

Об изменении органического вещества осадочных горных пород в гипергенезе

М.Т. Деленгов^{1*}, Н.П. Фадеева¹, М.А. Большакова¹, Е.В. Козлова²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Статья в память о Николае Брониславовиче Вассоевиче – инициаторе изучения керогена на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Для решения различных геологических задач, в частности, для определения свойств и характеристик нефтегазоматеринских толщ, в нефтегазовой геологии анализируют не только каменный материал из скважин, но и образцы пород, отобранные в местах их естественного обнажения. Использование результатов лабораторных исследований, полученных по породам из естественных выходов на дневную поверхность для характеристики всей толщи не всегда правомерно, так как облик и свойства горных пород существенно изменяются из-за активно развивающихся процессов экзогенной природы. Если для литолого-стратиграфического расчленения разреза такие изменения не очень существенны, то геохимические параметры органического вещества из керна в скважине и образцов тех же пород из естественных выходов могут сильно различаться. Использовать такие результаты без учёта поправок на экзогенные изменения, происходящие на дневной поверхности, некорректно. В современной зарубежной и отечественной литературе слабо освещается данная проблема, что и обусловило наш интерес к этому вопросу. В статье собрана и обобщена опубликованная информация о процессах, приводящих к изменению содержания органического вещества в гипергенезе, об экзогенных факторах и их влиянии на изменение количества и качества органического вещества в осадочных горных породах.

Приведены результаты собственных исследований, и показано изменение состава керогена, выделенного кислотной обработкой из минеральной матрицы, при длительном его хранении. Предпринята попытка интерпретации полученных результатов с точки зрения гипергенного изменения органического вещества. Обозначены неопределённости, которые требуют дальнейшего изучения и проработки.

Данное исследование продолжает работы наших предшественников и Учителей – геохимиков кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета Московского университета Н.Б. Вассоевича, Ю.И. Корчагиной, О.А. Радченко, В.А. Успенского, И.Е. Лейфмана, А.Н. Гусевой, О.К. Баженовой, Т.А. Кирюхиной.

Ключевые слова: кероген, окисление органического вещества, нефтегазоматеринская толща, высокоуглеродистая формация, сера, элементный состав керогена

Для цитирования: Деленгов М.Т., Фадеева Н.П., Большакова М.А., Козлова Е.В. (2022). Об изменении органического вещества осадочных горных пород в гипергенезе. *Георесурсы*, 24(2), с. 36–46. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.2.7>

Введение

Исследование горных пород из естественных обнажений широко используется в геологии. В нефтегазовой геологии образцы породы, обогащённой органическим веществом (ОВ), отобранные из обнажений, анализируются геохимиками для того, чтобы охарактеризовать свойства нефтегазоматеринских толщ (НГМТ) того или иного бассейна. Органическая геохимия при оценке нефтегазоматеринского потенциала осадочных горных пород в первую очередь опирается на содержание и состав (преимущественно элементный) органического вещества в породах. Основные характеристики: содержание органического углерода (массовые % – ТОС, Сор_г) – как параметр, отражающий концентрацию ОВ

в породе; генерационный потенциал – зависит от типа и зрелости ОВ в породе и геохимически определяется напрямую или опосредованно через относительные содержания водорода (H) и кислорода (O) в фоссилизированном органическом веществе (для определения типа и зрелости ОВ также широко используются методы органической петрологии, которые в данной работе не рассматриваются).

При попадании в зону гипергенеза (область взаимодействия пород с атмосферным воздухом и осадками, зону влияния сезонных колебаний температур, зону активной биогеохимической деятельности и т.п.) порода и органическое вещество в ней подвергаются выветриванию – меняются их свойства и химический состав, органическое вещество окисляется. А значит, при оценке нефтегазоматеринских свойств и потенциала по образцам пород из обнажений необходимо корректировать получаемые в лаборатории результаты исследований, чтобы избежать занижения (или, в единичных случаях, завышения) нефтегазоматеринских характеристик отложений и,

* Ответственный автор: Михаил Тарасович Деленгов
e-mail: delengov.mihail@mail.ru

© 2022 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

как следствие, занижения углеводородных ресурсов того или иного геологического объекта.

В работе приведено обобщение имеющихся немногочисленных публикаций, сконцентрированных на гипергенном изменении ОВ в обнажениях. Кроме того, авторы имели возможность проанализировать изменение состава керогена, выделенного из пород в середине прошлого века. Интересным является вопрос о возможном изменении состава керогена при относительно непродолжительном (в геологическом масштабе) воздействии атмосферного кислорода. Выполненный непреднамеренный эксперимент позволяет исключить влияние минеральной матрицы породы и климатических особенностей на процессы выветривания, и при этом всецело сконцентрироваться на изменениях нерастворимой части органического вещества на разных уровнях его состава (структурном, элементном, молекулярном и др.).

Цель данной работы – понять, сказывается ли непродолжительное гипергенное влияние на элементном составе керогенов.

Это исследование крайне актуально, так как данные, полученные по образцам из обнажений, очень широко используются в нефтегазовой геологии для характеристики НГМТ (содержание Сорг, потенциал НГМТ, кинетика превращения ОВ в нефть и газ и т.п.) всего бассейна или его части (Санникова и др., 2019).

Для того чтобы понять масштабы влияния гипергенных процессов на состав ОВ, авторы предприняли следующие шаги:

- Собрали, обобщили и систематизировали публикации по данной теме;
- Выделили и сформулировали основные факторы, влияющие на интенсивность изменения концентрации ОВ в породах;
- Провели аналитические исследования образцов керогена из собственной коллекции;
- Проанализировали изменения в составе керогена за время его хранения в коллекции (50 лет);
- Сопоставили полученные результаты с опубликованной информацией;
- Обозначили необходимость, направления и пути дальнейших исследований.

Фактическим материалом для данной работы послужили образцы керогена (органического вещества, отделенного путем кислотной обработки от минеральной

матрицы породы) из коллекции керогенов лаборатории геохимии горючих ископаемых кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ имени М.В. Ломоносова. Все исследуемые образцы относятся к ОВ докембрийских пород Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна (НГБ). Выделение керогена осуществляли в 1970–80-х гг. Для каждого образца имеются данные об элементном составе, полученные сразу после выделения (около 50 лет назад). Для выявления изменения ОВ в процессе хранения в 2020 году был проведен повторный анализ элементного состава концентратов ОВ в лаборатории Центра добычи углеводородов Сколковского института науки и технологий.

Краткая информация по исследуемым в работе образцам представлена в табл. 1. Положение точек отбора исследованных образцов проиллюстрировано на рис. 1.

Кроме собственных результатов мы воспользовались опубликованными данными предыдущих исследователей по различным отложениям (табл. 2).

Обзор литературы

Сведений, описывающих механизм и направление изменений органического вещества в результате выветривания, в современной литературе встречается мало.

В первой части данной работы последовательно рассмотрены факторы, которые наиболее значительно сказываются на скорости и интенсивности процессов изменения ОВ в поверхностных условиях. В табл. 2 дано сравнение свит (формаций), типа ОВ и методов исследования в ранее опубликованных работах, обсуждаемых в настоящей статье. Стоит отметить, что представленные в данном обзоре профили выветривания палеозой-мезозойских формаций располагаются в разных климатических зонах, а это существенно влияет на ход, интенсивность и глубину влияния экзогенных процессов. Все приведенные в данной главе рисунки составлены авторами данной работы, при построении использован фактический материал изученных статей.

Органическое вещество в поверхностных условиях подвергается всестороннему воздействию агентов выветривания: взаимодействует с воздухом, водой, изменяется из-за перепада температур (температурное выветривание), а также – биохимическому окислению. Главным агентом, влияющим на органическое вещество в зоне гипергенеза, является атмосферный кислород – O_2 .

Номер образца	НГБ (скважина)	Возраст	Глубина, м	Литология	Зрелость (по шкале катагенеза Н.Б. Вассоевича)	Год выделения керогена
1117	Лено-Тунгусский НГБ (Ярактинская скв.)	Венд	2620	доломит	МК ₄ -МК ₅	1975
1132	Лено-Тунгусский НГБ (Преображенская скв.)	Венд	1700	аргиллит	МК ₂ -МК ₃	1975
1278	Лено-Тунгусский НГБ (Верхне-Вилучанская скв.)	Венд	2200	доломит	МК ₂	1982
1284	Лено-Тунгусский НГБ (Куломбинская скв.)	Рифей	2480	доломит	МК ₄	1982
1319	Лено-Тунгусский НГБ (Южная скв.)	Венд	3240	аргиллит	МК ₅ -АК ₁	1982
1617	Лено-Тунгусский НГБ (Добчурская скв.)	Венд	3401	песчаник	-	1982

Табл. 1. Информация по исследуемым образцам

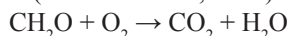


Рис. 1. Положение точек отбора образцов на территории Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна (зеленая заливка)

Формация	Возраст	Местонахождение	Литология	Тип ОВ	Методы исследования	Автор
Манкос (Mancos)	K ₂	Каньон «Драй Уош», округ Эмерли, штат Юта	аргиллиты	II-III	Определение Сорг, экстракция, разделение на фракции, изотопный анализ C	Leythausen D., 1973
Фосфория (Phosphoria)	P	Округ Дюшен, штат Юта	аргиллиты с фосфоритами	II-S	Определение Сорг, экстракция, разделение на фракции, элементный анализ керогена	Clayton J.L., Swetland P.J., 1978
Пьер (Pierre)	K ₂	Округ Боулдер, штат Колорадо	аргиллиты	III		
Угли верхней части формации МакАлистер (McAlester)	C ₂	Округ Латимер, штат Оклахома	уголь	III	Определение Сорг, экстракция, разделение на фракции, элементный анализ керогена, пиролиз Rock Eval керогена, петрографические исследования	Lo H.B., Cardott B.J., 1995
Вудфорд (Woodford)	D ₃ -C ₁	Водопад Тюрнер, Горы Арбакл, округ Мюррей, штат Оклахома	кремнисто-глинистые породы	II		
Монтерей (Monterey)	N ₁	Пляж Гавиота, округ Санта Барбара, штат Калифорния	кремнисто-карбонатные породы	II-S		
Грин Ривер (Green River)	P ₂	Девятимильный каньон, округ Дюшен, штат Юта	карбонатно-глинистые породы	I		
Нью Олбани (New Albany)	D ₃	1 – Детсвилль, округ Нельсон, штат Кентукки; 2 – Клэй сити, округ Пауэлл штат Кентукки	аргиллиты	II	Определение Сорг, определение пиритной серы, ультразвуковая экстракция, ИК-анализ, элементный анализ керогена, Py-GC	Petsch S.T. et al., 2000
Марцеллус (Marcellus)	D ₂	Уорен, округ Херкимер, штат Нью-Йорк	аргиллиты	II		
Вудфорд (Woodford)	D ₃	Горы Арбакл, округ Мюррей, штат Оклахома	кремнисто-глинистые породы	II		
Нью Олбани (New Albany)	D ₃	Клэй сити, округ Пауэлл, штат Кентукки	аргиллиты	II	Определение C, N, S в породе, элементный анализ керогена, определение пиритной серы, общего Р и органического Р	Wildman R.A. et al., 2004

Табл. 2. Краткая характеристика пород, исследованных в естественных обнажениях

При взаимодействии с водой и в биохимических реакциях роль кислорода также главная. Окисление ОВ в природе контролируется (в упрощенном виде) следующей реакцией (Wildman et al., 2004):



В ряде статей показано уменьшение **относительного содержания органического углерода** в породах в обнажениях по сравнению с теми же отложениями в недрах. Причем глубину гипергенного воздействия авторы оценивают по-разному.

Так О.А. Радченко и соавторы (Радченко и др., 1951) одними из первых указали на уменьшение содержания органического углерода (Сорг). Они приводят результаты исследований углей осадочных бассейнов (Донецкий бассейн (С), Кузнецкий бассейн (Р), Карагандинский бассейн (С), Кизеловский бассейн (С) и др.). По их данным, уменьшение Сорг составляет от 8 до 30 % в углях из естественного выхода по сравнению с одновозрастными отложениями в недрах, за счет увеличения доли кислорода в элементном составе (Радченко и др., 1951). Позднее Д. Лейтхаузер (Leythausen, 1973) показал, что концентрация органического вещества в глинистых отложениях верхнемеловой формации Манкос (K_2) уменьшается на 25 % в приповерхностных пробах (рис. 2) по сравнению с глубинными (при этом среднее изменение Сорг в глубинных образцах составляет около 10 % – от 1,04 до 1,20 вес.%). Небольшие колебания содержания Сорг вызваны незначительными изменениями условий осадконакопления в пределах одной толщи (Leythausen, 1973). Глубину воздействия выветривания он оценивает в 3 метра от поверхности естественного выхода. Очень похожие работы, проведенные Дж.Л. Клайтоном и соавторами с образцами фосфоритовых глин формации Фосфория (Р), демонстрируют большую степень деградации органического вещества (до 50 %) от 1,63–6,70 вес.% в глубинных образцах и до 0,99–1,38 вес.% в поверхностных пробах (рис. 2) (Clayton, Swetland, 1978).

В работе Х.Б. Ло и Б.Дж. Кардотт сравнивают профили выветривания отложений, обогащенных органическим веществом разного типа (Вудфорд – II тип, угли верхней

части формации МакАлистер – III тип). На рис. 3 видно, что содержание Сорг в формации Вудфорд закономерно изменяется по всей глубине исследования от 4,87 до 12,60 вес.%, причем в приповерхностной части содержание органического углерода составляет 10–11 вес.%. Возможно, данный эффект связан с микробиальной активностью в зоне гипергенеза. Изменение содержания Сорг в углях в приповерхностной части уменьшается по сравнению с глубинными образцами максимум на 30 % (50,54 вес.% в верхней части, 65,02–76,04 вес.% на глубине) (Lo, Cardott, 1995). Авторы объясняют различия в характере выветривания ОВ структурно-текстурными особенностями образцов углей. Так, многочисленные микротрещины и связанная с ними проницаемость в угольных пластах обеспечивают большую площадь контакта ОВ и кислорода, тем самым увеличивая степень экзогенного воздействия. В отличие от углей, плотные, почти непроницаемые породы формации Вудфорд препятствуют проникновению кислорода вглубь обнажения, защищая ОВ от деградации. Однако ниже будут представлены результаты исследований формации Вудфорд другими авторами с противоположными выводами.

С.Т. Петш с соавторами (Petsch et al., 2000) провели большое исследование различных высокоуглеродистых формаций: Грин Ривер (P_2), Монтерей (N_1), Нью Олбани (D_3), Вудфорд (D_3) и Марцеллус (D_2) в естественных выходах. Немаловажным является тот факт, что обнажения приурочены к различным климатическим зонам. Все исследуемые образцы относятся к породам, обогащенным ОВ, с содержанием Сорг в доманикитных концентрациях (Грин Ривер – 15–18 вес.%, Монтерей – 8–20 вес.%, Нью Олбани – 9–12 вес.%, Вудфорд – 15–25 вес.%, Марцеллус – 8–10 вес.%). Согласно результатам работы, общее содержание органического углерода в процессе выветривания уменьшается в среднем на 60 % (в отдельных образцах потеря Сорг достигает почти 100 %). Глубина выветривания составляет, по оценкам данных исследователей, от 2 до 3 метров. Стоит отметить, что профили выветривания образцов разных формаций оказались не одинаковыми. Так, содержание Сорг в формации Нью Олбани имеет плавное распределение от низких концентраций в

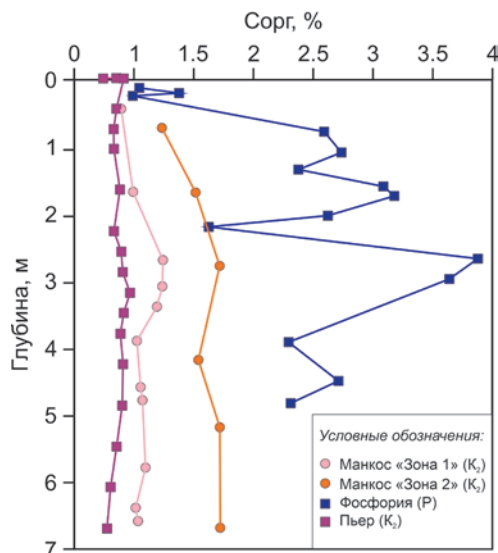


Рис. 2. Изменение содержания органического углерода с глубиной в отложениях формаций Манкос (K_2), Фосфория (Р) и Пьер (K_2) (по данным Leythausen, 1973, Clayton, Swetland, 1978)

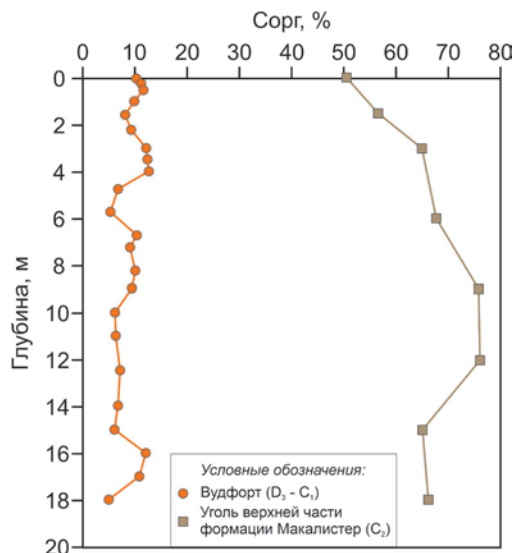


Рис. 3. Изменение содержания органического углерода с глубиной в отложениях формаций Вудфорд (D_3 - C_1) и углях верхней части формации МакАлистер (C_2) (по данным Lo, Cardott, 1995)

приповерхностном слое до средних значений Сорг для невыветрелых образцов на глубине порядка 2–3 метров. В распределении содержания Сорг в образцах других формаций наблюдается скачкообразный переход от невыветрелой части обнажения к гипергенно-измененной, прослеживающейся на глубине 2–3 метров. При этом отмечается сходство в распределении Сорг с глубиной в отложениях формаций Вудфорд и Грин Ривер (рис. 4).

Принимая во внимание разный тип ОВ в рассматриваемых отложениях, схожесть профилей выветривания исследователи связывают со схожим литологическим составом пород (Вудфорд – кремнисто-глинистые породы, Грин Ривер – карбонатно-кремнистые породы), а также с климатическими особенностями территории. Для плотных низко проницаемых пород в районах с теплым засушливым климатом с низкими скоростями выветривания, для заметного изменения содержания в них ОВ требуется очень длительное экзогенное воздействие. Кроме того, в данных районах уровень грунтовых вод низкий, что приводит к более глубокому проникновению поверхностных осадков. По мнению авторов, климатические условия и литологическая характеристика отложений являются причиной изменения ОВ в обнажении на больших глубинах (около 3–4 м). Профиль выветривания ОВ формации Монтерей демонстрирует иное распределение Сорг. На рис. 4 видно, что в поверхностных образцах органический углерод содержится в максимальных количествах (около 5 вес.%) по сравнению с другими отложениями. Исследуемое обнажение формации Монтерей располагается на клифе в пределах пляжа Гавиота, что обуславливает высокую скорость эрозии и размыва данных отложений. Авторы отмечают, что рыхлая текстура пород формации и влажный климат способствуют активному разрушению целостности пород. Именно поэтому не происходит значительной деградации ОВ – в силу кратковременности воздействия гипергенеза на породы до их обрушения в море (Petsch et al., 2000).

Таким образом, большинство исследований свидетельствует о том, что глубина гипергенного воздействия

на ОВ составляет первые метры (наиболее часто встречаются данные о 2–3 метрах), а изменение содержания ОВ может быть весьма значительным, хотя этот параметр сильно разнится и зависит, в первую очередь, от климатических особенностей территории, времени воздействия экзогенных процессов, литологической характеристики отложений и количества ОВ.

Помимо уменьшения содержания органического углерода при выветривании, атмосферный кислород оказывает сильное влияние и на горную породу, содержащую ОВ, в том числе на распределение *пиритной серы* (Спир). В поверхностных частях естественных выходов горных пород содержание Спир уменьшается до 0, что говорит о полном окислении пирита в экзогенных условиях. По-видимому, окисление пирита предшествует или совпадает с выветриванием органического вещества (Petsch et al., 2000). Согласно исследованиям Р.А. Уилдмана с соавторами, содержание пиритной серы практически равномерно уменьшается от 6,8 % на глубине 9 метров до десятых долей процента, начиная с глубин около 2,3 метра и ближе к поверхности (рис. 5).

На основании собственных исследований, авторами (Wildman et al., 2004) была предложена следующая схема развития гипергенных процессов. При формировании нормального профиля выветривания поступающий свободный или растворенный O_2 сначала реагирует с современным ОВ в почве, а затем окисляет пирит в поверхностном горизонте литифицированных пород. Как только пирит в верхней части полностью окисляется, атмосферный кислород воздействует на фоссилизированное ОВ, изменяя количество органического углерода. Часть кислорода проникает глубже интервала изменения Сорг и вступает в реакцию с более глубокозалегающим пиритом. То есть фронт окисления пирита опережает фронт окисления ОВ. Именно поэтому глубина изменения пирита несколько больше (4–5 метра), чем органического вещества (Wildman et al., 2004).

Содержание *N* и *S* в керогене, выраженное в атомных отношениях N/C и S/C , из образцов обнажения не

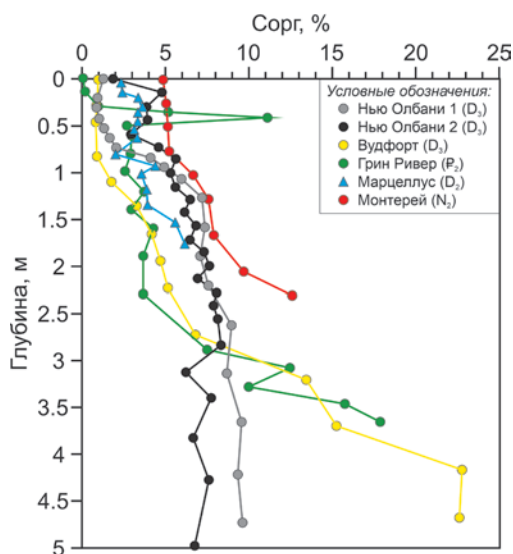


Рис. 4. Изменение содержания органического углерода с глубиной в отложениях формаций Грин Ривер (P_2), Монтерей (N_1), Нью Олбани (D_3), Вудфорд (D_3) и Марцеллус (D_2) (по данным Petsch et al., 2000)

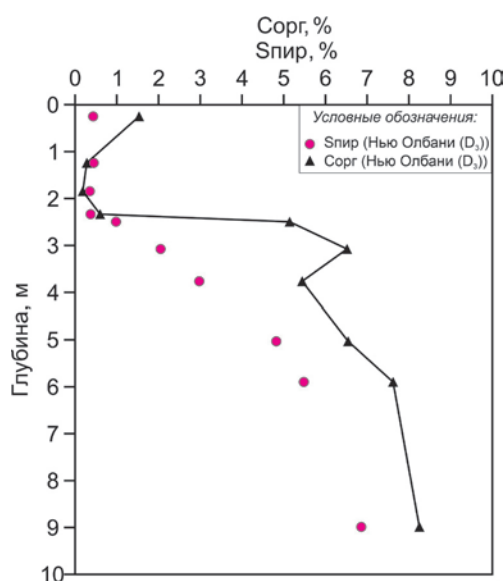


Рис. 5. Изменение содержания органического углерода и пиритной серы Спир с глубиной в отложениях свиты Нью Олбани (D_3) (по данным Wildman et al., 2004)

изменяется в процессе выветривания. Отношение S/C контролируется исходным содержанием серы в структуре керогена, сформировавшимся в момент накопления органического вещества в данной толще (Petsch et al., 2000). Однако в работе Т.М. Парфеновой в соавторстве отмечается значительное понижение содержания серы в керогене при одновременном увеличении сульфатной серы. Авторы объясняют данную закономерность окислением серы, находящейся в структуре керогена до SO_3 (Парфенова и др., 2010). Окисление органического вещества в гипергенезе связано с образованием вторичных минералов, таких как ярозит и гипс. Данное явление объясняется особенностями арктического гипергенеза (Парфенова, 2017). По данным Р.А. Уилдмана, содержание N уменьшается от 0,26 вес.% на глубине 10 метров до сотых долей процента на глубинах 1–2 метра. В приповерхностном слое содержание азота увеличивается до 0,1 вес.% и, как следствие, наблюдается некоторое увеличение отношения N/C, что, вероятно, связано с примесью современного органического вещества почв. По-видимому, относительное содержание азота и серы пропорционально уменьшается по мере окисления органического углерода (Wildman et al., 2004).

Атомное отношение H/C в керогене не претерпевает существенных изменений в гипергенных условиях, что говорит об отсутствии избирательности при потере водорода и углерода. В работе Дж.Л. Клайтона показано, что H/C изменяется в ничтожных пределах от 1,12 до 1,16 (рис. 6). По данным Х.Б. Ло и Б.Дж. Кардотт (Lo, Cardott, 1995), данное отношение закономерно изменяется с глубиной для углей верхней части формации МакАлистер от 0,58 до 0,78, а для формации Вудворт – от 1,0 до 1,2, причем в последнем случае отмечается уменьшение атомного отношения в приповерхностном образце (рис. 6). Более вероятно связать это с неоднородностью исходного состава (количества и качества) органического вещества. Данное отношение более чувствительно к термическим изменениям в зоне катагенеза и существенно не изменяется под воздействием выветривания (Clayton, Swetland, 1978).

В зоне гипергенеза в керогене накапливаются окисленные компоненты, что выражается в росте атомного отношения O/C . Его изменение по глубине согласуется

с распределением Сорг. Отношение O/C увеличивается к поверхности, начиная с глубины примерно 2 м (Petsch et al., 2000). Данный параметр увеличивается почти в 6 раз для углей верхней части формации МакАлистер (рис. 6) (от 0,54 для глубинных образцов до 0,32 для приповерхностных отложений) и почти в 9 раз для отложений формации Вудворт (на глубине – 0,071, на поверхности – 0,816) (Lo, Cardott, 1995).

Изучение ИК-спектров керогена показало, что при выветривании увеличивается количество соединений C–O (что хорошо согласуется с ростом атомного отношения O/C) и двойных связей C=C. Однозначное объяснение увеличения количества алкеновых связей пока не дано. Возможно, это связано с кинетическими особенностями реакций окисления и может считаться формальным признаком выветривания, потому что данный тип связи более устойчив при гипергенезе, вследствие чего происходит относительное накопление алкеновых структур в керогене выветрелых образцов пород (Petsch et al., 2000).

Кроме того, в литературе приведены данные по изменению растворимой части ОВ (битумоида). В процессе выветривания происходит уменьшение растворимых компонентов ОВ (анализировались битумоиды, растворимые в хлороформе – хлороформенный битумоид А (ХБА)) в приповерхностном слое примерно на 30 % (от 26,8–32,0 мг ХБА/г Сорг в глубинных образцах до 16,4–28,4 мг ХБА/г Сорг в поверхностных пробах). При этом в составе растворимой части увеличивается доля неуглеводородных соединений. Это явление связано с тем, что атмосферный кислород химически связывается растворимыми компонентами ОВ, подобно тому, как нефти обогащаются смолисто-асфальтовыми компонентами при выветривании (Leythausen, 1973). Уменьшение растворимой части ОВ (до 50 %) подтверждено исследованиями Дж.Л. Клайтона с соавторами (Clayton, Swetland, 1978). Они также проанализировали отношение насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) в растворимой части ОВ. Данное отношение увеличивается в приповерхностных частях обнажения, что говорит о преимущественном окислении и переходе в нерастворимое состояние (?) ароматических углеводородов в процессе выветривания. Этот вывод

авторы не считают однозначным, ведь увеличение доли насыщенных УВ может быть связано не только с выветриванием, но и с наличием в ОВ, например, новообразованного битумоида *in situ*, который вместе с породой был выведен на поверхность и обнаруживается при экстракции, а также с исходной первичной неоднородностью в составе ОВ. В невыветрелых образцах наблюдается изменчивость отношения насыщенных УВ к ароматическим, которое объясняется авторами изменчивостью состава ОВ. Однако в приповерхностной части данный параметр вдвое больше, чем в среднем на глубине (Clayton, Swetland, 1978).

Происходящая в зоне гипергенеза деградация органического вещества не приводит к его полному выветриванию, причем, степень воздействия не зависит от первоначального содержания ОВ в породе, а контролируется, главным образом, климатическими обстановками (Petsch et al., 2000). К важным факторам также относится скорость эрозии, время

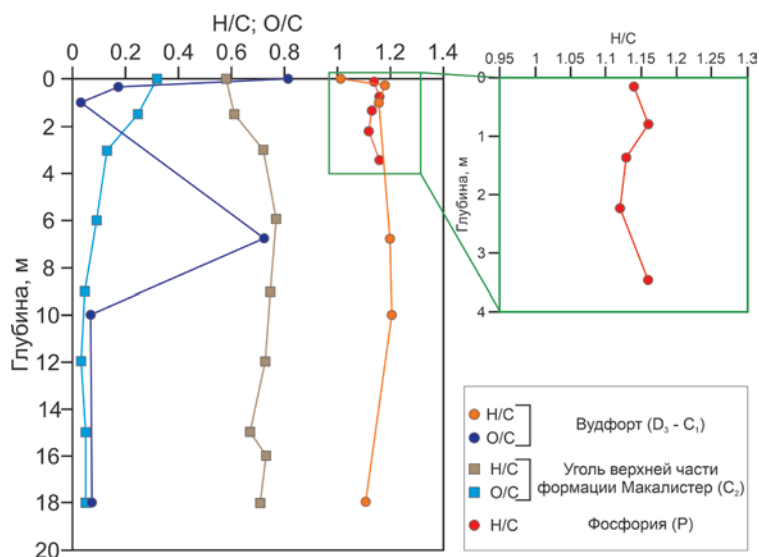


Рис. 6. Графики изменения атомного отношения H/C и O/C с глубиной (по данным Clayton, Swetland, 1978; Lo, Cardott, 1995)

воздействия экзогенных процессов, гидрология территории, уровень поверхности грунтовых вод (Leythausen, 1973; Clayton, Swetland, 1978; Petsch et al., 2000).

Не менее важным параметром является литологический состав, текстурные и структурные характеристики породы, которые, главным образом, определяют устойчивость образцов к тому или иному типу выветривания (Petsch et al., 2000; Парфенова и др., 2010). Также важно, как отмечено выше, содержание в отложениях пирита.

Определенную роль в процессах выветривания ОБ играет *его состав и степень катагенетического изменения*. Однако единого мнения по данному вопросу пока не сформулировано. Д. Б. Ван Кревелен, исследуя уголь, отмечал, что степень, до которой способно протекать окисление, зависит от сорта угля. Вероятно, состав ОБ также имеет определенное значение при его выветривании, что подтверждается избирательным окислением ароматических компонентов и относительным увеличением содержания длинноцепочечных нормальных алканов (Van Krevelen, 1961; Clayton, Swetland, 1978; Petsch et al., 2000). Однако в своих исследованиях С.Т. Петш с соавторами неоднородность в составе ОБ не считают значимой для процессов окисления (Petsch et al., 2000).

Материалы и методы

Материалом для данной работы послужили образцы керогена, выделенные в 1970–80-е гг. на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ имени М.В. Ломоносова. Концентрирование органического вещества проводилось под руководством Юлии Ивановны Корчагиной в лаборатории геохимии горючих ископаемых. В нашем распоряжении были результаты элементного анализа, выполненного сразу после выделения керогена. До настоящего времени образцы нерастворимой части ОБ хранились в плотно закрытых боксах в атмосферных условиях.

Выделение керогена

Выделение концентрата керогена из fossilized OB проводят химическим способом – методом разрушения осадочной породы путем последовательной обработки соляной и плавиковой кислотами (Успенский и др., 1975). Данный способ является наиболее эффективным, но обеспечивает лишь избирательное разрушение отдельных минералов (например, карбонатов, сульфатов, гидроксидов, силикатов). Ряд исследований, проводимых с целью установления влияния кислотной обработки на элементный и петрографический состав керогена, показал, что использование плавиковой кислоты не оказывает сколько-нибудь значимого воздействия на свойства микрокомпонентов ОБ и его элементного состава (Богородская и др., 2005; Durand, 1980). Удаление пирита, остающегося после кислотной обработки породы, является основной проблемой при выделении концентрата керогена. Наличие больших количеств пирита в пробах осложняет анализ и снижает правильность результатов. Особенно это касается высокоминерализованных (в основном за счет пирита) концентратов с низким содержанием органического углерода в породе, поскольку пирит достаточно прочно остается связанным с ОБ (Тиссо, Вельте, 1981).

После измельчения образца породу дебитуминизируют. Удаление карбонатов достигается путем обработки экстрагированного порошка соляной кислотой с нагреванием и последующей промывкой дистиллированной водой. Для удаления силикатных минералов твердый остаток обрабатывают смесью плавиковой (HF) и соляной кислот. После каждого этапа воздействия кислотами проводится промывка образца дистиллированной водой. По окончании кислотной обработки повторяется экстракция выделенного керогена для удаления остаточного битумоида.

Элементный состав

Количественное определение концентраций углерода (C), водорода (H), азота (N) и серы (S) в образцах керогена проводилось на элементном анализаторе CHN628S фирмы LECO.

Работа CHNS анализатора основана на сжигании пробы вещества в присутствии окислителя (кислорода O_2) в токе инертного газа (гелия (He)) и последующем количественном определении содержания образующихся при этом газообразных продуктов в виде диоксида углерода CO_2 , воды H_2O , молекулярного азота N_2 (восстановленного из оксида азота NO_x) и диоксида серы SO_2 . При этом оксиды углерода, водорода и серы определяются методом инфракрасной (ИК) спектроскопии, а азот – методом сравнения теплопроводностей газов (ГОСТ 32465-2013 (ISO 19579:2006)). Полученные данные автоматически пересчитываются и представляются в виде массовой доли содержания углерода, водорода, азота и серы в пробе, выраженные в процентах (%).

Перед анализом проводится сушка образца на ИК-сушилке при температуре 113 градусов, в программе вводится поправка на влажность.

Результаты испытания представляются в виде среднеарифметических значений результатов параллельных определений, округленных до 0,1 % для углерода и до 0,01 % для водорода, азота и серы.

Результаты и их обсуждение

Сравнение результатов элементного анализа, проведенного около 50 лет назад, и современных исследований, показывают отличия в содержании основных химических элементов (C, H, O). Атомное отношение H/C в четырех образцах из шести увеличилось (рис. 7), но незначительно. В целом, соотношение данных элементов близкое, расхождение не более 20 %. Только в одном образце (№ 1319) наблюдается сильное уменьшение отношения H/C по современным данным. Близкие значения атомных отношений подтверждаются корреляционным графиком на рис. 8, где видна практически линейная связь между отношениями H/C, замеренными в одних и тех же образцах с разницей в 50 лет.

При выполнении данной работы мы предполагали, что за время хранения керогена в атмосферных условиях произойдет его окисление, тем самым в его составе увеличится количество кислородных соединений. Как видно на рис. 7 и 8 в элементном составе керогена существенно увеличилось относительное количество O во всех образцах, что выражено в повышении атомных отношений

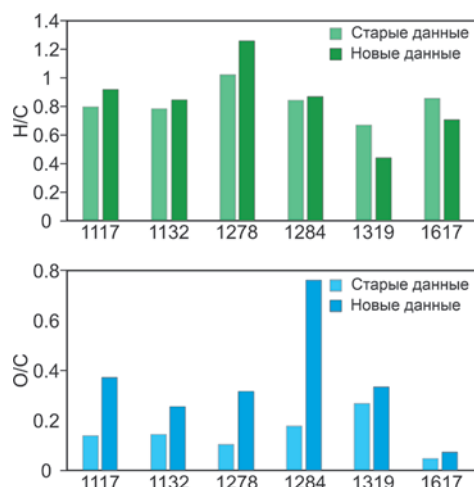


Рис. 7. Гистограммы распределения атомных отношений Н/С и О/С по результатам старых (1970–80-е гг.) и новых (2020 г.) исследований

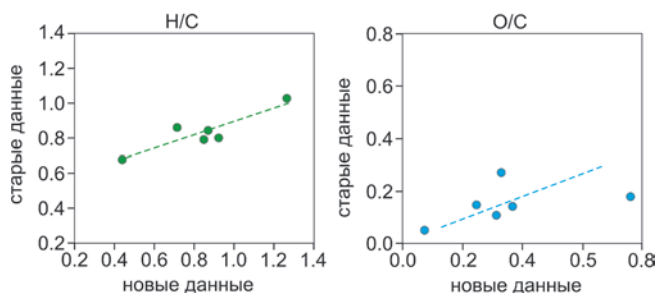


Рис. 8. Атомные отношения С, Н, О для образцов исследуемого керогена (сопоставление старых (1970–80-е гг.) и новых (2020 г.) данных)

О/С. Стоит отметить, что в разных образцах наблюдается неодинаковый рост данного параметра. Максимальное увеличение (на 70 %) наблюдается в образце № 1284, минимальное (на 17 %) в образце № 1319. В остальных образцах рост данного параметра составил от 37 до 65 %. Взаимоотношение показателя О/С в керогене в зависимости от времени исследования показано на рис. 8. Видно (насколько позволяет малая выборка), что связь носит линейный характер.

По результатам исследования был рассчитан коэффициент окисленности/восстановленности (сО), предложенный В.С. Веселовским (Веселовский, 1951). Данная величина может быть определена в эквивалентах элементов, не занятых водородом на один эквивалент углерода (Богородская и др., 2005). Данный коэффициент рассчитывается по формуле:

$$сО = \frac{\frac{1}{8}(O+N+S)-H}{\frac{1}{3}C} \quad (1)$$

Полному окислению свободного углерода соответствует $сО = +1$, а полному восстановлению $сО = -1$ (Богородская и др., 2005). Данный параметр, рассчитанный по результатам старых данных, демонстрирует во всех образцах отрицательные значения, что говорит о восстановленном характере ОВ. Стоит отметить, что невысокое значение в образце № 1319 может говорить о некоторой степени окисленности ОВ в отложениях данной скважины. Значения коэффициента сО по результатам современных исследований показывают увеличение

окисленности с течением времени во всех образцах. При этом в трех пробах (№ 1117, № 1274, № 1319) наблюдается смена знака данного параметра, что свидетельствует о сильной степени воздействия атмосферного кислорода на эти образцы (рис. 9).

В целом, результаты наших исследований согласуются с данными из опубликованных работ. Атомное отношение Н/С в керогене не претерпевает существенных изменений, а отношение О/С, наоборот, сильно растет, что говорит о накоплении кислорода в нерастворимой части ОВ во время контакта с воздухом (даже такого непродолжительного относительно геологического времени).

Результаты современного и ранее выполненного элементного анализа были нанесены на диаграмму Ван-Кревелена (рис. 10). На рисунке видно смещение точек в направлении увеличения содержания кислорода и неоднозначного изменения количества водорода (рис. 10 А) по прошествии времени. На диаграмме можно выделить, с определенной долей условности, два направления смещения точек. Первая группа образцов (№ 1319 и № 1617) характеризуется одновременным увеличением доли кислорода и потерей водорода, что согласуется с выводами Б. Дюрана в его работе по изучению элементного состава керогена из обнажения тоарских сланцев Парижского бассейна (Durand, 1980) (рис. 10 Б). Тренд изменения атомных отношений, обозначенный автором, совпадает с результатами наших исследований для первой группы образцов. Остальные образцы (№ 1117, № 1132, № 1278 и № 1284) также характеризуются большим увеличением содержания кислорода и, как правило, незначительным увеличением концентрации водорода, за исключением образца № 1278 (рис. 10 А). Таким образом, образцы смещаются на диаграмме Ван-Кревелена в сторону увеличения атомного отношения О/С и незначительного роста отношения Н/С. Некоторое сходство изменения элементного состава второй группы образцов прослеживается и в результатах вышеописанных исследований отложений формаций Вудфорд и МакАлистер, что продемонстрировано на рис. 10 Б (Lo, Cardott, 1995).

Различия в трендах изменения элементного состава в обнажениях с глубиной можно объяснить разным климатом, в котором происходили экзогенные процессы и, как следствием, разной скоростью физического выветривания и гидрологии бассейнов. Кроме того, ведущую роль играют литологические особенности пород, подвергавшихся

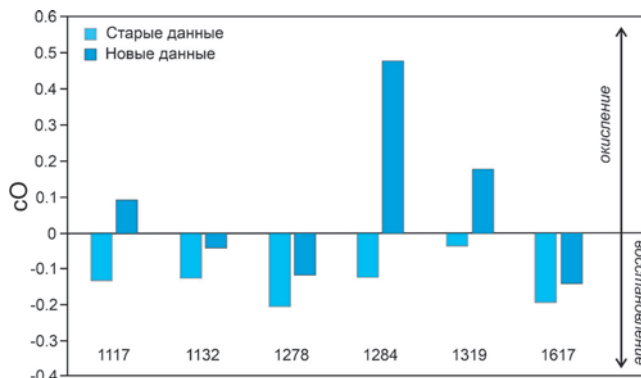


Рис. 9. Распределение коэффициента окисленности (сО) в образцах керогена по результатам старых (1970–80-е гг.) и новых (2020 г.) исследований

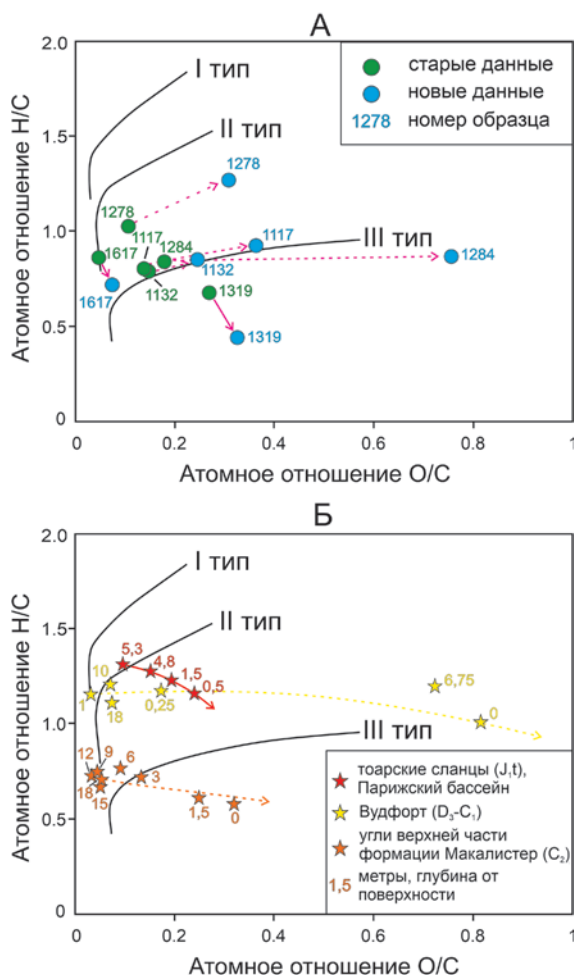


Рис. 10. Диаграмма Ван-Кревелена: А – построена по результатам собственных исследований; Б – построена по результатам из опубликованных источников (Durand, 1980, Lo, Cardott, 1995). Стрелками показано направление увеличения степени влияния факторов гипергенеза (сплошная линия – 1 группа; пунктирная линия – 2 группа).

выветриванию. В случае с нашими образцами керогена, можно исключить влияние климата, так как все образцы хранились в одинаковых условиях, а также роль структурно-текстурных особенностей горных пород, потому что кероген представляет собой деминерализованное ОВ. С большей степенью вероятности, различные тренды изменения атомных соотношений в исследуемых нами образцах керогена можно объяснить различием в степени зрелости ОВ и, в меньшей степени, исходным типом керогена, что в недостаточной мере представлено в разобранных выше работах. Однако сделать однозначно определенные выводы на данном этапе не представляется возможным.

Кроме того, в данной работе не был учтён факт образования растворимых сульфатов в процессе хранения керогена из-за окисления пирита, который, как правило, сохраняется в нерастворимой части ОВ в процессе выделения (Богородская и др., 2005). В будущем планируется сделать дополнительный комплекс исследований на обширной коллекции керогена из лаборатории органической геохимии кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ им. М.В. Ломоносова. Планируется проведение элементного анализа, пиролитических исследований, ИК-спектроскопии и др., после первичной пробоподготовки по удалению сульфатов и обезвоживанию образцов.

Выводы

Согласно отечественным и зарубежным исследованиям прошлых лет, органическое вещество, подвергавшееся выветриванию в разных климатических зонах, демонстрирует некоторые общие закономерности деградации:

- закономерное уменьшение содержания Сор_г от поверхности до глубины около 3 м;
- устойчивость параметра отношения Н/С независимо от глубины и степени воздействия экзогенных факторов;
- увеличение параметра отношения О/С по мере нарастания степени экзогенного изменения.

К основным факторам, влияющим на деградацию органического вещества, относится климат, скорость эрозии, гидрология территории, уровень поверхности грунтовых вод. Не менее важным параметром является литологический состав, текстурные и структурные характеристики породы – вместилища ОВ.

Остаются нерешенными вопросы о значимости состава и степени катагенетического изменения фоссилизированного органического вещества пород при выветривании. Кроме того, недостаточно изучено влияние временного фактора на органическое вещество при его окислении.

Сравнение результатов современного анализа элементного состава керогена с результатами пятидесятилетней давности показало, что концентрация углерода практически осталась неизменной (или незначительно уменьшилась), а относительная концентрация кислорода в ОВ увеличилась во всех случаях. Атомное отношение О/С возросло на 17–70 %, по сравнению с исходным.

Изменения атомных соотношений Н/С и О/С, выявленные при интерпретации лабораторных данных, согласуются с закономерностями изменения ОВ в природных условиях при выветривании. Отчетливое накопление кислородных соединений за период хранения образцов керогена приводит к сдвигу на диаграмме Ван-Кревелена отношения О/С в сторону больших значений, подобно изменению данного параметра с глубиной в обнажениях.

Взаимодействие ОВ с воздухом (выветривание) приводит к изменению соотношений в нем О, Н и С, а значит, сказывается на индикаторах, значимых при прогнозе нефтегазоносности (содержание органического углерода, генерационный потенциал и т.п.). Хотя эти изменения и не всегда носят радикальный характер, к информации о свойствах нефтегазоматеринских пород, полученной по образцам из обнажений, необходимо относиться критически.

Авторы отдают себе отчет в том, что исследованная ими выборка образцов чрезвычайно мала, и делать выводы глобального характера по имеющимся данным преждевременно. Но скудность имеющихся публикаций по данному вопросу, а также его важность и значимость вынуждают авторов поделиться с научной общественностью полученными результатами.

Проделанная работа позволила нам более четко определить, какие шаги необходимо предпринять для того, чтобы приблизиться к лучшему пониманию течения процессов окисления ОВ в гипергенезе и их масштабов.

Безусловно, в дальнейшем планируется увеличение выборки анализируемых образцов, а также выполнение более широкого комплекса современных геохимических

исследований ОВ: ИК-спектрометрии, исследование изотопного состава углерода, ЯМР и т.д. В данной работе остались не освещенными проведенные пиролитические и молекулярные исследования ОВ с неоднозначными результатами, нуждающиеся в дальнейшей проверке.

В плане работ стоят также эксперименты по моделированию процессов взаимодействия органического вещества с воздухом для ОВ разных типов и разной степени катагенетической преобразованности.

Благодарности

Авторы выражают признательность за готовность участвовать в работе, поддержку и помощь в проведении аналитических исследований Хамидуллину Р.А., Калмыкову А.Г. и Бажановой А.В. Также авторы выражают благодарность рецензентам за ценные критические замечания и рекомендации, которые способствовали улучшению содержания статьи.

Литература

- Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. (2005). Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 254 с.
- Веселовский В.С. (1951). Испытание горючих ископаемых. М: Госгеолгиздат, 335 с.
- ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии».
- Парфенова Т.М., Конторович А.Э., Борисова Л.С., Меленевский В.Н. (2010). Кероген куонамской свиты кембрия (северо-восток Сибирской платформы). *Геология и геофизика*, 51(3), с. 353–363.
- Парфенова Т.М. (2017). Геохимия серы и сернистых соединений куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия (восток Сибирской платформы). *Георесурсы*, 19(1), с. 44–51. <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>
- Радченко О.А., Карпова И.В., Чернышева А.С. (1951). Опыт геохимического исследования выветрелых горючих ископаемых высокой степени метаморфизма на материалах Южной Ферганы. *Труды ВНИГНИ, Новая сер.* 57, *Геохимический сборник* (2-3), с. 176–197.
- Санникова И.А., Ступакова А.В., Большакова М.А., Галушкин Ю.И., Калмыков Г.А., Сауткин Р.С., Суслова А.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. (2019). Региональное моделирование углеводородных систем бажановской свиты в Западно-Сибирском бассейне. *Георесурсы*, 21(2), с. 203–212. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.203-212>
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981). Образование и распространение нефти. М.: Мир, 504 с.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. и др. (1975). Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л.: Недра, 319 с.

Clayton, J.L., Swetland, P.J. (1978). Subaerial weathering of sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(3), pp. 305–312. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90183-7)

Durand, B. (1980). Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Editions Technip, Paris, 515 p.

Leythausen, D. (1973). Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, pp. 120–133.

Lo, H.B., Cardott, B.J. (1995). Detection of natural weathering of Upper McAlester coal and Woodford Shale, Oklahoma, U.S.A. *Organic Geochemistry*, 22, pp. 73–83. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)90009-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90009-8)

Petsch, S.T., Berner, R.A., Eglinton, T.I. (2000). A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 31, pp. 475–487. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00014-0)

Van Krevelen D.W. (1961). Chemistry of coal weathering and spontaneous combustion. *Coal*. Elsevier.

Wildman R.A., Berner R.A., Petsch S.T., Bolton E.W., Eckert J.O., Mok U., Evans J.B. (2004). The weathering of sedimentary organic matter as a control on atmospheric O₂: I. Analysis of a black shale. *American Journal of Science*, 304(3), pp. 234–249. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.3.234>

Сведения об авторах

Михаил Тарасович Деленгов – аспирант кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1
e-mail: delengov.mihail@mail.ru

Наталья Петровна Фадеева (25.07.1944 – 24.01.2022) – кандидат геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

Мария Александровна Большакова – кандидат геол.-мин. наук, старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

Елена Владимировна Козлова – кандидат геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, Центр Добычи Углеводородов, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, территория Инновационного Центра Сколково, Большой бульвар, д. 30, стр.1

Статья поступила в редакцию 28.02.2022;

Принята к публикации 03.05.2022; Опубликована 16.05.2022

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

About the weathering effect on sedimentary rocks organic matter

M.T. Delengov^{1*}, N.P. Fadeeva¹, M.A. Bolshakova¹, E.V. Kozlova²

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

²Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Mikhail T. Delengov, e-mail: delengov.mihail@mail.ru

Abstract. To get properties and characteristics of oil and gas source rocks and for other geological aims, geologists analyzes core samples from wells and outcrop samples. But we should probably somehow correct geochemical source rock properties data we get on outcrop samples, because organic matter could change significantly due to oxidizing and weathering. This problem is very important but poorly

developed in modern publications, so it attracted our interest and led to this investigation. Published information on the organic matter weathering which change it's content and quality in sedimentary rocks is collected and summarized in this article. The changes of the kerogen (isolated from the mineral matrix) elemental composition during its long-term storage are presented.

We compared the results we get in laboratory and results of other authors who dealt with natural changes of organic matter in outcrops. An attempt to interpret the results obtained from the point of view of hypergene changes in OM was made. Uncertainties that require further study and development are indicated. This work is the first step to better understanding of weathering effect on organic matter content and properties – question of great importance for making adequate oil and gas prospects estimations.

This study continues the work of our foregoers and Teachers – geochemists of the Petroleum Geology Department of Lomonosov Moscow State University: N.B. Vassoevich, Yu.I. Korchagina, O.A. Radchenko, V.A. Uspensky, I.E. Leifman, A.N. Guseva, O.K. Bazhenova, T.A. Kiryukhina.

Keywords: kerogen, organic matter oxidation, source rocks, high-carboniferous formation, sulfur, elemental composition of kerogen

Recommended citation: Delengov M.T., Fadeeva N.P., Bolshakova M.A., Kozlova E.V. (2022). About the weathering effect on sedimentary rocks organic matter. *Georesury = Georesources*, 24(2), pp. 36–46. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.2.7>

References

- Bogorodskaya L.I., Kontorovich A.E., Larichev A.I. (2005). Kerogen: Methods for study and geochemical interpretation. Novosibirsk: SB RAS Publ., Geo, 254 p. (In Russ.)
- Clayton, J.L., Swetland, P.J. (1978). Subaerial weathering of sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(3), pp. 305–312. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90183-7)
- Durand, B. (1980). Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Editions Technip, Paris, 515 p.
- ISO 19579:2006. Solid mineral fuel. Determination of sulfur by IR spectrometry.
- Leythausen, D. (1973). Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, pp. 120–133.
- Lo, H.B., Cardott, B.J. (1995). Detection of natural weathering of Upper McAlester coal and Woodford Shale, Oklahoma, U.S.A. *Organic Geochemistry*, 22, pp. 73–83. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)90009-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90009-8)
- Parfenova T.M., Kontorovich A.E., Borisova L.S., Melenevskii V.N. (2010). Kerogen from the Cambrian deposits of the Kuonamka Formation (northeastern Siberian Platform). *Russian Geology and geophysics*, 51(3), pp. 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.02.004>
- Parfenova T.M. (2017). Geochemistry of Sulfur and Sulfur Compounds of the Cambrian Kuonamka Complex (Eastern Siberian Platform). *Georesury = Georesources*, 19(1), pp. 44–51. (In Russ.) <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>
- Petsch, S.T., Berner, R.A., Eglinton, T.I. (2000). A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 31, pp. 475–487. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00014-0)
- Radchenko O.A., Karpova I.P., Chernysheva A.S. (1951). A geochemical investigation of weathered and highly altered mineral fuels from south Fergana. *Tr. VNIGRI*, 57, *Geochemistry* (2-3), pp. 176–197. (In Russ.)
- Sannikova I.A., Stoupakova A.V., Bolshakova M.A., Galushkin Yu.I., Kalmykov G.A., Sautkin R.S., Suslova A.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V. (2019). Regional modeling of hydrocarbon systems of the Bazhenov formation in the West Siberian basin. *Georesury = Georesources*, 21(2), pp. 203–212. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.203-212>
- Tissot B.P., Welte D.H. (1978). Petroleum formation and occurrence. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 538 p.
- Uspensky V.A., Radchenko O.A., Glebovskaya E.A. et al. (1975). Methods of bituminological research: research tasks and ways of their development. Leningrad: Nedra, 319 p. (In Russ.)
- Van Krevelen D.W. (1961). Chemistry of coal weathering and spontaneous combustion. *Coal*. Elsevier.
- Veselovsky V.S. (1951). Fossil fuel test. Moscow: Gosgeolizdat, 335 p. (In Russ.)
- Wildman R.A., Berner R.A., Petsch S.T., Bolton E.W., Eckert J.O., Mok U., Evans J.B. (2004). The weathering of sedimentary organic matter as a control on atmospheric O₂: I. Analysis of a black shale. *American Journal of Science*, 304(3), pp. 234–249. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.3.234>

About the Authors

Mikhail T. Delengov – PhD student, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Natalia P. Fadeeva (25.07.1944 – 24.01.2022) – PhD (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Maria A. Bolshakova – PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Elena V. Kozlova – PhD (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Centre for Hydrocarbon Recovery, Skolkovo Institute of Science and Technology
bld.1, 30, Bolshoy blvd., Moscow, 121205, Russian Federation

Manuscript received 28 February 2022;

Accepted 3 May 2022;

Published 16 May 2022