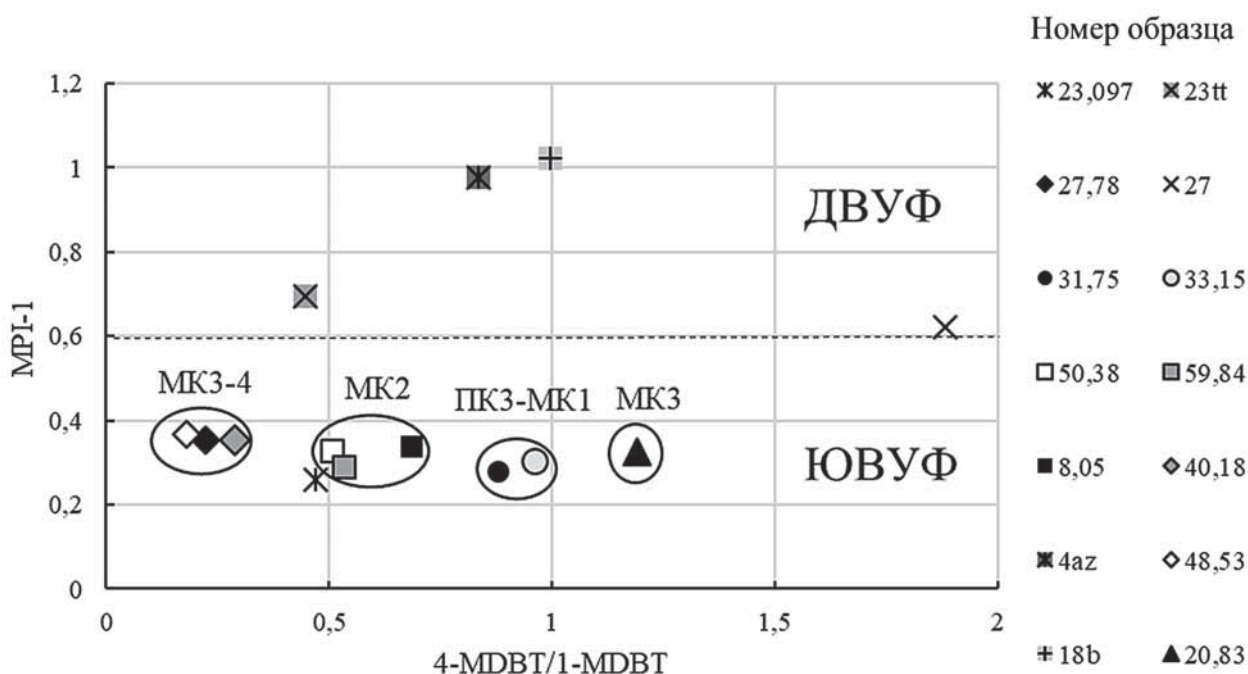


Рис. 6. Соотношение параметров зрелости 4-MDBT/1-MDBT — MPI-1 для выделившихся «синтетических» нефтей

термальном воздействии карбонаты препятствуют генерации или выделению из пород гопанов с большей длиной цепи.

Для оценки зрелости формируемых «синтетических» нефтей был рассчитан параметр 4-MDBT/1-MDBT, который характеризует только зрелость органического вещества, а также параметр  $MPI-1 = 1,5 \cdot (2mp + 3mp) / (Phen + 9mp + 1mp)$ , характеризующий как зрелость, так и обстановки осадконакопления или природу керогена. На графике (рис. 6) отношения этих параметров отмечается разделение ДВУФ и ЮВУФ по параметру MPI-1, который для ДВУФ превышает значение 0,6, в первую очередь вследствие накопления пород в присутствии карбонатного материала. Отметим, что «синтетические» нефти, полученные при гидротермальном воздействии на породы ЮВУФ, характеризуются инверсией зрелости относительно зрелости исходного ОВ. Самые зрелые «синтетические» нефти на этом графике получены из образцов № 31.75 и № 33.15 (незрелое ОВ), меньшей зрелостью обладают нефти из образцов № 8.05, 50.38, 59.84 и 23.097, наименьшей — нефти из образцов № 27.78, 48.53 и 40.18. Среди «синтетических» нефтей, полученных из пород ДВУФ, самой высокой зрелостью характеризуется нефть из образца № 27-тт, менее зрелая нефть из образца № 18б, далее следует нефть из образца № 4-аз, наименее зрелая нефть среди образцов этой формации в образце № 23-тт.

Таким образом, можно считать, что при гидротермальном воздействии на породы, содержащие незрелый кероген, сначала формируются легкие зрелые «синтетические» нефти. В дальнейшем, ве-

роятно, может происходить отделение от керогена тяжелых высокомолекулярных соединений и их вторичное преобразование, в результате чего получаемые нефти можно характеризовать как менее зрелые. Необходим более подробный детальный эксперимент, позволяющий изучить отдельные химические реакции формирования метилдibenзотиофенов из керогена, находящегося на разных стадиях зрелости.

Дополнительно выполнено исследование газов, формирующихся из пород при гидротермальном воздействии. Установлено, что зависимость количества выделяющихся газов от ТОС — степенная (рис. 7). Отклонения от общей зависимости наблюдаются для образцов баженовской свиты с повышенным содержанием пирита и кремнезема, а также для образца доманиковой высокоуглеродистой формации, в котором содержится повышенное количество карбонатного материала (образец № 27-тт). Эти отклонения хорошо коррелируют с отклонениями, наблюдаемыми при оценке количества выделившейся «синтетической» нефти.

Исследования состава выделившихся «синтетических» газов показали, что по характеру распределения УВ и серосодержащих компонентов полученные газы достаточно близки (рис. 8). При этом по процентному соотношению метана в газовой смеси можно выделить три группы образцов:

- газы с концентрацией метана от 0,01 до 0,09 об.% получены из образцов пород баженовской свиты, находящихся на высокой стадии зрелости;
- газы со значением концентрации метана от 0,25 до 0,32 об.% получены из образцов пород



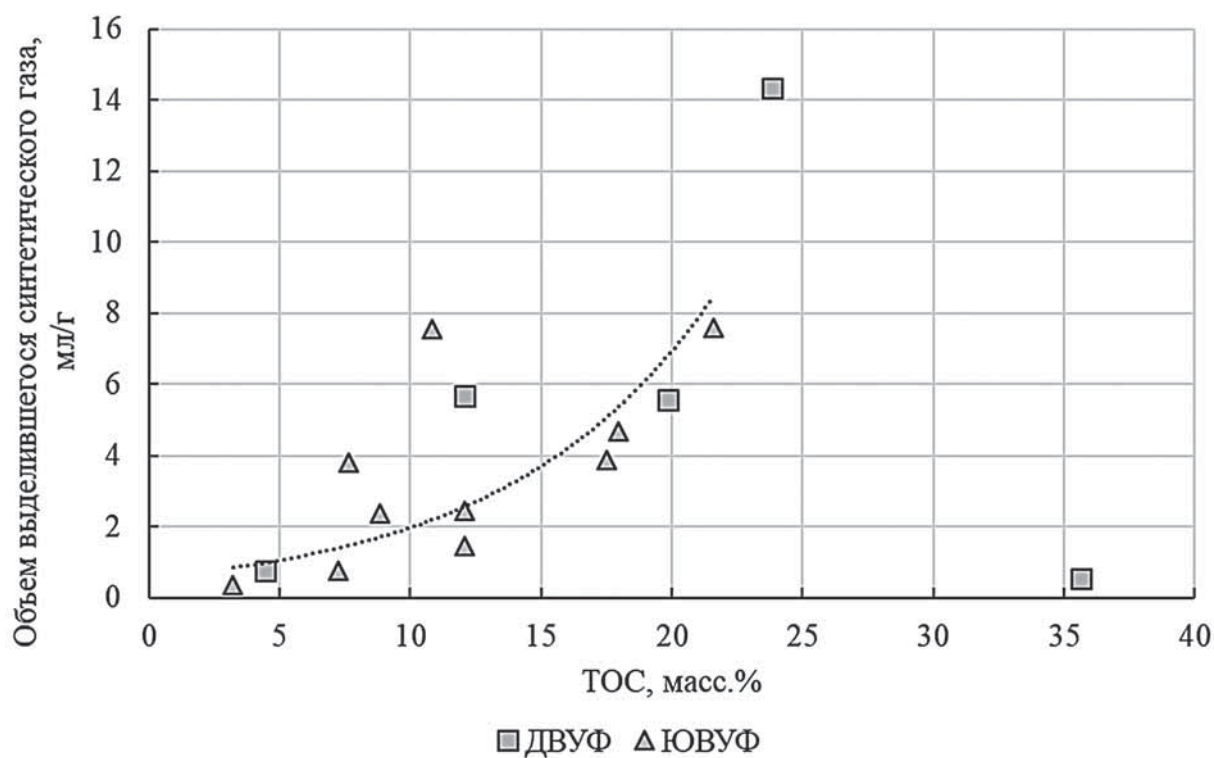


Рис. 7. Зависимость объема выделившегося газа от содержания ТОС в породе

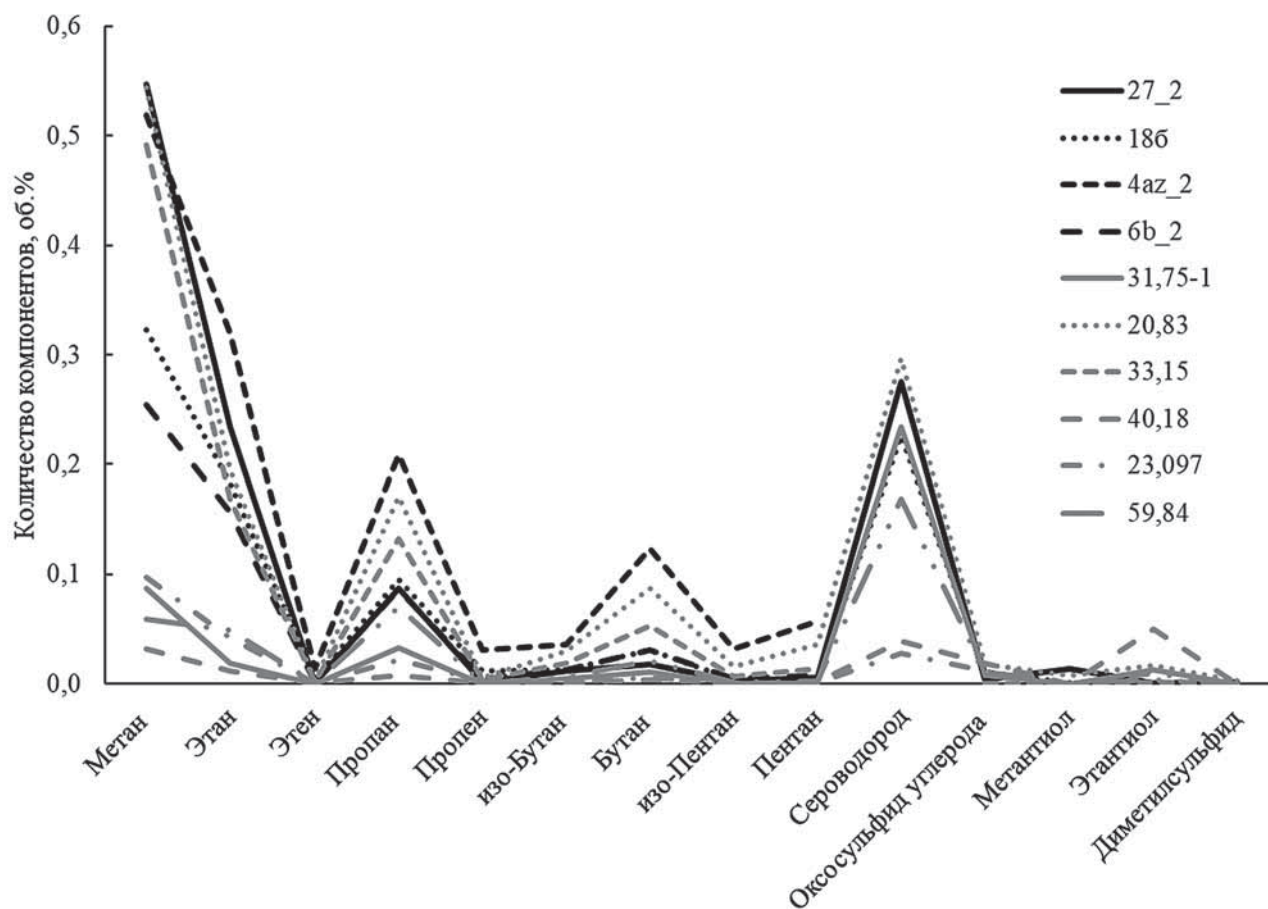


Рис. 8. Распределение углеводородов и серосодержащих соединений в сгенерированных газообразных продуктах

доманиковой формации, находящихся в середине нефтяного окна;

— газы с максимальной концентрацией метана (от 0,49 до 0,54 об.%) получены из образцов пород с незрелым ОВ.

В то же время не удалось установить зависимость состава выделившихся «синтетических» газов от состава пород. Содержание сернистых летучих компонентов может быть как высоким, так и низким для пород с одинаковой зрелостью, но оно не зависит от количества пирита в образце. Возможно, такие различия обусловлены наличием серы непосредственно в керогене либо определяются контактом пирита с ОВ. На следующем этапе исследований планируется выделить кероген и определить его элементный состав, а также подобрать новую коллекцию образцов таким образом, чтобы учесть взаимодействие пирита с ОВ и оценить его влияние на процесс генерации «синтетических» нефти и газа.

**Заключение.** Полученные результаты показывают, что тепловое воздействие на породы высокоуглеродистых формаций позволяет преобразовать ОВ, сгенерировать углеводороды и изменить структуру порового пространства. Состав выделяющихся УВС зависит от ряда параметров, к которым относятся зрелость ОВ, его природа, распределение в объеме породы, а также состав пород, в том числе содержание кремнистого вещества, карбонатов и пирита, и их расположение в объеме породы. При гидротермальном воздей-

ствии на породы высокоуглеродистых формаций в течение 12 ч при температуре 350 °С генерационный потенциал пород реализуется на 50–90%. При этом на степень реализации генерационного потенциала состав пород практически не влияет. В то же время от состава пород зависит количество выделяющихся продуктов, а также состав жидкой фракции. Установлено, что кремнезем и пирит могут стимулировать генерацию отдельных УВС, тогда как карбонатный материал преимущественно первичного происхождения, в первую очередь представленный кальцитом, в целом ингибирует протекание некоторых химических процессов формирования ряда соединений.

В дальнейшем планируется ряд экспериментов, которые помогут бы подробнее изучить влияние указанных минеральных компонентов на процессы генерации нефти и газа, их роль в качестве катализаторов и ингибиторов отдельных химических реакций.

Полученные результаты позволяют не только моделировать процессы генерации нефти и приблизиться к более точному восстановлению геологической истории процессов формирования высокоуглеродистых толщ, но и оценить перспективы возможной разработки и применения технологий искусственного стимулирования пласта и повышения добычи нефти при разработке.

**Финансирование.** Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-35-20036).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белецкая С.Н. Первичная миграция нефти. М.: Недра, 1990. 288 с.

Белецкая С.Н. Механизмы и факторы первичной миграции нефти. Моделирование первично-миграционных процессов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2007. № 2.

Белкин В.И., Ефремов В.П., Каптелин Н.Р. Модель коллекторов нефти баженовской свиты Салымского месторождения // Нефтяное хозяйство. 1983. № 10. С. 27–31.

Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. Экспериментальное моделирование катагенеза средневожского горючего сланца // Вестн. ин-та геол. Коми науч. центра Урал. отд. РАН. 2012. № 11. С. 18–22.

Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Бугаев И.А. и др. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 4. С. 34–39.

Вашкевич А.А., Стрижнев К.В., Шашель В.А. и др. Прогноз перспективных зон в отложениях доманикового горизонта на территории Волго-Уральской нефтегазодобывающей провинции // Нефтяное хозяйство. 2018. № 12. С. 14–17.

Гарифуллина В.В., Веденина Н.Г. О выделении пластов-коллекторов доманиковых отложений по результатам углеродно-кислородного каротажа // Экспозиция нефть, газ. 2017. № 2. С. 55.

Зубков М.Ю., Сонич В.П., Зарипов О.Г. Геологические и литолого-геохимические критерии промышленной нефтеносности отложений баженовской свиты Западной Сибири // Сб. науч. тр. ИГиРГИ «Проблемы нефтеносности баженовской свиты Западной Сибири». М., 1986. С. 5–14.

Калмыков Г.А., Балушкина Н.С. Модель нефтенасыщенности порового пространства пород баженовской свиты Западной Сибири и ее использование для оценки ресурсного потенциала. М: ГЕОС, 2017. 247 с.

Калмыков А.Г., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А. и др. Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации // Георесурсы. 2017. Спецвып. Ч. 2. С. 165–172.

Калмыков А.Г., Карпов Ю.А., Топчий М.С. и др. Влияние катагенетической зрелости на формирование коллекторов с органической пористостью в баженовской свите и особенности их распространения // Георесурсы. 2019. Т. 21, № 2. С. 159–171.

Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А. и др. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44–53.

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

Мормышев В.В., Завьялец А.Н. Схема строения и обоснование режима разработки пласта Ю<sub>0</sub> Салымского

месторождения // Особенности подсчета запасов нефти в баженовских отложениях Западной Сибири. Тюмень: СибНИИИП, 1985.

Санникова И.А., Ступакова А.В., Большакова М.А. и др. Региональное моделирование углеводородных систем баженовской свиты в Западно-Сибирском бассейне // Георесурсы. 2019. Т. 21, № 2. С. 203–212.

Сонич В.П. Тип коллектора в породах баженовской свиты и механизм его образования // Особенности подсчета запасов нефти в баженовских отложениях Западной Сибири. Тюмень: СибНИИИП, 1985.

Стенников А.В., Бугаев И.А., Калмыков А.Г. и др. Экспериментальное исследование гидротермального получения нефти из пород доманиковой свиты // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 6. С. 64–69.

Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Коробова Н.И. и др. Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна — типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 1. С. 112–124.

Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 190 с.

Ma C., Elsworth D., Dong C. et al. Controls of hydrocarbon generation on the development of expulsion fractures in organic-rich shale: Based on the Paleogene Shahejie Formation in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, East China // *Marin. Petrol. Geol.* 2017. Vol. 86. P. 1406–1416.

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

Gilyazetdinova D., Korost D. Studying of shale organic matter structure and pore space transformations during hydrocarbon generation // *Springer series in geomechanics and geoengineering. Advances in laboratory testing and modelling of soils and shales*. 2017. P. 382–387.

Kobchenko M., Panahi H., Renard F. et al. 4D imaging of fracturing in organic-rich shales during heating // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 2011. Vol. 116, № B12.

Lafargue E., Espitalie I.J., Brooks T.M., Nyland B. Experimental simulation of primary migration // *Advances in Organic Geochemistry*. 1993. Vol. 22. P. 575–586.

Rudkiewicz J.L., Brevart O., Connan J., Montel F. Primary migration behaviour of hydrocarbons: from laboratory experiments to geological situations through fluid flow models // *Advances in Organic Geochemistry*. 1994. Vol. 22, N 3–5. P. 631–639.

Saif T., Lin Q., Bijeljic B., Blunt M.J. Microstructural imaging and characterization of oil shale before and after pyrolysis // *Fuel*. 2017. Vol. 197. P. 562–574.

Stuart R. Stock, *Microcomputed Tomography, methodology and applications*. Taylor & Francis Group, 2009.

Teixeira M. G., Donzé F., Renard F. et al. Microfracturing during primary migration in shales // *Tectonophysics*. 2017. Vol. 694. P. 268–279.

Tiwari P., Deo M., Lin C.L., Miller J.D. Characterization of oil shale pore structure before and after pyrolysis by using X-ray micro CT // *Fuel*. 2013. Vol. 107. P. 547–554.

Zhao J., Yang D., Kang Z., Feng Z. A micro-ct-study of changes in the internal structure of Daqing and Yan'an oil shales at high temperatures // *Oil Shale*. 2012. Vol. 29, N 4. P. 357–367.

Поступила в редакцию 29.09.2020

Поступила с доработки 30.10.2020

Принята к публикации 30.10.2020