

УДК 552.578.3:551.762.3(571.1)

Костенко О.В.Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия, kostehko@inbox.ru

БЛОКИРУЮЩИЙ ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИТУМОИДА В ПОРОВОЙ СИСТЕМЕ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ (ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ БАССЕЙН)

На основе экспериментальных исследований образцов керна баженовской свиты (Западная Сибирь) установлены особенности распределения высокомолекулярных соединений битумоида. С помощью химико-битуминологических, пиролитических, петрографических методов исследования, а так же метода газовой хроматографии изучен характер взаимоотношения относительно более подвижной мальтеновой и смолисто-асфальтеновой частей битумоида. Предположен многостадийный характер генерации и последующей первичной миграции битумоида в пределах отложений баженовской свиты.

Ключевые слова: баженовская свита, битумоид, смолы, асфальтены, мальтены, генерация битумоида, эмиграция битумоида.

Введение

Объектом исследований послужили образцы из отложений баженовской свиты. Баженовская свита – верхенюрская-раннемеловая (поздний титон - начало раннего берриаса) кремнисто-карбонатно-глинистая толща [Конторович, 2001], обогащенная органическим веществом (в среднем 5-12% [Балушкина, Калмыков, Кирюхина, 2013; Конторович, 2001]). Она распространена на территории Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Залегает на глубинах более 2 км и на площади более миллиона квадратных километров, имеет сравнительно небольшую толщину - двадцать-тридцать метров. Свита является региональным репером. Большинство исследователей [Баженова, Бурлин, 2001; Балушкина, Калмыков, Кирюхина, 2013; Конторович, 2001] она признается основной нефтематеринской толщей (НМТ) региона. Однако, помимо нефтегенерационного характера отложений, в редких случаях, эти породы обладают коллекторскими свойствами. Промышленные притоки из баженовской свиты были получены еще в 70-х годах. Тогда «работали» резервуары, приуроченные к фациально-замещенным линзам и зонам разуплотнения пород в пределах свиты. Однако, на сегодняшний день, на фоне развитие технологий повышения нефтеотдачи, увеличивается рентабельность добычи трудноизвлекаемых запасов нефти плотных высокоуглеродистых отложений. Это, помимо прочего, определяет актуальность исследований особенностей процессов генерации и эмиграции (первичной миграции) битумоида баженовской свиты.

Район исследований

Объектом экспериментальных исследований стали образцы керна баженовской и васюганской свит из скважин, располагающихся в пределах Толькинского прогиба.

Толькинский мегапрогиб является унаследованной рифтовой структурой и отделяет Васюгано-Александровскую гряду от Тагринского мегавала.

Район обладает классическим для Западной Сибири строением мезо-кайнозойского осадочного чехла, непосредственно залегающего на пермь-триасовом переходном комплексе.

Мощность отложений баженовской свиты в пределах района исследований составляет около 30 м.

Породы баженовской свиты находятся здесь на глубинах ~ 2905-2940 м. они подстилаются маломощной (~ 3 м.) георгиевской свитой, которая в свою очередь перекрывает отложения васюганской свиты (глубины ~ 2950-3050 м.).

Сорг (ТОС) баженовской свиты в пределах описываемого района изменяется от 0,33% до 10,2% и в среднем составляет 5,7% - нефтематеринский потенциал «отличный» (по классификации Espitalie, J et al., 1985).

Генерационный потенциал (S1 + S2) пород баженовской свиты изменяется от 0,99 до 63,76 кг УВ/т породы и в среднем составляет 30,05 кг УВ/т породы. Между этими параметрами, существует положительная зависимость.

В целом геохимические параметры отложений распределены в пределах исследуемого района более или менее равномерно. Это связано с монофациальными относительно глубоководными условиями осадконакопления в баженовское время.

Водородный индекс (HI) варьирует от 100 до 546 мг УВ/г породы. В основном развит кероген II типа: HI = 272-519, среднее – 447 мг УВ/г Сорг, в отдельных прослоях встречается кероген типа III.

На территории Толькинского прогиба породы баженовской свиты достигли условий главной зоны нефтеобразования – значения Tmax 435-442°C отвечают градации концу МК₁ - началу МК₂. Образцы, преобразованные до стадии катагенеза МК₂, заметно превалируют.

Одной из особенностей пород баженовской свиты (для районов Широкого Приобья и Толькинского прогиба является неоднородность распределения асфальтенов в толще породы. При этом изменение количества асфальтенов в битумоиде практически не зависит ни от концентраций последнего, ни от литологии пород (по крайней мере, на уровне типа породы).

Неравномерное распределение асфальтенов в породе также косвенно подтверждается резким изменением кислородного индекса (OI) – пиролитического показателя содержания

кислорода, входящего в состав гетероатомных соединений битумоида, которые, в частности, представлены кислыми смолами и асфальтенами.

Такое распределение высокомолекулярных соединений, вероятно, объясняется сложным многофазным процессом перераспределения (эмиграции) автохтонного битумоида в отложениях баженовской свиты.

Асфальтены, являющиеся в стандартных условиях по агрегатному состоянию твердыми веществами, а в растворенном виде склонные к ассоциации (агрегации), в процессе эмиграции частично могут выпадать в осадок и закупоривать некоторые пустотные пространства, затрудняя проницаемость пород [Поконова, 1978; Сюняев, 1990]. Сорбирующиеся на асфальтенах смолы, в таком случае, будут только увеличивать их блокирующее действие.

Неспособность весомой части асфальтенов эмигрировать из материнской толщи отмечалась многими исследователями [Espitalie, Madec, Tissot, 1980; Белецкая, 1990].

Так, например, французские исследователи (Espitalie J., Madec M., Tissot B.) в своей работе [Espitalie, Madec, Tissot, 1980] сравнивали объем генерации и состав углеводородов (УВ), полученных пиролизом глинистой породы, и выделенного из нее керогена. По результатам эксперимента объем генерации из чистого керогена был выше, чем из аргиллитов. Авторы объясняют этот факт активной абсорбцией смол и асфальтенов глинистыми минералами. При этом, по их мнению, при дальнейшем повышении температуры, сорбированные тяжелые фракции битумоида подвергаются крекингу и десорбции, генерируя легкие углеводороды, а на активных центрах породы остается углеродистый осадок [Белецкая, 1990].

С.Н. Белецкая пишет, что «фазовое обособление высокомолекулярных компонентов на границе раздела пористых сред по мере накопления создает барьер для более низкомолекулярных компонентов» [Белецкая, 1990].

Для установления факта блокирующей роли высокомолекулярных соединений битумоида баженовской свиты нами была проведена селективная экстракция.

Для сравнения подобный эксперимент был проведен для двух образцов кремнисто-карбонатно-глинистых отложений баженовской свиты (образцы 1 и 2) и двух образцов глинистых отложений васюганской свиты (образцы 3 и 4). Эти породы, находящиеся на градации катагенеза МК₂ (Т_{мах} 442-446°С), характеризуются весьма высокими концентрациями органического углерода (ТОС) –17,6% (васюганская свита) и 8,8-10% (баженовская свита). Кероген обеих свит относится к типу II (гумусо-сапропелевый), но в васюганской свите его остаточный потенциал почти в 2 раза ниже, чем в баженовской свите

– водородный индекс (HI) около 280 мг УВ/г Сорг, в баженовской 521-546 мг УВ/г Сорг (рис. 1).

Описание эксперимента

Целью эксперимента было установление наличия заблокированных асфальтенами и кислыми смолами УВ и уточнение особенностей их состава.

Для простоты изложения следует уточнить некоторые, принятые нами в процессе эксперимента, определения: открытые поры – пустотные пространства, способные отдавать наиболее миграционную часть битумоида (мальтены) под действием органического растворителя (гексана); заблокированные поры – пустотные пространства, заблокированные смолисто-асфальтеновой фракцией битумоида. Для эксперимента использовались образцы недробленной породы весом 10-15 гр.

Вначале из породы методом холодной экстракции гексаном была выделена мальтеновая часть битумоида. Экстракция продолжалась 26 дней. В результате был получен экстракт, отвечающий мальтенам из открытых пор.

Затем была проведена холодная экстракция спиртобензолом. Данный растворитель был выбран, учитывая его наиболее сильную растворяющую способность. Экстракция длилась месяц. В результате был получен экстракт, отвечающий количеству битумоида, оставшегося в недробленном образце. По составу он, предположительно отвечает мальтенам из заблокированных пор и кислым смолам и асфальтенам.

Результаты эксперимента

Полученный спиртобензольный экстракт был разделен гексаном на мальтены и тяжелую фракцию (кислые смолы, асфальтены). Присутствие мальтенов в этом экстракте позволяет считать, что кислая, наименее миграционная часть битумоида удерживает часть УВ. Количественный анализ полученных экстрактов доказывают факт удержания асфальтенами и кислыми смолами до 60% легкой подвижной части битумоида (рис. 2) Однако нужно учитывать, что для полного выделения битумоида необходима дополнительная экстракция хлороформом, поэтому количественный анализ полученных экстрактов дает лишь относительную характеристику объемов выделяемых фракций битумоида.

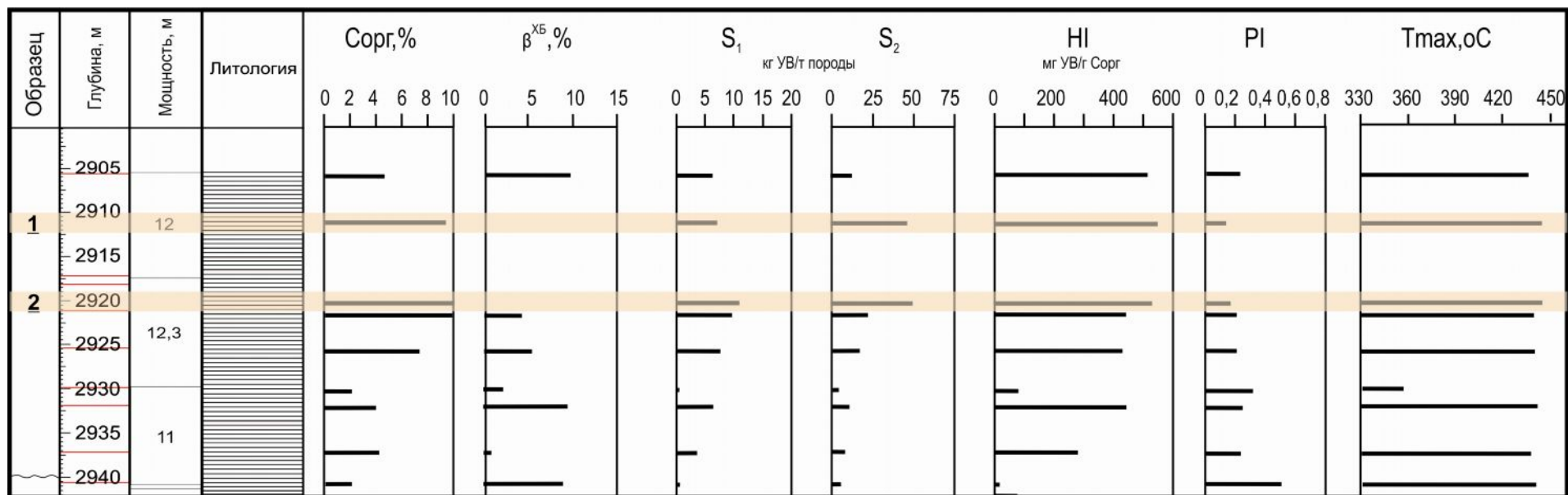


Рис. 1. Литолого-геохимический разрез баженовской свиты (Толькинский прогиб, центральная часть)

На рисунке представлены результаты пиролитического и химико-битуминологического исследований. Сорг (ТОС), % - процентное содержание органического углерода в породе; β^{XB} , % – битумоидный коэффициент; S_1 , мг УВ/г породы - свободные УВ, регистрируемые при нагреве породы до 300°C; S_2 , мг УВ/г породы - УВ-продукты пироллиза керогена и смолисто-асфальтеновых веществ, 300-650°C (остаточный потенциал НМТ), HI, мг УВ/г Сорг - водородный индекс (генетический потенциал ОВ); PI - индекс продуктивности, $S_1/(S_1+S_2)$; Tmax, °C - температура максимального выхода УВ при пироллизе керогена. Цветом выделены, описываемые в статье образцы, 1 и 2, соответственно. Они обладают повышенными на фоне остального разреза основными нефтематеринскими параметрами: Сорг, HI, S_2 .

При этом в породах баженовской свиты удерживается асфальтенами до 45% УВ от общего выхода битумоида, что в среднем на 20% меньше чем в образцах васюганской свиты. Однако, учитывая значительно более высокую обогащенность битумоидом образцов баженовской свиты (см. рис. 2), эту зависимость, на данном этапе исследований, нельзя рассматривать как статистически оправданную.

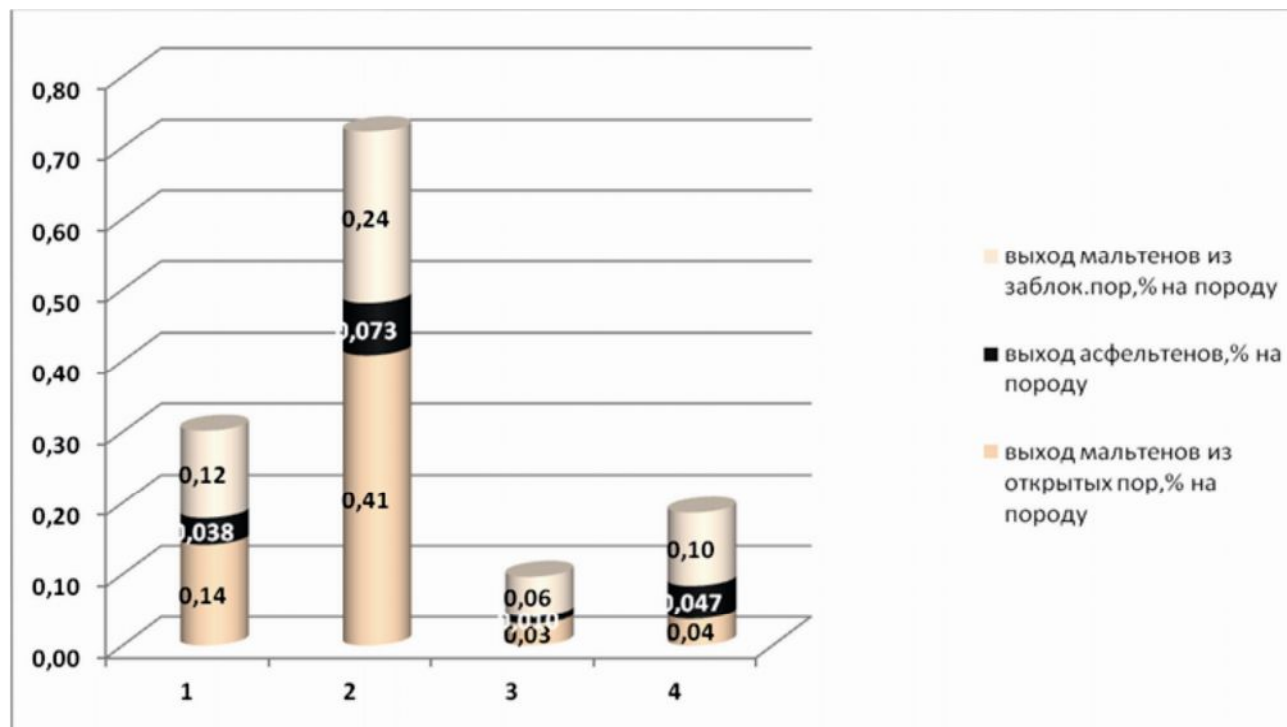


Рис. 2. Процентное распределение мальтенов из открытых пор, тяжелой части битумоида и мальтенов из заблокированных пор в расчете на вес образца

На гистограмме видно, что мальтены из открытых и заблокированных пор обладают соизмеримыми объемами.

Дополнительные исследования

Полученные экстракты мальтенов из открытых пор и заблокированных пор по двум образцам баженовской свиты (образцы 1 и 2 (баженовская свита)) были исследованы методом газовой хроматографии. Результаты анализа представлены на рис. 3.

Анализ хроматограмм показал сходство в распределении алканов и некоторых коэффициентов для УВ как в открытых, так и в заблокированных порах обоих образцов, что указывает на их генетически единый источник.

Различие в распределение алканов из открытых и из заблокированных пор заключается в увеличении коэффициента K_1 , отражающего соотношение низко- и высокомолекулярных УВ $((n-C_{13}+n-C_{15}+n-C_{17}) / (n-C_{25}+n-C_{27}+n-C_{29}))$ в открытых порах образца 2, и его уменьшение в открытых порах образца 1. В образце 2 в открытых порах $K_1 = 1,23$, в заблокированных - 0,89, в образце 1 $K_1 = 0,47$ в открытых порах и 1,48 – в заблокированных.

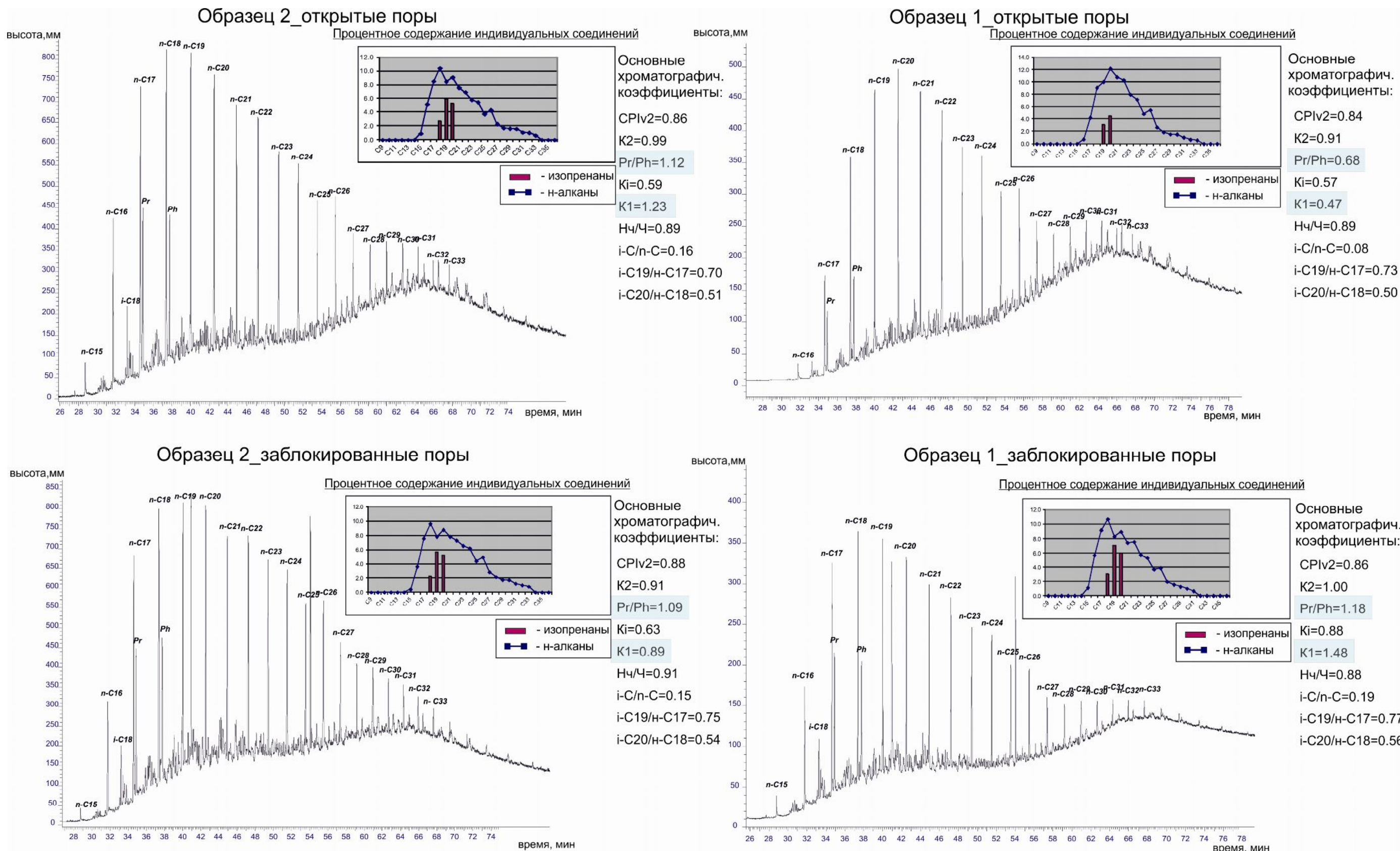


Рис. 3. Хроматограммы алкановых углеводородов баженовской свиты из открытых пор и из заблокированных пор в недробленном образце

Основные хроматографические коэффициенты: $CPIv2 = (2 * (n-C23 + n-C25 + n-C27 + n-C29 + n-C31)) / ((n-C22 + n-C24 + n-C26 + n-C28 + n-C30) + (n-C24 + n-C26 + n-C28 + n-C30 + n-C32))$; $K2 = 2 * n-C29 / (n-C28 + n-C30)$; $Ki = i-C19 / i-C20$; $Ki = (i-C19 + i-C20) / (n-C17 + n-C18)$; $K1 = (n-C13 + n-C15 + n-C17) / (n-C25 + n-C27 + n-C29)$; Hч/Ч; i-C/n-C.

Подобное изменение коэффициента K_1 может свидетельствовать о сложном многофазном процессе перераспределения битумоида в пределах НМТ. Помимо этого многостадийностью может характеризоваться и процесс генерации. Учитывая типовое разнообразие источника органического вещества (ОВ) баженовского моря, можно предположить последовательное вступление в фазу генерации различных компонентов ОВ.

На модифицированной диаграмме Кеннона-Кассоу (рис. 4) (не смотря на то, что экстракты были не полные, что не позволяет делать корректные выводы об условиях накопления вещества) видно что, мальтены из открытых пор несколько более зрелые, чем мальтены из заблокированных пор.

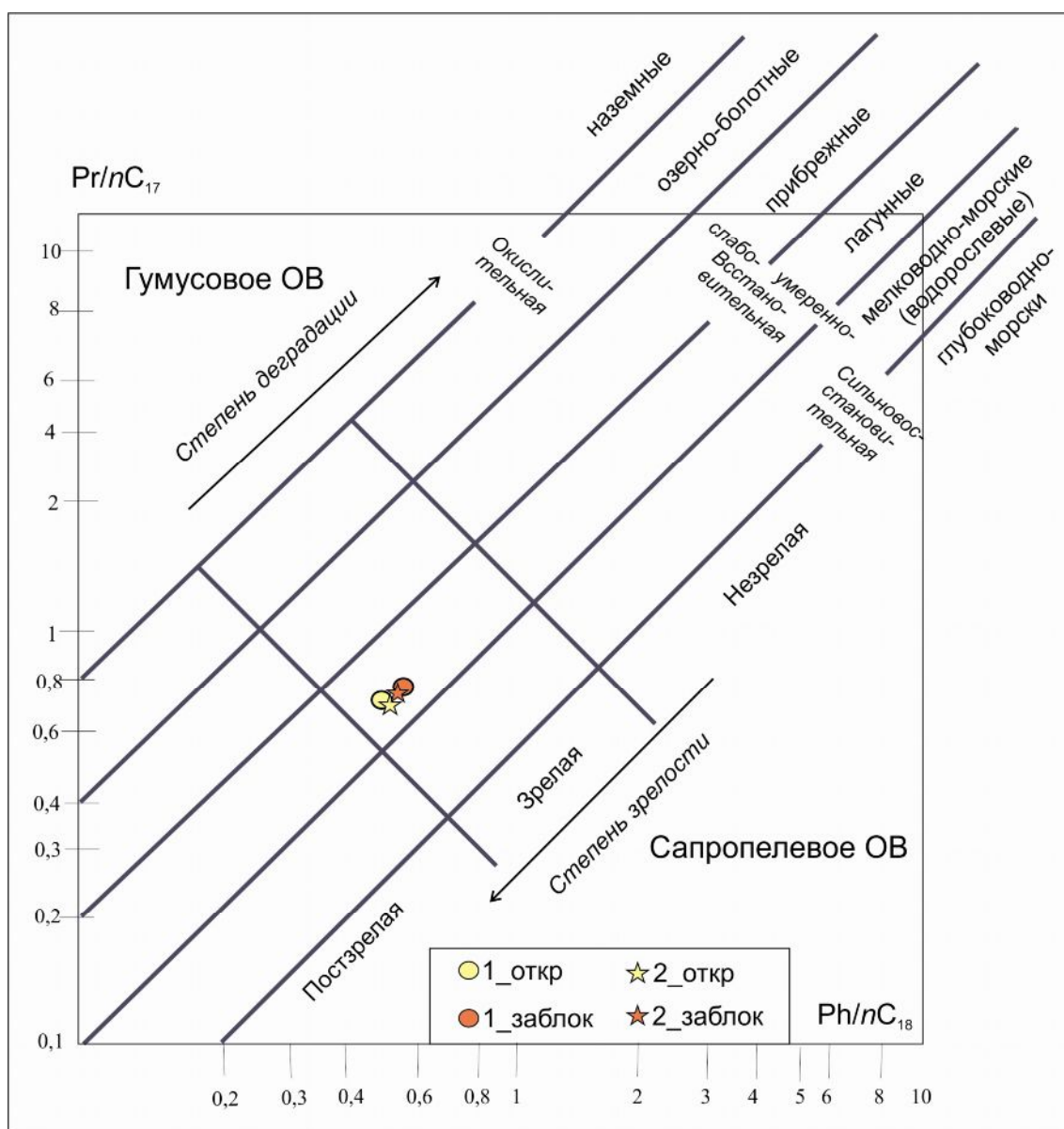


Рис. 4. Модифицированная диаграмма Кеннона-Кассоу для мальтенов баженовской свиты из открытых и из заблокированных пор

Это факт так же подтверждает многостадийность процесса генерации битумоида. Исходя из этого предположения, мальтены из открытых пор - результат первого этапа генерации, а из заблокированных - последующего, относительно более позднего этапа нефтегенерации.

Петрографические исследования

Несмотря на доказанность удерживания, наиболее окисленными смолами и асфальтенами УВ, что характер требует уточнений.

Были предположены несколько моделей этой системы.

Гетероатомные соединения могут образовывать пробку в наиболее узких местах пористой системы пород; кроме того, сами асфальтеновые агрегации могут выполнять функцию коллектора.

Исследования в проходящем свете петрографических шлифов из образцов, отобранных в пределах нескольких сантиметров от образцов 1 и 2, дали возможность визуализировать распределение органического вещества и его битуминозной фракции.

На рис. 5 представлена линза кремнистых органогенных отложений, облекаемая тонкими прослоями (от 0,001 мм) кремнисто – глинистых - битуминозных отложений. Пустотное пространство между зернами линзы заполнено битуминозным веществом, наиболее темные участки которого, вероятнее всего, представлены высокомолекулярными соединениями, а светлые, соответственно, более легкими смолами и УВ (микронефть). Их заметное неравномерное распределение обусловлено малоподвижностью ассоциаций высокомолекулярных соединений.

Более представительными при исследовании распределения ОВ в породе являются результаты исследования аншлифов в отраженном свете.

На рис. 6 отмечены системы подобных линз или микрослойков, характеризующихся высокими концентрациями битумоида. Это может быть обусловлено повышенной, относительно вмещающей толщи, концентрацией керогена. В этом случае битумоид является автохтонным, а системы сообщающихся линз могут быть путями эмиграции параавтохтонного битумоида. Мы предполагаем, что пустотное пространство линз заполнено битумоидом смешанного характера.

Важно отметить, что подобные прослои выделялись в простом отраженном свете по слабоуловимому темно-коричневому оттенку, и лишь подтверждались при исследовании аншлифов в ультрафиолетовом свете.

Яркие блики на аншлифе в дневном свете это зерна пирита, который в проходящем свете легко спутать с органическим веществом.

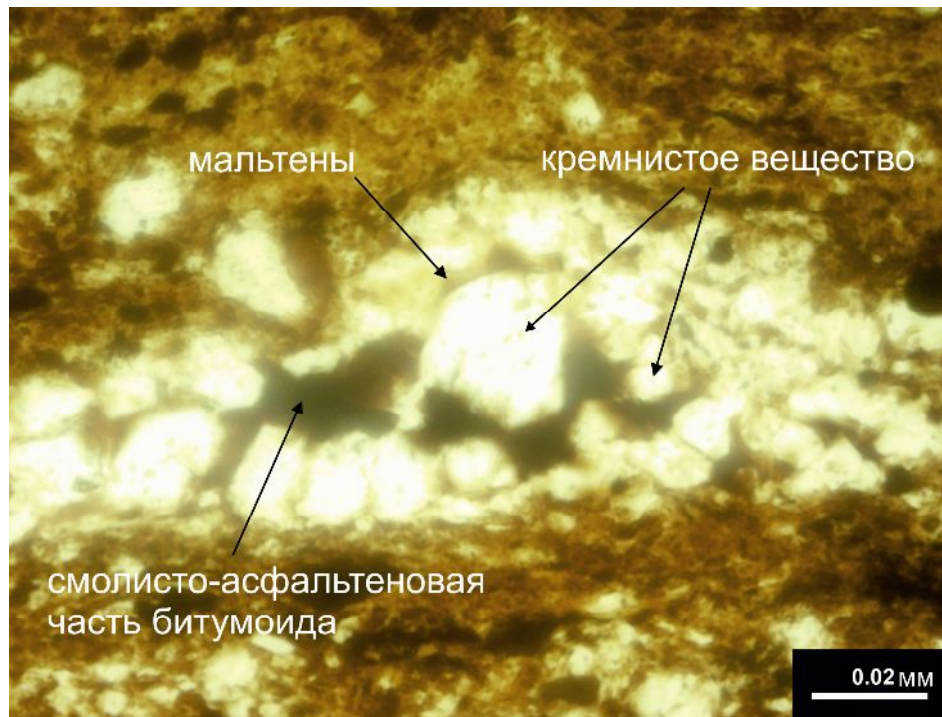


Рис. 5. Петрографический шлиф в проходящем свете образца, отобранного сантиметром выше образца 1

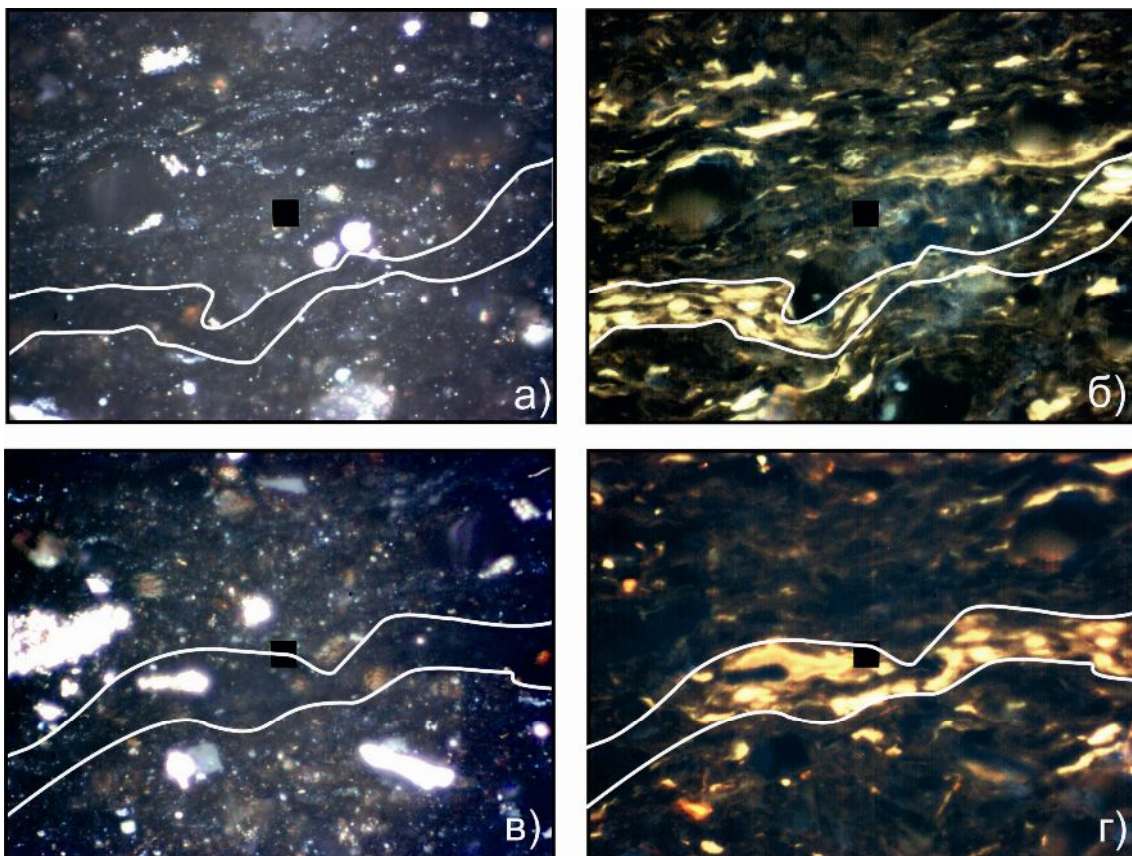


Рис. 6. Фотографии аншлифов образца баженовской свиты при 50-ти кратном увеличении
 а), в) - отраженный дневной свет; б), г) - ультрафиолетовый отраженный свет.
 На рисунке выделены микропрослои скоплений раковин радиоларий, характеризующиеся повышенным содержанием битумоида. в пределах микропрослоев отчетливо видна неоднородность распределения групп битумоида.

Результаты томографических исследований подтверждают, что система пор баженовской свиты в рассматриваемых образцах больше частью представлена системой вытянутых однонаправленных пустот, частично приуроченных к скоплениям раковин радиолярий (рис. 7).

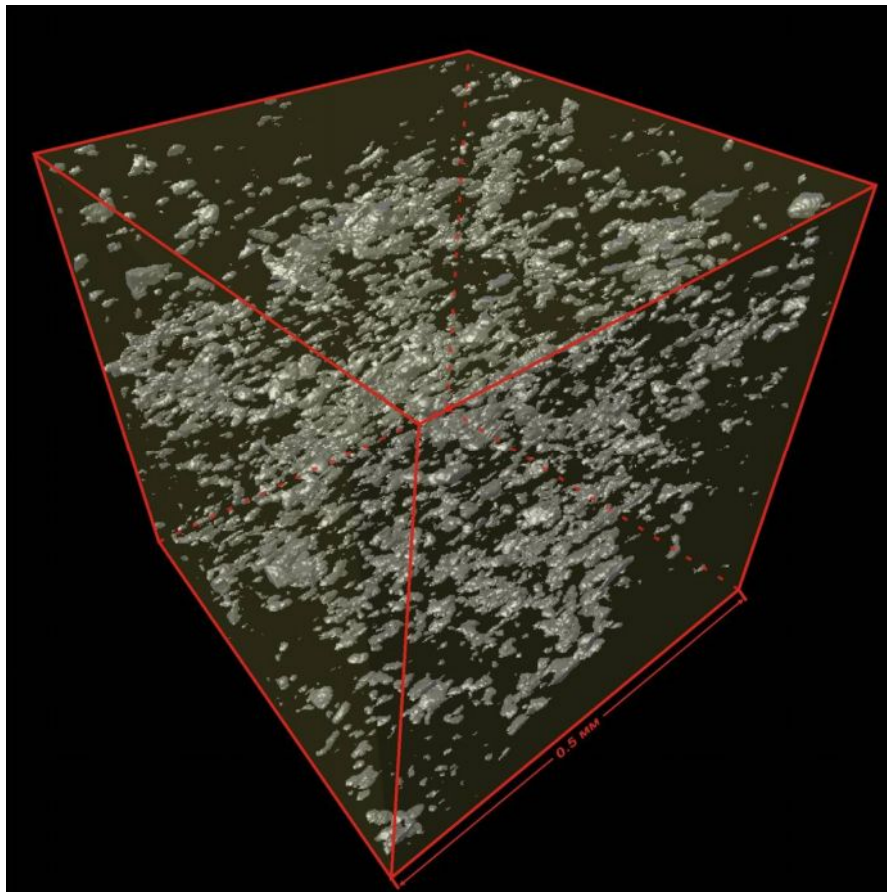


Рис. 7. Модель порового пространства баженовской свиты образца 1, построенная на основании томографических исследований

Выводы

1. В пределах отложений баженовской свиты высокомолекулярная смолисто-асфальтеновая часть битумоида обладает блокирующим характером по отношению к более подвижной мальтеновой фракции. При этом мы можем судить лишь об относительных объемах блокируемой части битумоида, так как продукты, описанной в статье экстракции, включают только спиртобензольную и гексановую фракции битумоида;

2. Находящаяся в открытых порах мальтеновая фракция битумоида вероятнее всего является результатом более раннего этапа генерации микроневфти, чем УВ из заблокированных пор отложений баженовской свиты. Этапность генерации битумоида баженовской свиты может быть обусловлена сложным типовым составом исходного органического вещества, а также литологической неоднородностью баженовской свиты.

3. Блокирующий характер смолисто-асфальтеновой фракции, в пределах баженовской свиты, наиболее заметен в пределах прослоев или систем совмещающихся линз, представленных кремнистыми органогенными отложениями, пустотное пространство между частицами которых, заполнены битумоидом. Фракции битумоида распределены здесь неравномерно, что является результатом сложного многостадийного процесса генерации, и эмиграции битумоида.

Литература

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А. Хайн В.Е. Геология и геохимия нефти и газа, Изд-во Московского университета, 2012.

Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И., Корост Д.В., Соболева Е.В., Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Хамидуллин Р.А., Шарданова Т.А. Закономерности строения Баженовского горизонта и верхов Абалакской свиты в связи с перспективами добычи нефти // Геология нефти и газа. – 2013. - № 3. – С. 48-61.

Белецкая С.Н. Первичная миграция нефти. Недра, 1990.

Захаров В.А. Условия формирования волжско-берриаской высокоуглеродистой баженовской свиты Западной Сибири по данным палеоэкологии. Эволюция биосферы и биоразнообразия. К 70-летию А.Ю. Розанова. М.: Т-во научных изданий КМК. - 2006.

Конторович В.А. Генерационный потенциал волжских отложений в юго-восточных районах Западной Сибири // Геология нефти и газа. – 2001. - № 1.

Поконова Ю.В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти // Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1978.

Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы. Химия, 1990.

Фадеева Н.П., Костенко О.В., Кирюхина Т.А., Полудеткина Е.Н. Углеводородный потенциал мезозойских отложений Колтогорского прогиба: Научная конференция Ломоносовские чтения, МГУ, апрель 2013 года. - Геология. - 2013.

Espitalie J., Madec M., Tissot B. Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Generation and Migration. Influence on Petroleum. - 1980.

Kostenko O.V.

Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia, koctehko@inbox.ru

BLOCKING NATURE OF DISTRIBUTION OF HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS OF BITUMOID IN PORE SYSTEM OF BAZHENOV FORMATION (WEST SIBERIAN BASIN)

The specific features of distribution of high-molecular compounds of bitumoid are determined on the basis of core samples studies of Bazhenov Formation (Western Siberia). Using chemical-bitumoid, pyrolytic and petrographic methods, as well as gas chromatography method the relationship of relatively more mobile maltene and resin-asphaltene bitumoid parts were studied. The multistage nature of generation and subsequent primary migration of bitumoid within Bazhenov Formation sediments is assumed.

Key words: *Bazhenov Formation, bitumoid, resins, asphaltenes, maltene, bitumoid generation, bitumoid primary migration.*

References

Balushkina N.S., Kalmykov G.A., Kiryukhina T.A., Korobova N.I., Korost D.V., Soboleva E.V., Stupakova A.V., Fadeeva N.P., Khamidullin R.A., Shardanova T.A. *Zakonomernosti stroeniya Bazhenovskogo gorizonta i verkhov Abalakskey svity v svyazi s perspektivami dobychi nefi* [Regularities of structure of Bazhenov Formation and Upper Abalak suite in connection with oil production prospects] *Geologiya nefi i gaza*, 2013, no. 3, p. 48-61.

Bazhenova O.K., Burlin Yu.K., Sokolov B.A., Khayn V.E. *Geologiya i geokhimiya nefi i gaza* [Geology and geochemistry of oil and gas]. Moscow University, 2012.

Beletskaya S.N. *Pervichnaya migratsiya nefi* [Primary oil migration]. Nedra, 1990.

Espitalie J., Madec M., Tissot B. *Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Generation and Migration. Influence on Petroleum*, 1980.

Fadeeva N.P., Kostenko O.V., Kiryukhina T.A., Poludetkina E.N. *Uglevodorodnyy potentsial mezozoyskikh otlozheniy Koltogorskogo progiba* [Hydrocarbon potential of the Mesozoic deposits of Koltogorsky trough]. Moscow State University, April 2013. *Geologiya*, 2013.

Kontorovich V.A. *Generatsionnyy potentsial volzhskikh otlozheniy v yugo-vostochnykh rayonakh Zapadnoy Sibiri* [Generation potential of the Volga sediments in the south-eastern regions of West Siberia]. *Geologiya nefi i gaza*, 2001, no. 1.

Pokonova Yu.V. *Khimiya smolisto-asfal'tenovykh veshchestv nefi* [Chemistry of resin-asphaltene substances of oil]. Leningrad technological Institute, 1978.

Syunyaev Z.I. *Neftyanye dispersnye sistemy, Khimiya* [Oil dispersion systems, Chemistry], 1990.

Zakharov V.A. *Usloviya formirovaniya volzhsko-berriaskoy vysokouglerodistoy bazhenovskoy svity Zapadnoy Sibiri po dannym paleoekologii. Evolyutsiya biosfery i bioraznoobraziya. K 70-letiyu A.Yu. Rozanova* [Conditions of formation of the Volga-Berriaskaya high carbon Bazhenov Formation in Western Siberia according to paleoecological data. The evolution of the biosphere and biodiversity. 70th anniversary of A.Yu. Rozanov]. Moscow: T-vo nauchnykh izdaniy KMK, 2006.

© Костенко О.В., 2014