

Изменение характеристик керогена и минеральной матрицы пород баженовских отложений при лабораторном моделировании гидротермальных процессов

Г.Г. Савостин*, А.Г. Калмыков, А.П. Вайтехович, Н.В. Пронина, Д.А. Грязнова,
Д.А. Марунова, Г.А. Калмыков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В работе приведены результаты исследования образцов пород баженовских отложений до и после лабораторного моделирования гидротермальных процессов в автоклавах. Для оценки влияния гидротермального воздействия на породы разной степени преобразованности изучены три образца из скважины, породы в которой находятся в самом начале главной зоны нефтеобразования (МК₂–МК₁), и четыре образца из скважины, породы в которой находятся в середине генерации (МК₂–МК₃). Сравнение образцов до и после прогрева проводили с помощью пиролитических, углететрографических исследований и анализа аншлифов под растровым электронным микроскопом. Показано, что при температуре 350 °С происходит изменение пиролитических характеристик породы, которое зависит от природы органического вещества и степени катагенетической преобразованности керогена на момент воздействия. Установлено, что в результате воздействия исходные мацералы уменьшаются в размерах и меняют свечение в ультрафиолетовом свете, в фрагментах онихитов появляется вторичная (керогеновая) пористость. В породах образуются новые минералы, в частности цеолиты бария. Идентификация подобных образований в природных объектах может свидетельствовать о протекании локальных температурных процессов, которые могут приводить к неоднородности преобразования органического вещества баженовских отложений и должны быть учтены для выявления локальных зон повышенного катагенеза.

Ключевые слова: баженовская свита, кероген, мацералы, катагенез, гидропиролиз, гидротермальные процессы, лабораторное моделирование

Для цитирования: Савостин Г.Г., Калмыков А.Г., Вайтехович А.П., Пронина Н.В., Грязнова Д.А., Марунова Д.А., Калмыков Г.А. (2024). Изменение характеристик керогена и минеральной матрицы пород баженовских отложений при лабораторном моделировании гидротермальных процессов. *Георесурсы*, 26(3), с. 206–219. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.3.21>

Введение

Породы баженовской свиты и ее аналогов объединяют под названием баженовская высокоуглеродистая формация (БВУФ) (Топчий и др., 2019). Она распространяется на территории Западной Сибири и является одной из главных нефтегазоматеринских толщ России, а также одной из самых крупных в мире. Однако месторождения, приуроченные к ней, распространены достаточно неравномерно. Большая их часть расположена вдоль бортов Фроловской мегавпадины в центральной части бассейна. Это связывают с различным катагенезом отложений. Изучению самого органического вещества (ОВ) БВУФ, его составу и процессам преобразования посвящено большое количество работ, которые продолжают и сейчас (Конторович и др., 1975; Вассоевич, Тимофеев, 1979; Бладучан и др., 1986; Гончаров и др., 2004; Гурари и др., 2005; Козлова и др., 2015; Пронина, Вайтехович, 2021).

Общие представления об увеличении катагенетической зрелости отложений заключаются в том, что, погружаясь

на глубину, ОВ начинает преобразовываться, генерируя жидкие и газообразные углеводородные соединения (УВС). В основе этого процесса находится термический крекинг керогена – твердого ОВ, не растворимого в органических растворителях (Богородская и др., 2005; Vandembroucke, Largeau, 2007).

Однако на территории Западной Сибири встречаются локальные зоны, в которых катагенетическая преобразованность баженовских отложений значительно выше окружающих площадей. Наличие таких зон не получается объяснить только за счет планомерного погружения осадочных толщ. Одним из объяснений может быть повышенный тепловой поток, вызванный геотермическим градиентом, который может локально повышаться до 4,5–5 °С/100 м относительно наиболее характерных 3 °С/100 м в основной части региона. В то же время помимо температурного градиента некоторые исследователи (Simoneit, 1990, 2020; Коробов, Коробова, 2015) предлагают в качестве объяснения рассмотреть процессы дополнительного прогрева за счет гидротермально-метасоматических процессов. Растворы при этом могут иметь метаморфогенную природу, образованную вследствие разложения водосодержащих минералов, и магмагенную, связанную с остывающими интрузивами (Перчук и др., 2015). При этом некоторые ученые рассматривают

* Ответственный автор: Григорий Геннадьевич Савостин
e-mail: g.savostin@oilmsu.ru

© 2024 Коллектив авторов

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

магматические породы в качестве каналов фильтрации, которые возникают из-за контракционной усадки, а высокие температуры растворов связывают с высокой теплопроводностью данных пород (Заграновская, 2019). В ряде работ также отмечены прямые и косвенные подтверждения присутствия гидротермальной проработки осадочных пород БВУФ и нижележащих толщ, что зафиксировано обнаружением минералов гидротермального и метасоматического генезиса, таких как ангидрит, натрояррозит, ярозит, мелантерит, сольфатерит, барит (Карпова и др., 2021), а также наличием в кварце газово-жидких включений (Латыпова и др., 2023). При этом преобразование керогена БВУФ будет напрямую зависеть от его природы, которая определяется в первую очередь мацеральным составом – отдельными микрокомпонентами, идентифицируемыми под микроскопом и имеющими определенные оптические признаки (Калмыков и др., 2017; Калмыков и др., 2021; Топчий и др., 2019; Пронина и др., 2022). Кроме основных нефтематеринских мацералов группы липтинита (битуминита и альгинита), в баженовских отложениях встречается также ОВ различных планктонных микроорганизмов: радиолярий, кальцисфер, а также онихитов (Вайтехович и др., 2022). Подчеркнем, что мацералы в ходе процессов катагенеза преобразуются неодинаково (Марунова и др., 2021; 2023).

Для оценки изменения мацералов и минеральной матрицы как в ходе катагенетических преобразований, так и при гидротермальных процессах могут быть проведены эксперименты по искусственному прогреву пород методом гидропиролиза (Lewan, 1985). Такой подход ранее использовался как для БВУФ (Бычков и др., 2015; Калмыков и др., 2017; Попов и др., 2017; Савостин и др., 2023) так и для других нефтематеринских толщ России (Бурдельная, 2017; Бурдельная и др., 2013; Бушнев и др., 2004, 2023; Калмыков и др., 2021). В этих работах показана возможность реализации генерационного потенциала

керогена как в ходе искусственного воздействия субкритической воды на пласт, так и в результате природной гидротермальной проработки. Изменение пиролитических параметров ОВ при этом идет по тем же трендам, которые описаны для реальных образцов (Савостин и др., 2023). Продукты крекинга керогена показывают определенную сходимость с натуральными УВС, связанными с изучаемыми породами (Калмыков и др., 2017). Цель настоящей работы – продемонстрировать изменения в отдельных мацералах и минеральной матрице по результатам лабораторного моделирования гидротермальных процессов в нефтематеринских породах БВУФ и сравнить полученные результаты с составом природных образцов.

Материалы и методы

Материалы

Для проведения исследования отобрано семь образцов: три из скважины А и четыре из скважины Б (табл. 1). Скважины А и Б располагаются на 40 и 70 км южнее г. Нефтеюганска. Тектонически они приурочены к восточному борту Фроловской мегавпадины (рис. 1). Разрез скважины А вскрывает отложения БВУФ мощностью 30 м, а разрез скважины Б – 38 м. Все образцы выбирались с целью охарактеризовать разные органонасыщенные интервалы, при выборе образцов анализировались данные

Номер образца	Литологическое описание породы
А1	Известняк пеллоидный
А2	Глинисто-кремнисто-керогеновая порода
А3	Глинисто-кремнисто-керогеновая порода
Б1	Керогеново-глинисто-кремнистая порода
Б2	Керогеново-глинисто-кремнистая порода
Б3	Керогеново-глинисто-кремнистая порода
Б4	Керогеново-глинисто-кремнистая порода

Табл. 1. Характеристики изучаемых образцов БВУФ

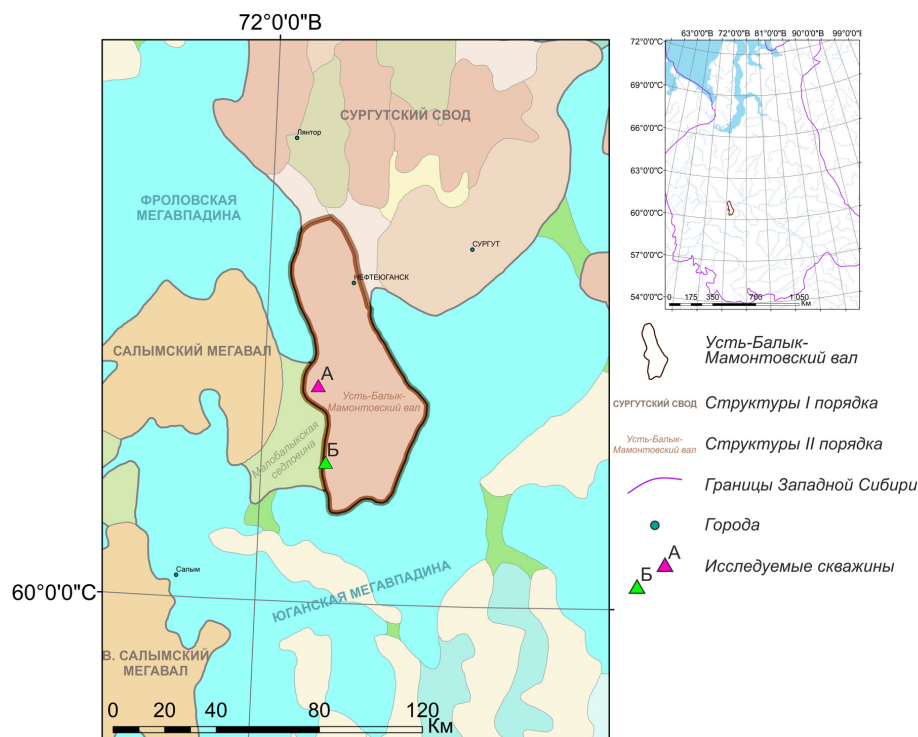


Рис. 1. Расположение изучаемых скважин на тектонической карте, (Геология..., 2004) с изменениями

литологического изучения и первичные пиролитические исследования. Важно отметить, что согласно результатам исследований ОБ, в образцах скважины А зрелость приурочена к началу главной зоны нефтеобразования ($ПК_3$ – $МК_1$), тогда как в скважине Б органическое вещество достигло середины нефтяного окна ($МК_2$ – $МК_3$).

Методы

Лабораторное моделирование преобразования ОБ выполняли методом гидропиролиза. Каждый образец погружали в отдельный автоклав с добавлением дистиллированной воды. Автоклавы помещали в печь, предварительно нагретую до температуры 350 °С, где выдерживали в течение 12 ч, после чего вынимали и охлаждали до комнатной температуры. После отбора продуктов преобразования из автоклава извлекали образец породы и высушивали до постоянной массы. От образца отбирали пробу на пиролитические исследования, из остальной части преобразованной породы изготавливали аншлиф, на котором проводили микроскопические исследования.

Пиролиз выполняли для образцов до и после прогрева по методу Rock-Eval (Espitalié et al., 1977, 1985) на пиролизаторе HAWK Resource Workstation (Wildcat Technologies, США).

Углететрографические исследования проводили на аншлифах, изготовленных из неэкстрагированных образцов до и после прогрева. Все описания и замеры выполняли на микроспектрофотометре QDI302 (Craic Technologies, США) согласно ГОСТам: Р 55663–2013, Р 55662–2013, Р 55659–2013, соответствующим международным стандартам ISO 7404-2, ISO 7404-3, ISO 7404-5. Мацералы исследовали в простом отраженном белом и ультрафиолетом (УФ) свете. Замеры показателя отражения битуминита (RB, %), онихитов (Ronh, %) проводили согласно ГОСТу Р 55659–2013 (ISO 7404-5) в иммерсионном масле с объективом $\times 50$ и эталоном Spinel (R – 0,426%).

Изменение состава минералов до и после теплового воздействия изучали на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV (JEOL Ltd., Япония), сопряженном с системой энергодисперсионного рентген-спектрометрического анализа Oxford Instruments INCA X-act (Oxford Instruments plc, Великобритания). Анализ проводили на отполированной поверхности аншлифа горной породы, на которую напыляли слой золота с помощью системы

холодно-плазменной металлизации JEOL JFC1600 (JEOL Ltd., Япония). Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения SEM Control User Interface, версия 7.11 (Jeol Technics LTD, Япония).

Результаты и их обсуждение

Результаты пиролитических исследований

Пиролитические исследования исходных образцов скважины А показывают различия в содержании ОБ (табл. 2). Величина TOC (total organic carbon) показывает общее содержание органического углерода, она находится в диапазоне 8–20 мас. %. Параметр S_2 , характеризующий содержание керогена и тяжелых битумоидов, варьирует от 50 до 144 мг УВ/г породы. При этом параметр T_{max} , определяемый по температуре максимального выхода углеводородов, показывает достаточно близкие величины (438–440 °С), а водородный индекс НИ меняется в пределах 600–715 мг УВ/г TOC, что свидетельствует о вероятно схожей катагенетической зрелости ОБ пород. Образцы из скважины Б показывают более высокие параметры зрелости ($T_{max} = 441$ – 444 °С, НИ = 420–450 мг УВ/г TOC). Образец Б1 является самым органонасыщенным ($S_2 = 79,6$ мг УВ/г породы, TOC = 17,6 мас. %), а Б2–Б4 показывают близкие значения пиролитических параметров. Значения S_0 и S_1 указывают на количество сорбированных газообразных и лёгких углеводородных соединений в породе. В исходных образцах их сумма варьирует от 5 до 9 мг УВ/г породы, что свидетельствует о наличии битумоидов. Таким образом, уменьшение этих параметров после прогрева свидетельствует об уходе углеводородных соединений из породы во время эксперимента, а их увеличение – об образовании новых.

После прогрева, согласно пиролитическим данным, наблюдается увеличение показателей зрелости и уменьшение содержания керогена и тяжелых битумоидов (табл. 2). В обр. А2, А3, Б1 и Б4 количество легких битумоидов (S_0 и S_1) растет, что свидетельствует об аккумуляции части сформировавшихся УВС в породах. Особенно ярко это видно в обр. Б4, где половина керогена и тяжелых битумоидов (S_2) трансформировалась в легкие битумоиды (S_1), при этом TOC практически не изменился. Отметим, что в большинстве образцов значения параметров TOC и S_2 существенно уменьшаются, что подтверждает протекание процессов новообразования УВС за счет

Номер образца	Прогрев	S_0 , мг УВ/г породы	S_1 , мг УВ/г породы	S_2 , мг УВ/г породы	TOC, мас. %	T_{max} , °С	НИ, мг УВ/г TOC
А1	до	1,52	3,19	49,96	8,21	438	608
	после	0,32	1,69	4,06	3,59	449	113
А2	до	2,64	6,36	143,61	20,26	439	708
	после	1,55	14,12	30,29	12,78	443	237
А3	до	1,62	5,07	75,84	11,27	440	672
	после	1,62	7,54	41,43	9,35	438	443
Б1	до	1,7	4,77	79,63	17,63	444	451
	после	1,1	5,56	69,32	15,81	445	438
Б2	до	2,93	5,95	47,45	10,52	441	451
	после	0,47	1,94	8,14	6,8	458	119
Б3	до	2,24	3,82	40,6	9,15	441	443
	после	1,75	3,92	31,15	8,62	442	361
Б4	до	1,61	3,28	42,94	10,63	442	423
	после	2,47	23,55	22,83	10,14	448	214

Табл. 2. Данные пиролитических исследований образцов до и после прогрева

крекинга керогена и, вероятно, вторичный крекинг тяжелых битумоидов.

Изменение пиролитических параметров зрелости в ходе эксперимента по гидропироллизу происходит согласно зафиксированным природным трендам для пород БВУФ (рис. 2). Сильнее всего преобразовался обр. А1: параметр HI в нем снизился на 495 мг УВ/г ТОС, а T_{max} вырос на 11 °С до 449 °С. Среди образцов скважины Б наибольшие изменения зафиксированы в обр. Б2: T_{max} вырос на 17 °С, а HI уменьшился на 332 мг УВ/г ТОС. Поскольку пироллиз проводили на неэкстрагированных образцах, значения параметров зрелости непосредственно керогена будут отличаться, более высокую зрелость, скорее всего, будет показывать ОВ.

Как было показано выше, количество керогена и тяжелых битумоидов, описываемое параметрами S_2 и ТОС, после прогрева уменьшилось, но произошедшие в образцах изменения были неодинаковыми (рис. 3). Если рассматривать угол наклона кривой, проходящей через значения образцов до и после прогрева, то большая часть образцов показывает схожий тренд изменения параметров S_2 – ТОС. Это косвенно свидетельствует о скорости происходящих

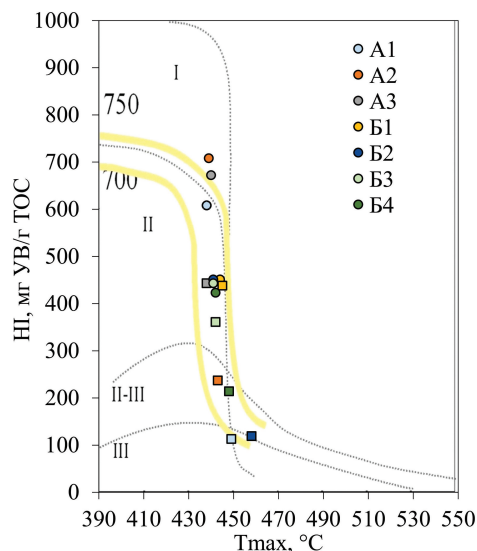


Рис. 2. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена ((Козлова и др., 2015) с изменениями) с нанесенными значениями пиролитических данных исследуемых образцов. Кругочки – исходные образцы, квадраты – образцы после прогрева

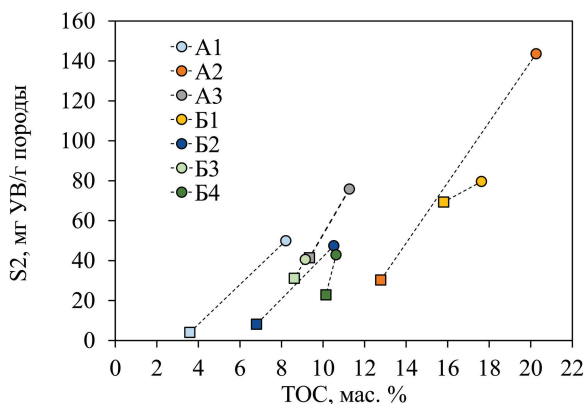


Рис. 3. Изменение параметров ТОС и S_2 изучаемых образцов после прогрева. Кругочки – исходные образцы, квадраты – образцы после прогрева

изменений ОВ в породе. Чем меньше угол наклона линии, тем медленнее идет преобразование и/или миграция из породы образованных тяжелых битумоидов из породы. Для большинства образцов этот угол составляет около 50°, что говорит о схожей динамике процессов преобразования ОВ. Из всей коллекции выделяются обр. Б1 и Б4. В обр. Б1 параметр S_2 уменьшился всего на 10 мг УВ/г породы, что значительно меньше изменения этого параметра для других образцов. Скорее всего, такое отличие связано с тем, что большая часть новообразованных тяжелых битумоидов осталась в породе. В обр. Б4 параметр S_2 изменился значительно сильнее, чем ТОС. Существенно выросшее значение параметра S_1 (23,6 мг УВ/г породы) позволяет говорить о процессе вторичного крекинга тяжелых битумоидов.

Таким образом, согласно пиролитическим данным, фиксируется несколько процессов, которые произошли в результате искусственного прогрева породы. В первую очередь это крекинг керогена, который приводит к образованию новых УВС различной молекулярной массы. Предполагается, что при прогреве на начальных стадиях помимо образования легких жидких и газообразных углеводородов формируется большое количество высокомолекулярных соединений, часть из которых в дальнейшем подвергается вторичному крекингу, в результате чего образуются более легкие УВС. Кроме того, искусственный прогрев приводит к миграции битумоидов из породы. При этом в зависимости от таких факторов, как низкая проницаемость, сложная структура порового пространства, а также по другим причинам, например из-за сложного строения керогена и положения ОВ в объеме пород, различная часть легких УВС может удерживаться в образцах, вплоть до кратного увеличения параметра S_1 . Следует отметить, что процессы генерации, вторичного крекинга и миграции идут параллельно друг другу, и разделить их поэтапно практически невозможно.

Результаты углетрографических исследований

Пиролитические исследования образцов до и после прогрева показали различные значения ряда параметров, в том числе T_{max} и HI , что может быть связано с природой ОВ. В результате лабораторного моделирования установлено, что образцы преобразуются по-разному, поэтому для изучения микроскопического состава ОВ для всех образцов до и после прогрева дополнительно проведены углетрографические исследования.

Мацеральный состав ОВ в исследуемых образцах представлен альгинитом (alg), битуминитом (bit), онихитами (onh), витринитоподобными включениями (Vt-like) и новообразованным битумом (В) в виде пленок, окружающих битуминит, онихиты. Помимо перечисленных мацералов, встречались биокласты неизвестной природы ярко-белого цвета, вытянутой формы. Альгинит встречен только в обр. А3 и имел очень яркое свечение в УФ-свете, которое пропало после эксперимента. Битуминит отмечен в каждом образце с окружающим его зерна битумом в виде пленок и примазок коричневого цвета с ярким свечением в УФ-свете, но отличался степенью преобразованности (догенерационный – обр. А2, генерационный – обр. Б1 и постгенерационный – обр. А2 после прогрева). Онихиты встречались в каждом образце, за исключением Б2,

причем наибольшее количество наблюдалось в скважине А. В обр. Б2 и Б3 в большом количестве обнаружены витринитоподобные включения (Vt-like). Данный термин используется для обнаруженных включений неизвестной природы, но по оптическим признакам, напоминающих витринит. Эти включения похожи между собой: имеют неправильную форму, иногда приближающуюся к овальной, нарушенность трещинами, типичными для подобных мацералов, минимальное свечение в УФ-свете, а также длину в среднем около 0,05 мм и ширину – 0,03 мм (табл. 3).

Замеры показателей отражения в исходных и прогретых образцах выполнялись по битуминиту и онихитам (кальцисферы встречены в данных образцах не были) (табл. 4). Во всех образцах, в которых удалось выполнить оба измерения, наблюдается рост показателя отражения, что свидетельствует об увеличении степени зрелости ОБ. При этом показатели отражения после прогрева в образцах из скважины А в большинстве своем показывают меньшие значения, чем исходные показатели в обр. Б3 и Б4.

Обобщая результаты изучения мацерального состава до и после прогрева, выделим следующие изменения. В исходных образцах битуминит встречается в виде линз и тонких слойков обычного серого (догенерационная форма) или коричневатого (генерационная форма) цвета. В составе основной массы также встречаются постгенерационные разновидности (postmature bit), которые еще до начала воздействия претерпели некоторые изменения. Следует отметить, что нахождение в одном образце различных видов битуминита, как не вступивших в процесс генерации, так и уже полностью преобразованных, является совершенно обычным явлением. Углететрографический термин «битуминит» является собирательным и включает все многообразие ископаемых водорослей, находившихся как в толще воды, так и в виде водорослевых матов на дне водоема. В том виде, в каком они встречаются в БВУФ, их разделение на виды не представляется возможным.

Наибольшее количество постгенерационного битуминита установлено в обр. А2, А3, где также зафиксировано присутствие догенерационного битуминита (premature bit) (рис. 4).

В образцах после прогрева количество битуминита резко сократилось, он уменьшился в размерах, а по краям появилось большое количество битума, выделившегося из него и заполнившего пустоты, а в обр. А2 зафиксировано появление вторичной (керогеновой) пористости в более крупных фрагментах. Это явление наблюдается и в естественных образцах с ОБ, находящимся в процессе генерации УВС. Кроме того, в полученных после эксперимента образцах появляется интенсивное желто-голубое свечение холодного оттенка (рис. 4).

В остальных образцах встречается в большом количестве генерационный битуминит коричневого цвета размером до 5 мкм. В УФ-свете догенерационный битуминит практически не люминесцирует, генерационный приобретает наиболее яркое свечение, а у постгенерационного битуминита свечение полностью пропадает (рис. 5).

Онихиты до прогрева обладали выраженной зональностью (рис. ба, б), которая почти полностью пропадает в образцах, подвергавшихся термическому воздействию. После прогрева в образцах появилась «шагреновая» поверхность (рис. бд, е), трещины, как продольные, так и поперечные, заполненные новообразованными люминесцирующими УВС (рис. 6).

Витринитоподобные включения (Vt-like) в простом свете очень напоминали витринит, наблюдались в виде трещиноватых изотропных включений неправильной формы без свечения в УФ-свете. После прогрева включения сократились в размерах, стали анизотропными, приобрели пустоты, заполненные битумом (рис. 7).

Альгинит присутствовал в виде единичных вытянутых фрагментов коричневого цвета с желтым свечением в УФ-свете. После прогрева он утратил яркое свечение,

Номер образца	Битуминит с битумом, %	Вид битуминита	Онихиты, %	Витринитоподобные включения
А1	70	генерационный	30	0
А2	85	догенерационный, постгенерационный	15	0
А3	80	догенерационный, постгенерационный	20	0
Б1	80	генерационный	20	0
Б2	91	генерационный	0	9
Б3	82	генерационный	10	8
Б4	81	генерационный, постгенерационный	19	0

Табл. 3. Распределение различных мацералов в исходных образцах

Номер образца	RB, % исходный	RB, % после прогрева	Ronh, % исходный	Ronh, % после прогрева
А1	нет площадок	нет площадок	0,19	0,24
А2	0,25	нет площадок	нет площадок	нет площадок
А3	нет площадок	нет площадок	0,12	0,28
Б1	нет площадок	нет площадок	0,19	0,24
Б2	0,20	0,56	нет площадок	нет площадок
Б3	0,35	0,56	нет площадок	нет площадок
Б4	нет площадок	нет площадок	0,34	0,65

Табл. 4. Обобщенные данные показателей отражения битуминита (RB, %) и онихитов (Ronh, %) до и после прогрева. Нет площадок – отсутствие достаточно крупных площадок для замеров показателей отражения.

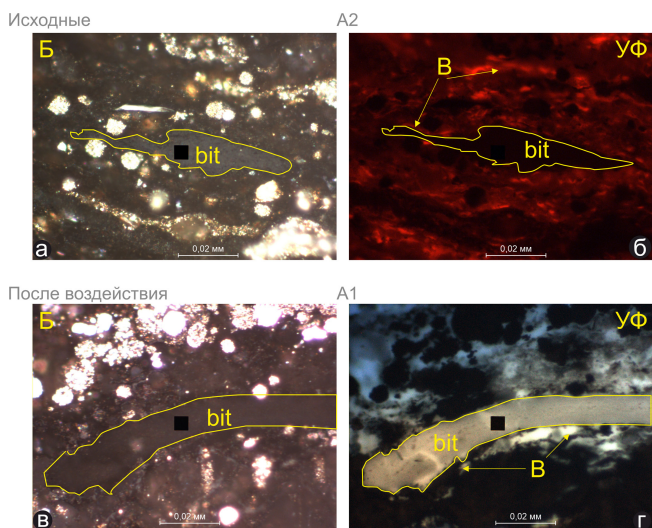


Рис. 4. Фрагменты битуминита (*bit*) с окружающим его битумом (*B*) в обр. А2 и А1; Б – простой отраженный белый свет, УФ – ультрафиолетовый свет

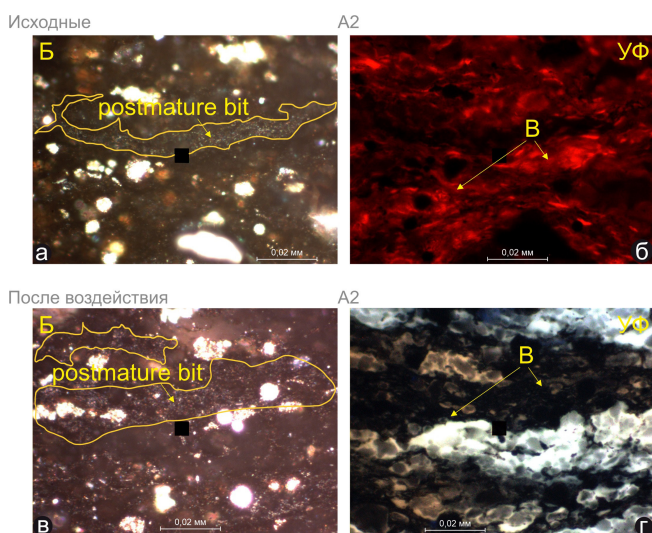


Рис. 5. Фрагменты постгенерационного битуминита (*postmature bit*) с окружающим его битумом (*B*) в обр. А2 и А1; Б – простой отраженный белый свет, УФ – ультрафиолетовый свет

сохранив границу, заполненную битумом интенсивного свечения (рис. 8).

Отметим, что до прогрева основная масса ОВ во всех образцах была достаточно однородной с темно-коричневым цветом за счет битумных пленок, обнаруживавшихся по яркому свечению в УФ-свете. Поскольку они тонкие, свечение усиливается лишь в местах их концентрирования в достаточно крупных порах пород (рис. 9).

После прогрева основная масса образцов демонстрирует определенную зональность, отчетливей фиксируются участки с повышенным содержанием твердого ОВ и выделившихся из него УВС. Появились похожие на капли пузыри – включения битумов – новообразованных продуктов генерации из твердой части ОВ. В УФ-свете проявилась смена цвета свечения с желтого на яркое бело-голубое в образцах после воздействия (рис. 10).

Таким образом, результаты углететрографических исследований показали, что в ходе лабораторного гидротермального воздействия на изучаемые образцы наблюдались

прямые признаки нефтеобразования. В первую очередь воздействие привело к преобразованию битуминита и альгинита. Фрагменты альгинита утратили свое свечение в УФ-свете, что говорит об окончании процессов новообразования УВС. Догенерационный битуминит перешел в генерационную форму, в которой наблюдалось очень яркое свечение в УФ-свете. Генерационный битуминит перешел в постгенерационный, полностью утратив свечение и распавшись на совокупность мелких включений. В некоторых мацералах сформировалась вторичная пористость. Витринитоподобные включения в обр. Б2

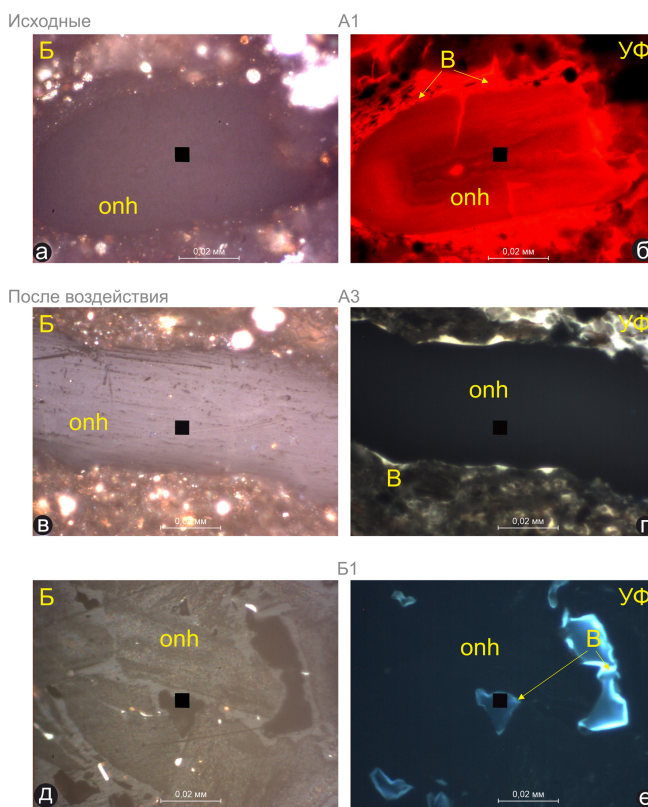


Рис. 6. Фрагменты онихитов (*onh*) в обр. А1, А3, Б1; Б – простой отраженный белый свет, УФ – ультрафиолетовый свет

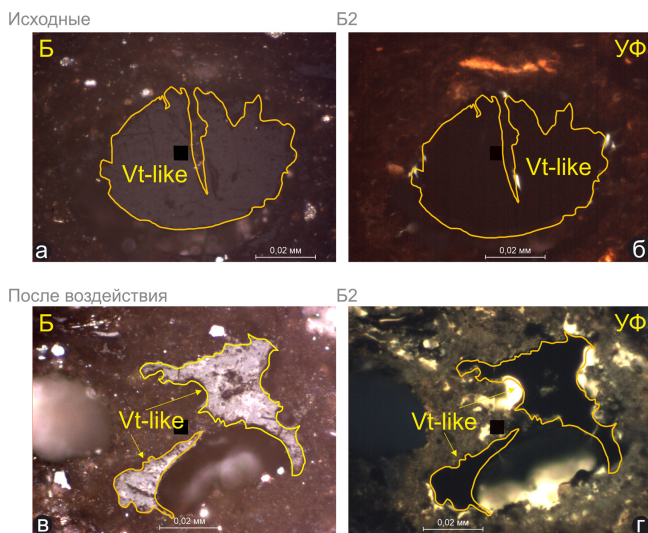


Рис. 7. Витринитоподобные фрагменты (*Vt-like*) в обр. Б2. Фотография: а) исходного образца в белом свете; б) исходного образца в УФ-свете; в) образца после прогрева в белом свете; г) образца после прогрева в УФ-свете

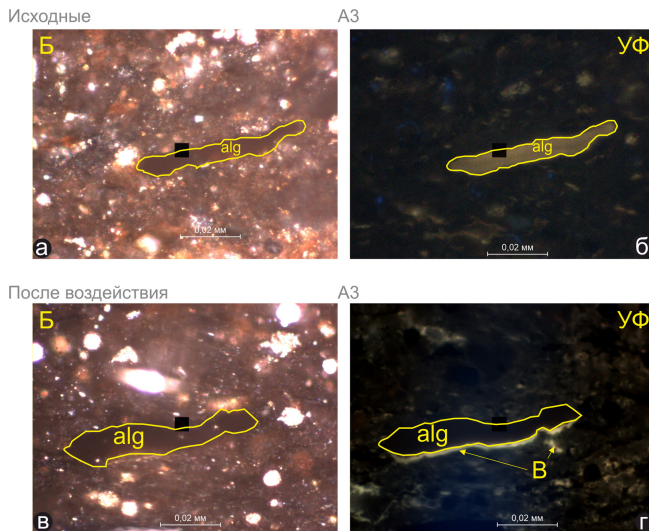


Рис. 8. Фрагмент альгинита (alg) в обр. А3. Фотография: а) исходного образца в белом свете; б) исходного образца в УФ-свете; в) образца после прогрева в белом свете; г) образца после прогрева в УФ-свете

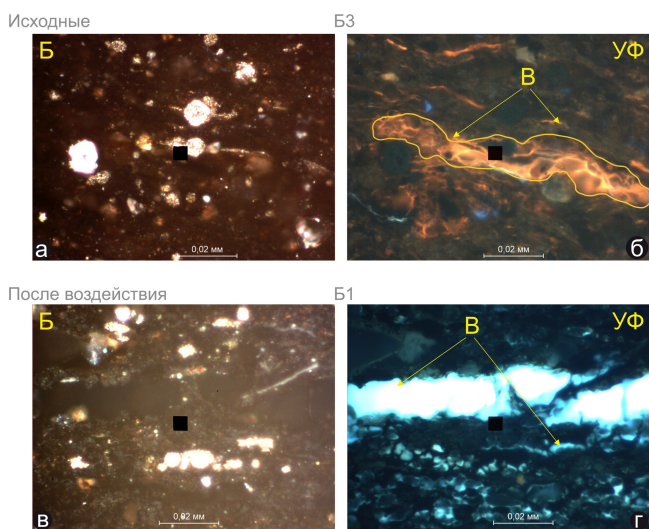


Рис. 9. Фрагменты битумов (B) в обр. B3 и B1; B – простой отраженный белый свет, УФ – ультрафиолетовый свет

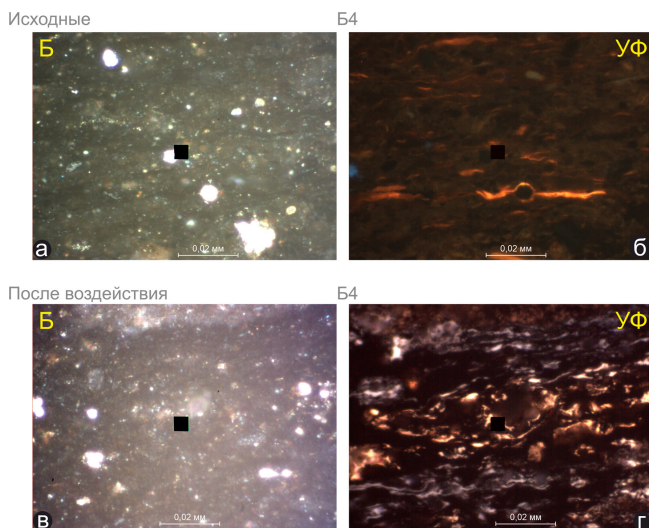


Рис. 10. Общий вид обр. B4. Фотография: а) исходного образца в белом свете; б) исходного образца в УФ-свете; в) образца после прогрева в белом свете; г) образца после прогрева в УФ-свете

и B3 также преобразуются, формируются жидкие УВС. Наименьшие изменения показали фрагменты онихитов. Их преобразование происходит постепенно от периферии к центру. В исходных более зрелых образцах скважины Б уже наблюдаются следы первичной генерации УВС, выраженные в образовании вторичной пористости вдоль краев онихитов. Гидротермальное воздействие увеличило ее количество и глубину проникновения пор. Результаты подтверждают, что альгинит и битуминит преобразуются по одинаковому пути: пропадает свечение в УФ-свете, меняется цвет мацерала, выделяется большое количество битума, причем, скорее всего, альгинит вступает раньше в процесс генерации. Онихиты преобразуются немного иным путем: появляется шагреневая поверхность, пропадает зональность, размеры первоначальных фрагментов не сильно меняются (Марунова и др., 2023). Как битуминит, так и онихиты демонстрируют рост показателя отражения в ходе лабораторного моделирования. Поскольку структура мацералов различается, при генерации нефти и газа будет наблюдаться определенная поэтапность процессов, которая будет зависеть от количества ОВ в породе и соотношения мацералов. Новообразованные УВС могут как мигрировать из пород, так и удерживаться в поровом пространстве образцов и новообразованных порах на границе фрагментов онихитов.

Результаты исследования пород под растровым электронным микроскопом

Поскольку в результате лабораторного моделирования гидротермальных процессов происходят изменения не только в ОВ, выполнены исследования пород до и после прогрева под растровым электронным микроскопом. Важно отметить, что изучение насыщенных битумоидами и ОВ образцов имеет ряд сложностей, связанных в первую очередь с трудностью определения точного количества отдельных элементов конкретного минерала с помощью энергодисперсионного спектрометра, если частица покрыта УВС. Поэтому выполненный анализ в ряде случаев будет только полуколичественным. Тем не менее отдельные минералы были диагностированы. Однако важно понимать, что точно идентифицировать минералы может не получиться не только из-за ОВ, но и в случае наличия в породах отдельных акцессорных минералов, в которых реальные отношения элементов могут отличаться от теоретических.

Согласно литологическому описанию, изучаемые образцы относятся к пеллоидному известняку, породе глинисто-кремнисто-керогеновой и керогеново-глинисто-кремнистой породе (табл. 1). Из всей коллекции исследуемых образцов выделяется обр. А1. Главным породообразующим минералом в нем является доломит. В меньшем количестве идентифицированы плагиоклазы, имеющие преимущественно анортитовый состав, а также встречены отдельные кристаллы альбита. Они приурочены к пространству между зернами доломита, заполненному ОВ. Там же присутствует пирит, образующий фрамбоидные сростания. Повсеместно встречается апатит, представленный гидроксоапатитом и фторапатитом. Судя по неправильным геометрическим формам, этот апатит ассоциирован с ОВ, которое, согласно углепетрографическим исследованиям, относится к онихитам. Схожий

состав может иметь отдельные биокласты, однако их в породах обнаружено в разы меньше. Важно отметить наличие акцессорных минералов, среди которых определены сфалерит (ZnS), приуроченный к межзерновому пространству, заполненному ОВ, и ряд минералов бария: барит ($BaSO_4$), предположительно баритокальцит ($BaCa(CO_3)_2$) и алюмосиликат бария, который был отнесен к цеолитам. Соотношение элементов Ba:Al:Si:O в этом минерале составляет около 1:2:6:20, в нем также присутствуют примеси кальция и натрия. Близкий состав имеет минерал гармотом ($Ba_2(Si_{12}Al_4)O_{32} \cdot 12H_2O$) и ряд других цеолитов. Однако без проведения специальных рентгеноструктурных исследований делать выводы о конкретном минерале не представляется возможным (рис. 11). Часть сульфатов и карбонатов бария ассоциирует с фрагментами апатита, нарастая и замещая его.

В результате изучения аншлифа обр. А1 после прогрева в автоклаве установлено формирование вторичной пористости, приуроченной к ОВ. Форма таких пор варьирует от круглой до вытянутой, трещинообразной, размерами от 1 до 30 мкм. Значительного изменения минеральной матрицы в ходе эксперимента не обнаружено, однако в отдельных участках породы наблюдался процесс замещения кристаллов альбита цеолитами бария (рис. 12). В редких случаях в цеолите идентифицирована примесь калия, которая может формироваться, поскольку барий и калий могут друг друга изоморфно замещать. Соотношение (Ba+K):Al:Si:O осталось прежним.

Глинисто-кремнисто-керогеновые породы обр. А2 и А3 имеют схожий минеральный состав. Основная масса состоит из глинистых минералов, образующих вытянутые частицы. Среднее соотношение длины к ширине равно 1:5. Между глинистыми частицами повсеместно присутствует ОВ. Определение отдельных глинистых минералов с помощью РЭМ является достаточно сложной задачей, однако, предположительно, в основной массе присутствуют гидрослюда и монтмориллонит с примерными химическими формулами $K(Mg,Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ и $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ соответственно. В глинистых минералах фиксируются примеси титана, кальция и хлора. Среди других минералов в основной массе пород присутствуют кремнезем и альбит, в меньшей степени распространен калиевый полевой шпат. Повсеместно наблюдается пирит, который чаще всего

образует фрамбOIDные сростания, однако также встречаются следы замещения пиритом остатков биокластов. В поровом пространстве, заполненном ОВ, встречается каолинит ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$). Из других минералов в породе дополнительно определены сфалерит, барит, цеолиты бария, аналогичные описанным в обр. А1, и апатит, ассоциированный с ОВ. В обр. А2 также был зафиксирован тонкий слой около 1,5 мм, заполненный кальцитом и ОВ (рис. 13). Подробный анализ состава минералов в нем показал наличие витерита ($BaCO_3$), баритокальцита ($BaCa(CO_3)_2$), барита и цеолитов бария, а часть порового пространства заполнена ОВ и каолинитом. При этом в витерите присутствует малое количество изоморфных примесей кобальта, а в цеолитах бария – натрия.

После прогрева данных образцов значительных изменений в главных породообразующих минералах зафиксировано не было. Достаточно сильно изменилась видимая связанность линз ОВ, которые стали образовывать более вытянутые структуры, проходящие через весь образец. Зафиксировано замещение кристаллов альбита цеолитами бария, наподобие тех, что встречены в обр. А1 (рис. 12). Наблюдается образование пор, которые отсутствовали в исходных образцах. Кроме того, вокруг фрагментов онихитов (ОВ с апатитом) наблюдается формирование обрамления, выполненного ОВ другого состава (рис. 13). Это же ОВ заполняет новообразованные трещины.

Общий минеральный состав образцов из скважины Б схож с составом обр. А2 и А3. Меняется соотношение отдельных компонентов, а также текстурные особенности образцов, так в обр. Б2 наблюдается пространство между отдельными частицами, заполненное ОВ. Основные глинистые минералы – это гидрослюда и монтмориллонит. Помимо глинистой составляющей в основной массе наблюдаются альбит, калиевый полевой шпат и кремнезем, при этом последний также встречается вместе с биокластами. В образцах идентифицированы пустоты, заполненные каолинитом. В обр. Б2 и Б3 в поровом пространстве также наблюдаются цеолиты бария, идентичные описанным ранее.

Из наиболее распространенных минералов, не относящихся к породообразующим, в скважине Б встречается апатит, ассоциирующийся с ОВ. При этом практически всегда он разбит системой трещин, заполненных ОВ. Такая картина наблюдалась в образцах скважины А, когда онихиты в ходе гидротермального воздействия начинали преобразовываться. Часто в трещинах в апатите, присутствующем в породах БВУФ скважины Б, фиксируются следы вторичных минеральных реакций, в результате которых формируются сфалерит, барит, цеолиты бария и доломит (рис. 14). На микрофотографии видно, что центральный фрагмент онихита состоит из ОВ и гидроксоапатита. Фрагмент онихита разбит системой трещин, которые заполнены ОВ, но там также встречаются сфалерит и цеолиты бария. При этом периферийная часть фрагмента сложена другим видом апатита – фторапатитом, у которого более четко прослеживаются грани кристаллов. Совместно с фторапатитом фиксируются сростания доломита. Таким образом, видимая картина очень похожа на следы перекристаллизации, которая часто наблюдается в метаморфических и метасоматических породах. Предположительно, в результате воздействия

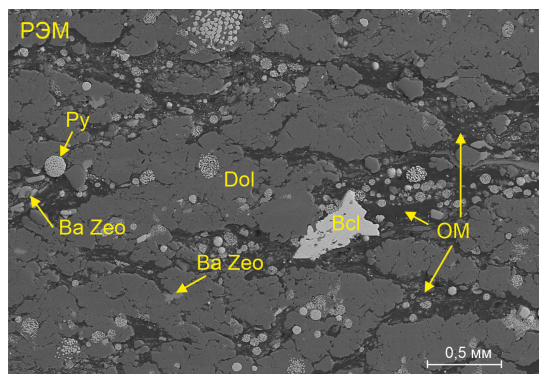


Рис. 11. Ключевые и некоторые акцессорные минералы в обр. А1. Обозначения по (Whitney, Evans, 2010; Warr, 2020): Dol – доломит; OM – органическое вещество; Py – пирит; Bcl – баритокальцит; Ba Zeo – бариевый цеолит

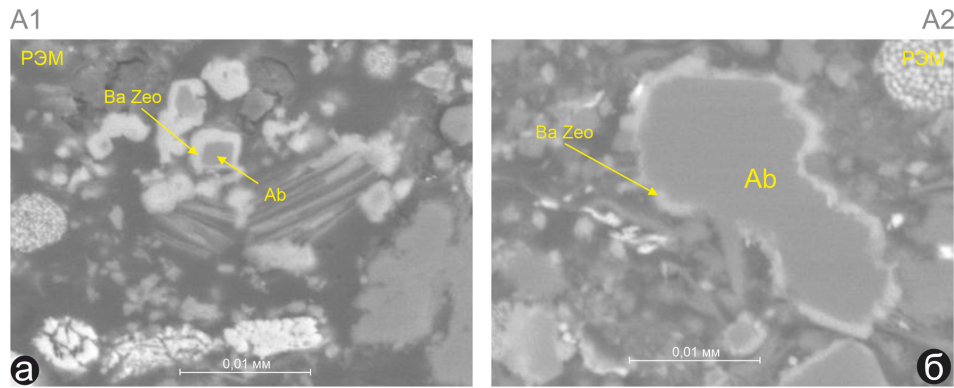


Рис. 12. Образование цеолита бария по кристаллам альбита в обр. А1 (а) и А2 (б) после прогрева. Обозначения по (Whitney, Evans, 2010; Warr, 2020): Dol – доломит; OM – органическое вещество; Py – пирит; Bcl – баритокальцит; Ba Zeo – бариевый цеолит

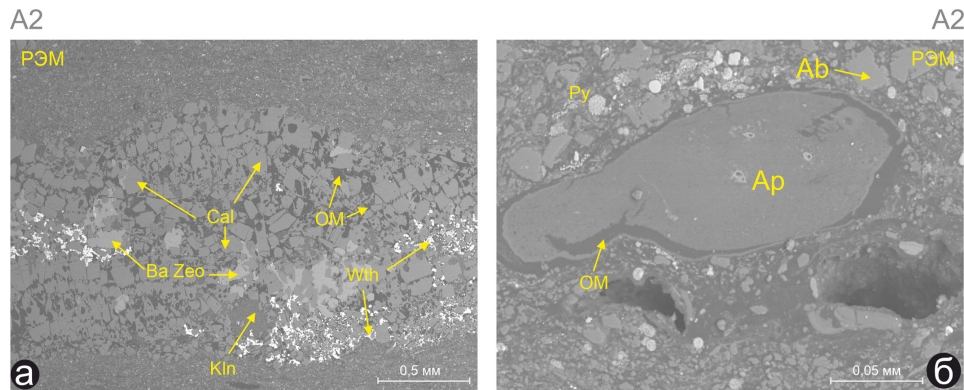


Рис. 13. РЭМ-фотографии обр. А2: а) кальцитовый слой с ОВ и другими минералами; б) фрагмент онихита. Обозначения по (Whitney, Evans, 2010; Warr, 2020): Cal – кальцит; OM – органическое вещество; With – витерит; Ba Zeo – бариевый цеолит; Kln – каолинит; Py – пирит; Ab – альбит

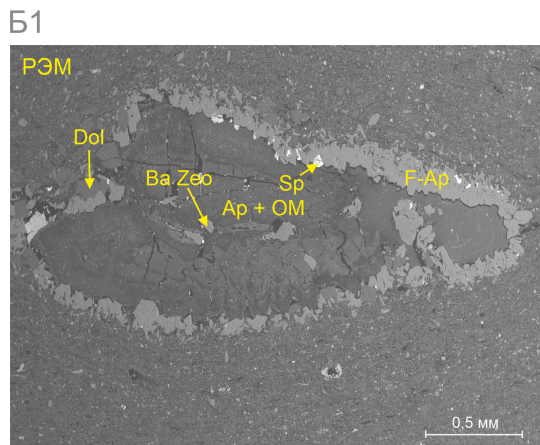


Рис. 14. Фрагмент онихита под растровым электронным микроскопом в обр. Б1. Обозначения по (Whitney, Evans, 2010; Warr, 2020): Ap – апатит; F-Ap – фторапатит; OM – органическое вещество; Sp – сфалерит; Dol – доломит; Ba Zeo – бариевый цеолит

гидротермального раствора образец с онихитами начал катагенетически преобразовываться. Процесс сопровождался генерацией битумоидов с высокой молекулярной массой и низкой подвижностью, которые заполняли новообразованные трещины. При этом неорганическая составляющая перераспределялась из центра онихита к периферийной части, за счет минеральных реакций начали кристаллизоваться сростания фторапатита и доломита. Подтверждением протекания указанных

процессов является наличие сфалерита, который часто рассматривается как индикатор гидротермального воздействия (Карпова и др., 2021). Цеолиты бария также часто образуются из-за действия гидротерм. Еще одним подтверждением выдвинутой теории является замещение альбита цеолитами бария. В своей монографии Р. Баррера (1985) на основе экспериментов по искусственному синтезу цеолитов показал, что их формирование происходит при температурах до 300 °С. Близкий по составу к встречаемому в образцах скважин А и Б гармотом (цеолит) часто образуется вследствие преобразования вулканического материала в осадочных породах, а также в результате гидротермальных процессов (Gottardi, Galli, 1985; Bish, Ming, 2001). Отсутствие туфовых прослоев в исследуемых образцах исключает образование цеолитов из вулканического материала, поэтому можно предполагать именно гидротермальную проработку исходных пород БВУФ, вскрытых скважиной Б.

В ходе лабораторного прогрева образцов скважины Б, как и в случае пород скважины А, основные породообразующие минералы, такие как кремнезем и глины, не претерпели заметных изменений. Изменились только текстурные особенности благодаря формированию новых пор и трещин. Крупные фрагменты онихитов так же, как в породах скважины А, растрескиваются и преобразовываются, но эти изменения визуально не столь значительны, как в образцах скважины В. Однако вторичная пористость, возникающая за счет преобразования ОВ, выросла. Явные изменения произошли в обр. Б2 и Б3,

где зафиксированные в исходных образцах бариевые цеолиты в поровом пространстве разложились на кальцит, баритокальцит и каолинит после теплового воздействия (рис. 15), при этом каолинит, ассоциировавшийся с цеолитами, наблюдался и в исходных образцах. Поэтому можно предположить, что процессы минерального разложения происходили и в исходных образцах. Образование карбонатов свидетельствует не только о температурном преобразовании, но и о метасоматических реакциях из-за воздействия углекислотного флюида в ходе прогрева. Он мог в том числе образоваться за счет преобразования ОВ в ходе крекинга керогена. Однако наличие карбонатной минерализации также наблюдалось и в обр. А2 до прогрева, что дополнительно косвенно свидетельствует о синонимичности происходящих процессов в естественных условиях и в результате лабораторного гидротермального прогрева образцов БВУФ.

Заключение

Проведенные исследования исходных и подвергнутых лабораторному моделированию образцов БВУФ из двух скважин, расположенных в зоне единой обстановки осадконакопления, но имеющих разную катагенетическую преобразованность, позволили предположить протекание в пласте некоторых процессов. Лабораторное моделирование гидротермальной проработки образцов приводит к крекингу ОВ и генерации различных битумоидов. Новообразованные УВС заполняют трещины и поры, которые формируются в результате термического воздействия. Согласно изменению пиролитических параметров, эти УВС могут иметь как низкую, так и высокую молекулярную массу и, соответственно, разную подвижность. Результаты позволяют предположить, что в ходе гидротермального прогрева происходят процессы вторичного крекинга битумоидов, однако, чтобы точно доказать это, требуется проведение дополнительных геохимических исследований.

Крекинг керогена в ходе термального воздействия происходит неравномерно и может быть связан с мацеральным составом пород. В изученных образцах первым вступил в процесс генерации альгинит, позднее – битуминит. Онихиты вследствие своего хитинового состава преобразовывались немного медленнее и незначительно сокращались в размерах, хотя аналогично битуминиту проявляли признаки появления вторичной (керогеновой)

пористости, в которой могут аккумулироваться новообразованные УВС. Благодаря своим крупным размерам наиболее заметен этот процесс для фрагментов онихитов.

Исследование онихитов под растровым электронным микроскопом показало, что помимо ОВ в нем присутствует апатит. В результате гидротермальной проработки в лабораторных условиях он начинает перекристаллизовываться и замещаться, в трещинах и на границе зерен образуются различные минералы, такие как сфалерит и цеолиты бария, а также ассоциации видов апатита и доломита. Обнаружение аналогичных минералов в природных образцах, в первую очередь в скважине с более высокой степенью преобразованности ОВ, позволило предположить, что на БВУФ могли воздействовать гидротермы. Это подтверждается наличием в образцах пород таких минералов, как сфалерит, барит, витерит и баритокальцит. Кроме того, можно предполагать, что наличие в некоторых случаях кальцита, по всей видимости, также связано с гидротермальными процессами. Отдельно стоит отметить присутствие в части образцов цеолитов бария, близких по составу к минералу гармотому. Согласно литературным данным, такие образования связаны с низко- или среднетемпературной гидротермальной проработкой (≤ 300 °C). Более крупные фрагменты кристаллов цеолитов в поровом пространстве, а также следы их разложения с образованием каолинита косвенно свидетельствуют о том, что скважина Б подвергалась более активной гидротермальной проработке, чем скважина А. Скорее всего, с этим связана разница в катагенетической преобразованности пород. Можно также говорить о том, что гидротермальные системы, по всей видимости, содержали некое количество углекислого газа или активизировали его образование в ходе крекинга керогена. В результате формировалась характерная карбонатная минерализация, а баритокальцит стал превалировать над баритом.

Таким образом, показана возможность моделирования природных гидротермальных процессов в лаборатории. В результате теплового воздействия происходит крекинг ОВ и образование новых УВС. При этом на процесс крекинга и, вероятно, на состав УВС будут влиять мацеральный состав керогена и соотношение различных мацералов. Установленное наличие отдельных минералов и следов преобразования ОВ свидетельствует о том, что часть образцов (в первую очередь породы скважины Б) подвергалась воздействию гидротермальных процессов.

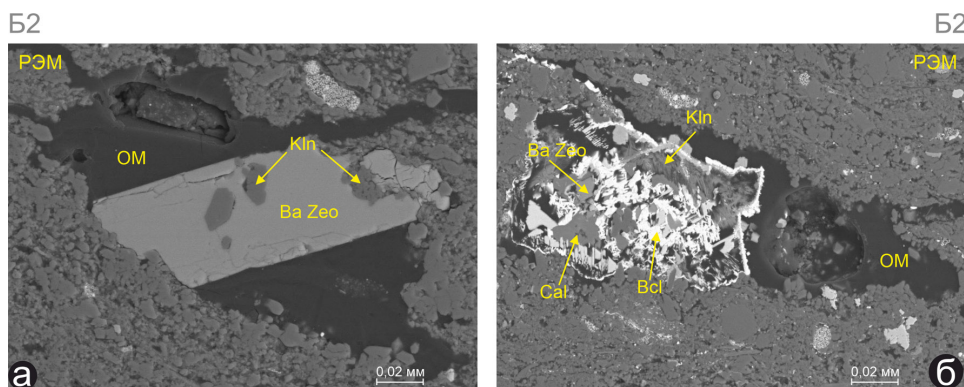


Рис. 15. Поровое пространство в обр. Б2 до (а) и после прогрева (б) под растровым электронным микроскопом. Обозначения по (Whitney, Evans, 2010; Warr, 2020): ОМ – органическое вещество; Bcl – баритокальцит; Cal – кальцит; Ba Zeo – бариевый цеолит; Kln – каолинит

Тем не менее остается ряд нерешенных вопросов, связанных с гидротермальными процессами в пласте. На настоящее время не установлен источник гидротермального флюида. Неясно, протекало ли преобразование ОВ и формирование новых минералов одновременно или процессы происходили в несколько этапов. Неизвестно, каков состав гидротермальных флюидов и как в них накапливались высокие концентрации бария. Причем самым главным вопросом можно назвать неопределенность, связаны ли гидротермальные процессы с различными магматическими массивами или же протекали за счет активизации водного флюида при тектонических преобразованиях пород фундамента. Эта информация позволила бы предположить возраст и возможную продолжительность активности гидротермальных систем. Эти данные, в свою очередь, позволят повысить точность прогноза положения нефтяных и газовых залежей, оценки запасов и ресурсов УВС, а также улучшить качество геологического и бассейнового моделирования.

Литература

- Баррер Р. (1985). Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 420 с.
- Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. (2005). Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: СО РАН, 254 с.
- Брадучан Ю.В., Гурари Ф.Г., Захаров В.А. и др. (1986). Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефтеносность). Новосибирск: Наука, 215 с.
- Бурдельная Н.С. (2017). Моделирование химической структуры керогена и ее трансформации при катагенезе средневожских и доманиковых углеводородных пород Восточно-Европейской платформы: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 36 с.
- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. (2013). Изменения состава битумоида и химической структуры керогена при гидротермальном воздействии на породу. *Геохимия*, (9), с. 819–833. <https://doi.org/10.7868/s0016752513060034>
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Ильченко А.А., Сенникова Я.Д. (2023). Образование углеводородных газов доманиковым сланцем при пиролизе в автоклаве в присутствии воды. *Вестник геондук*, (10), с. 37–41. <https://doi.org/10.19110/geov.2023.10.4>
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина Н.С., Макарова Е.С. (2004). Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза. *Нефтехимия*, 44(6), с. 449–458.
- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. (2015). Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (4), с. 34–39.
- Вассоевич Н.Б., Тимофеев П.П. (1979). Нефтематеринские свиты и признаки их диагностики. М.: Наука, 264 с.
- Геология и нефтегазоносность Ханты-Мансийского автономного округа: Атлас. Под ред. Э.А. Ахпателова, В.А. Волкова, В.Н. Гончаровой и др. (2004). Екатеринбург: ИздатНаукаСервис, 148 с.
- Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Носова С.В. (2004). Молекулярные параметры катагенеза органического вещества пород баженовской свиты Томской области. *Геология нефти и газа*, № 5, с. 53–59.
- ГОСТ Р 55659–2013. (2014). Методы петрографического анализа углей. Ч. 5: Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа. М.: Стандартинформ, 19 с.
- ГОСТ Р 55662–2013. (2014). Методы петрографического анализа углей. Ч. 3: Методы определения мацерального состава. М.: Стандартинформ, 17 с.
- ГОСТ Р 55663–2013. (2014). Методы петрографического анализа углей. Ч. 2: Методы подготовки проб углей. М.: Стандартинформ, 19 с.
- Гурари Ф.Г., Девятков В.П., Демин В.И., Еханин А.Е., Казаков А.М., Касаткина Г.В., Курушин Н.И., Могучева Н.К., Сапьяник В.В., Серебренникова О.В., Смирнов Л.В., Смирнова Л.Г., Сурков В.С., Сысолова Г.Г., Шиганова О.В. (2005). Геологическое строение и нефтегазоносность нижней – средней юры Западно-Сибирской провинции. Новосибирск: Наука, 156 с.
- Заграновская Д.Е. (2019). Прогнозирование залежей свободной нефти в баженовском горизонте по данным комплексирования геолого-геофизических исследований в Красноленинской и Фроловской нефтегазоносных областях Западной Сибири: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 184 с.
- Калмыков А.Г., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Козлова Е.В. (2017). Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации. *Георесурсы*, Спецвыпуск ч. 1, с. 165–172.
- Калмыков А.Г., Гафурова Д.Р., Тихонова М.С., Видищева О.Н., Иванова Д.А., Манько И.Э., Корост Д.В., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А. (2021). Влияние состава пород высокоуглеродистых формаций на процесс генерации нефти и газа (результаты лабораторного моделирования). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (1), с. 85–98. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2021-1-85-98>
- Карпова Е.В., Хотылев А.О., Мануилова Е.А., Майоров А.А., Краснова Е.А., Хотылев О.В., Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г. (2021). Гидротермально-метасоматические системы как важнейший фактор формирования элементов нефтегазоносного комплекса в баженово-абалакских отложениях. *Георесурсы*, 23(2), с. 142–151. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.14>
- Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Пронина Н.В., Полудеткина Е.Н., Костенко О.В., Юрченко А.Ю., Борисов Р.С., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Хамидуллин Р.А., Стрельцова Е.Д. (2015). Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогеносыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (5), с. 44–53.
- Коробов А.Д., Коробова Л.А. (2015). Петрогенная вода, гидротермальный процесс и миграция нефти в тектонически активизированном погребенном континентальном рифте (Западная Сибирь). *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Науки о Земле*, 15(4), с. 36–44.
- Латыпова, М.Р., Прокофьев В.Ю., Балушкина Н.С., Коточкова Ю. А., Чуркина В.В., Иванова Д.А., Махнутина М.Л. Калмыков А.Г., Калмыков Г.А. (2023). Геохимические характеристики флюидных включений как индикаторы степени преобразованности органического вещества из юрских отложений Ем-Егловской вершины (Красноленинский свод, Западная Сибирь). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (2), с. 79–92. <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-2-79-92>
- Марунова Д.А., Пронина Н.В., Калмыков А.Г., Иванова Д.А., Калмыков Г.А. (2021). Стадии преобразованности органического вещества пород тутлеймской свиты в зависимости от его мацерального состава. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (6), с. 86–97. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2021-6-86-97>
- Марунова Д.А., Пронина Н.В., Калмыков А.Г., Иванова Д.А., Савостин Г.Г., Вайтехович А.П., Калмыков Г.А. (2023). Эволюция биокластов при катагенезе в породах баженовского горизонта на территории фроловской нефтегазоносной области. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (5), с. 87–95. <https://doi.org/10.55959/msu0579-9406-4-2023-63-5-87-95>
- Перчук А.Л., Сафонов О.Г., Сазонова Л.В., Тихомиров П.Л., Плечов П.Ю., Шур М.Ю. (2015). Основы петрологии магматических и метаморфических процессов. М.: КДУ: Университетская книга, 472 с.
- Попов Е.Ю., Бондаренко Т.М., Добровольская С.А., Калмыков А.Г., Морозов Н.В., Ерофеев А.А. (2017). Потенциал применения третичных методов воздействия на нетрадиционные углеводородные системы на примере баженовской свиты. *Нефтяное хозяйство*, (3), с. 54–57. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-3-54-57>
- Пронина Н.В., Вайтехович А.П. (2021). Прямые признаки нефтеобразования в породах баженовской свиты. *Георесурсы*, 23(2), с. 152–157. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.15>
- Пронина Н.В., Вайтехович А.П., Калмыков А.Г., Марунова Д.А. (2022). Значение определений мацералов для понимания и изучения процессов трансформации органического вещества нефтематеринских пород. *Георесурсы*, 24(2), с. 29–35. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.2.6>
- Савостин Г.Г., Калмыков А.Г., Иванова Д.А., Калмыков Г.А. (2023). Экспериментальные данные по изучению кинетики преобразования органического вещества в образце баженовской сланцевой формации Западной Сибири. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (5), с. 96–104. <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-5-96-104>
- Топчий М.С., Пронина Н.В., Калмыков А.Г., Калмыков Г.А., Фомина М.М., Карпов Ю.А., Козлова Е.В., Фадеева Н.П. (2019). Распределение органического вещества в породах баженовской высокоуглеродистой

формации. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (2), с. 46–56. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2019-2-46-56>

Bish D.L., Ming D.W. (Eds.). (2001). *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications*. Berlin, Boston: De Gruyter, 668 p. <https://doi.org/10.1515/9781501509117>

Espitalié J., Deroo G., Marquis F. (1985). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue Institut français du Pétrole*, 40(6), pp. 755–784. <https://doi.org/10.2516/ogst:1985035>

Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., LePlat P., Paulet J., Boutefeu A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue Institut français du Pétrole*, 32, pp. 23–42. <https://doi.org/10.2516/ogst:1977002>

Gottardi G., Galli E. (1985). Zeolites of the Heulandite Group. *Natural Zeolites. Minerals and Rocks, V. 18*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 256–305. https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5_7

Lewan M.D. (1985). Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 315, pp. 123–134. <https://doi.org/10.1098/rsta.1985.0033>

Simoneit B.R.T. (1990). Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview. *Applied Geochemistry*, 5(1–2), pp. 3–15. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(90\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90031-Y)

Simoneit B.R.T. (2020). Hydrothermal Petroleum. Wilkes H. (Ed.) *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, Cham, pp. 557–591. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90569-3_16

Vandenbroucke M., Largeau C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), pp. 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>

Warr L.N. (2020). Recommended abbreviations for the names of clay minerals and associated phases. *Clay Minerals*, 55(3), pp. 261–264. <https://doi.org/10.1180/clm.2020.30>

Whitney D.L., Evans B.W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), pp. 185–187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>

Сведения об авторах

Григорий Геннадьевич Савостин – ведущий инженер кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1
e-mail: g.savostin@oilmsu.ru

Антон Георгиевич Калмыков – кандидат хим. наук, старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1
e-mail: a.kalmykov@oilmsu.ru

Анастасия Петровна Вайтехович – аспирант кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: nastyavait@mail.ru

Наталья Владимировна Пронина – кандидат геол.-минерал. наук, доцент кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: nvproncl@mail.ru

Дарья Андреевна Грязнова – ведущий инженер кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: d.ivanova@oilmsu.ru

Дарья Андреевна Марунова – соискатель кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: d_magunova@mail.ru

Георгий Александрович Калмыков – доктор геол.-минерал. наук, профессор кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1
e-mail: g.kalmykov@oilmsu.ru

Статья поступила в редакцию 15.04.2024;

Принята к публикации 02.08.2024; Опубликована 30.09.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Changes in Kerogen and Mineral Matrix Characteristics of Rocks of Bazhenov Deposits during Laboratory Modelling of Hydrothermal Processes

G.G. Savostin*, A.G. Kalmykov, A.P. Vaitekhovich, N.V. Pronina, D.A. Griaznova, D.A. Marunova, G.A. Kalmykov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Grigori G. Savostin, e-mail: g.savostin@oilmsu.ru

Abstract. The paper presents the results of the study of rock samples from Bazhenov deposits before and after laboratory modelling of hydrothermal processes in autoclaves. To evaluate the influence of hydrothermal influence on rocks of different degrees of transformation, 3 samples from the well, the rocks in which are located at the very beginning of the main zone of oil formation (PK₃–MK₁), and 4 samples from the well, the rocks in which are located in the middle

of generation (MK₂–MK₃) were studied. Comparison of samples before and after heating was carried out by means of pyrolytic, coal petrography studies and analyses of polished section under scanning electron microscope. It is shown that at 350 °C there is a change in pyrolytic characteristics of the rock, which depends on the nature of organic matter and the degree of catagenetic transformation of kerogen at the time of exposure. It was found that as a result of exposure the initial

macerals decrease in size and change their luminescence in ultraviolet light, secondary (kerogenic) porosity appears in onychite fragments. New minerals, in particular barium zeolites, are formed in the rocks. Identification of such formations in natural objects may indicate the occurrence of local temperature processes, which may lead to heterogeneity of organic matter transformation in Bazhenov sediments and should be taken into account to identify local zones of increased catagenesis.

Keywords: Bazhenov Formation, kerogen, macerals, catagenesis, hydrolysis, hydrothermal processes, laboratory modelling

Recommended citation: Savostin G.G., Kalmykov A.G., Vaitekhovich A.P., Pronina N.V., Griaznova D.A., Marunova D.A., Kalmykov G.A. (2024). Changes in Kerogen and Mineral Matrix Characteristics of Rocks of Bazhenov Deposits during Laboratory Modelling of Hydrothermal Processes. *Georesursy = Georesources*, 26(3), pp. 206–219. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.3.21>

References

- Atlas of geology and oil and gas content of Khanty-Mansiysk Autonomous Region. (2004). Ekaterinburg: IzdatNaukaService, 148 p. (In Russ.)
- Barrer R.M. (1982). Hydrothermal Chemistry of Zeolites. London: Academic Pr., 420 p.
- Bish D. L., Ming D. W. (ed). (2018). Natural zeolites: occurrence, properties, applications. USA: De Gruyter. 45, 668 p. <https://doi.org/10.1515/9781501509117>
- Bogorodskaya L.I., Kontorovich A.E., Larichev A.I. (2005). Kerogen. Methods of study, geochemical interpretation. Novosibirsk: Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 254 p. (In Russ.)
- Braduchan Y.V.V., Gurari F.G., Zakharov V.A. (1986). The Bazhenov horizon of Western Siberia (stratigraphy, palaeogeography, ecosystem, oil-bearing). *Proceedings of the Institute of Geology and Geophysics*, v. 649, pp. 27–31. (In Russ.)
- Burdelnaya N.S. (2017). Modelling of kerogen chemical structure and its transformation during catagenesis of Middle Volga and Domanik carbonaceous rocks of the East European Platform. *Abstract Dr. geol.-min. sci. diss.* Novosibirsk, 36 p. (In Russ.)
- Burdelnaya N.S., Bushnev D.A., Mokeev M.V. (2013). Changes in the composition of bitumen extracts and chemical structure of kerogen during hydrous pyrolysis. *Geochem. Int.*, 51, pp. 738–750. <https://doi.org/10.1134/S0016702913060037>
- Bushnev D.A., Burdelnaya N.S., Shanina N.S., Makarova E.S. (2004). Generation of hydrocarbon and heteroatomic compounds by high-sulfur oil shale during hydrolysis. *Petroleum Chemistry*, 44(6), pp. 416–425.
- Bushnev D.A., Burdelnaya N.S., Ilchenko A.A.; Sennikova Y.D. (2023). Formation of hydrocarbon gases in domanik shale during hydrous pyrolysis. *Vestnik of Geosciences*, 10(346), pp. 37–41. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/geov.2023.10.4>
- Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V. (2015). Experimental investigations of hydrocarbon fluid recovery from hydrothermally treated rocks of the Bazhenov Formation. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, 70, pp. 299–304. <https://doi.org/10.3103/S014587521504002X>
- Espitalie J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Poulet J., Boutefeu A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches m'etres, de leur potentiell'etrolier et de leur degr'e d'evolution. *Rev. Inst. Fr. P'et.*, 32, pp. 23–42. <https://doi.org/10.2516/ogst:1977002>
- Espitalie J., Deroo G., Marquis F. (1985). La pyrolyse Rock Eval et ses applications. *Rev. Inst. Fr. P'et.*, 40, pp. 755–784. <https://doi.org/10.2516/ogst:1985035>
- Goncharov I.V., Samoilenko V.V., Oblasov N.V., Nosova S.V. (2004). Molecular parameters of organic matter catagenesis in rocks of the Bazhenov Formation of the Tomsk Region. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 5, pp. 53–59. (In Russ.)
- Gottardi G., Galli E. (1985). Natural Zeolites. *Minerals and Rocks*, 18, pp. 256–305. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5>
- Gurari F.G., Devyatov V.P., Demin V.I., Ekhanin A.E., Kazakov A.M., Kasatkina G.V., Kurushin N.I., Mogucheva N.K., Sapyanik V.V., Serebrennikova O.V., Smimov L.V., Smirnova L.G., Surkov V.S., Sysolova G.G., Shiganova O.V. (2005). Geological structure and oil and gas content of the Lower-Middle Jurassic of the West Siberian Province. Novosibirsk: Nauka, 156 p. (In Russ.)
- Kalmykov A.G., Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kozlova E.V. (2017). Generation potential of kerogen of the Bazhenov formation and possibility of its implementation. *Georesursy = Georesources*, Special issue, pp. 165–172. (In Russ.) <http://doi.org/10.18599/grs.19.17>
- Kalmykov A.G., Gafurova D.R., Tikhonova M.S., Vidischeva O.N., Ivanova D.A., Manko I.E., Korost D.V., Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A. (2021). Influence of rock composition of high-carbon formations on the process of oil-gas generation (results of laboratory modelling). *Bulletin of Moscow University. Series 4. Geology*, 1, pp. 85–98. (In Russ.) <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2021-1-85-98>
- Karpova E.V., Khotylev A.O., Manuilova E.A., Mayorov A.A., Krasnova E.A., Khotylev O.V., Balushkina N.S., Kalmykov G.A., Kalmykov A.G. (2021). Hydrothermal-metasomatic systems as the most important factor for the formation of elements of the oil and gas-bearing complex in the Bazhenov-Abalak sediments. *Georesursy = Georesources*, 23(2), pp. 142–151. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.14>
- Kozlova E.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A., Balushkina N.S., Pronina N.V., Poludetkina E.N., Kostenko O.V., Yurchenko A.Yu., Borisov R.S., Bychkov A.Yu., Kalmykov A.G., Khamidullin R.A., Streltsova E.D. (2015). Technology of research of geochemical parameters of organic matter of kerogen-saturated sediments (on the example of the Bazhenov Formation, Western Siberia). *Bulletin of Moscow University. Series 4. Geology*, 5, pp. 44–53. (In Russ.)
- Korobov A.D., Korobova L.A. (2015). Petrogenic water, hydrothermal process and oil migration in tectonically activated buried continental rift (Western Siberia). *Proceedings of Saratov University. New Series. Earth Sciences Series*, 15(4), pp. 36–44. (In Russ.)
- Latypova M.R., Prokofiev V.Yu., Balushkina N.S., Kotochkova Ju A., Churkina V.V., Ivanova D.A., Makhnutina M.L., Kalmykov A.G., Kalmykov G.A. (2023). The Geochemical Characteristics of Fluid Inclusions as Indicators of the Degree of Organic Matter Transformation in Jurassic Sediments of the Em-Egovskaya Summit (Krasnoleninsky Arch, Western Siberia). *Moscow Univ. Geol. Bull.*, 78, pp. 367–379. <https://doi.org/10.3103/S0145875223030109>
- Lewan M.D. (1985). Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 315(1531), pp. 123–134. <https://doi.org/10.1098/rsta.1985.0033>
- Marunova D.A., Pronina N.V., Kalmykov AG, Ivanova D.A., Kalmkov G.A. (2021). The Transformation Stages of Organic Matter from the Tutleim Formation Rocks with Respect to its Maceral Composition. *Moscow University Geology Bulletin*, 77(1), pp. 86–97. <https://doi.org/10.3103/S0145875222010112>
- Marunova D.A., Pronina N.V., Kalmykov A.G., Ivanova D.A., Savostin G.G., Vaytekhovich A.P., Kalmykov G.A. (2023). Evolution of bioclasts during catagenesis in rocks of the Bazhenov horizon in the Frolovskaya oil and gas bearing area. *Moscow University Geology Bulletin*, 5, pp. 87–95. <https://doi.org/10.55959/msu0579-9406-4-2023-63-5-87-95>
- Popov E.Yu., Bondarenko T.M., Dobrovolskaya S.A., Kalmykov A.G., Morozov N.V., Erofeev A.A. (2017). Potential of application of tertiary methods of impact on unconventional hydrocarbon systems on the example of the Bazhenov formation. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil industry*, 3, pp. 54–57. (In Russ.) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-3-54-57>
- Pronina N.V., Vaitekhovich A.P. (2021). Direct signs of oil-generation in the rocks of Bazhenov Suite. *Georesursy = Georesources*, 23(2), pp. 152–157. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.15>
- Pronina N.V., Vaitekhovich A.P., Kalmykov A.G., Marunova D.A. (2022). The significance of the macerals identification for understanding and study the transformation processes of organic matter in source rocks. *Georesursy = Georesources*, 24(2), pp. 29–35. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2022.2.6>
- Savostin G.G., Kalmykov A.G., Ivanova D.A., Kalmykov G.A. (2023). Kinetics investigation of organic matter maturation in sample of the Bazhenov shale formations (Western Siberia). *Moscow University Geology Bulletin*, 5, pp. 96–104. (In Russ.) <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-5-96-104>
- Simoneit B.R.T. (1990). Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview. *Applied Geochemistry*, 5(1–2), pp. 3–15. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(90\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90031-Y)
- Simoneit B.R.T. (2020). Hydrocarbons, oils and lipids: diversity, origin, chemistry and fate. *Hydrothermal petroleum*, pp. 557–591. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-90569-3>

State Standard 7404-2 (2015). Methods for the petrographic analysis of coals – Part 2: Methods of preparing coal samples.

State Standard 7404-3 (2015). Methods for the petrographic analysis of coals – Part 3: Methods of determining macerals group composition.

State Standard 7404-5 (2015). Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite.

Topchiy M.S., Pronina N.V., Kalmykov A.G., Kalmykov G.A., Fomina M.M., Karpov Y.A., Kozlova E.V., Fadeeva N.P. (2019). Distribution of organic matter in rocks of the Bazhenov High Carboniferous Formation. *Moscow University Geology Bulletin*, 2, pp. 46–57. (In Russ.)

Vandenbroucke M., Largeau C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), pp. 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>

Vassoevich N.B., Timofeev P.P. (1979). Petroleum of oil source formations and signs of their diagnostics. Moscow: Nauka, 264 p. (In Russ.)

Warr L.N. (2020). Recommended abbreviations for the names of clay minerals and associated phases. *Clay Minerals*, 55(3), pp. 261–264. <https://doi.org/10.1180/clm.2020.30>

Whitney D.L., Evans B.W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), pp. 85–187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>

About the Authors

Grigori G. Savostin – Leading Engineer, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University 1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: g.savostin@oilmsu.ru.

Anton G. Kalmykov – Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University 1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: a.kalmykov@oilmsu.ru

Anastasia P. Vaitekhovich – Postgraduate student, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: nastyavait@mail.ru

Natalia V. Pronina – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: nvproncl@mail.ru

Daria A. Griaznova – Leading Engineer, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University 1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: d.ivanova@oilmsu.ru

Daria A. Marunova – Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: d_marunova@mail.ru

Georgii A. Kalmykov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation e-mail: g.kalmykov@oilmsu.ru

Manuscript received 15 April 2024;

Accepted 2 August 2024;

Published 30 September 2024