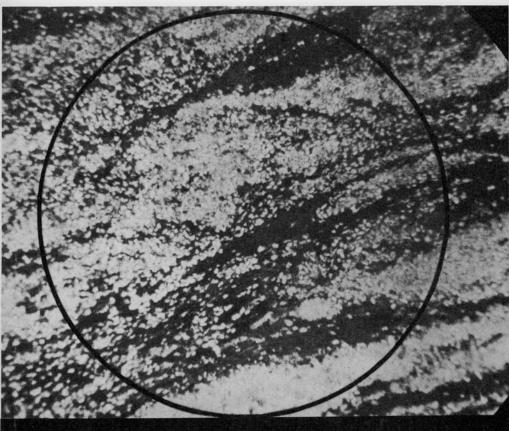
ПОРОВОЕ ПРОСТРАНСТВО И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

КОЛЛЕКТОРОВ И ПОКРЫШЕК



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

министерство нефтяной промышленности

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И РАЗРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

ПОРОВОЕ ПРОСТРАНСТВО И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО коллекторов и покрышек

Ответственный редактор

член-корреспондент АН СССР К.Р. ЧЕПИКОВ



Авторы:

Т.Т. Клубова, Ю.М. Королев, А.П. Розникова, Н.М. Касьянова, Р.А. Конышева, В.В. Костикова, И.Ф. Метлова, В.Ф. Чухрова

Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрышек. – М.: Наука, 1986.

В монографии изложены результаты комплексного (минералогического, термографического, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического) изучения структуры порового пространства коллекторов и покрышек разного состава, а также заключенного в них органического вещества. Числовые характеристики ОВ и порового пространства коллекторов и покрышек использованы для оценки фильтрационного потенциала пород различных типов и генерационного потенциала ОВ.

 Табл. 19, ил. 39, + 8 фототабл., библиогр. 38 назв.

Рецензенты: Е.А. Барс, Р.Г. Панкина

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшая теоретическая проблема современного естествознания — происхождение нефти и газа и формирование их промышленных скоплений — имеет самое непосредственное практическое значение, позволяя устанавливать закономерности их пространственного размещения, планировать разработку залежей и определять их запасы в недрах. Многоплановость проблемы требует выбора таких объектов для исследования, которые позволят получить максимальную информацию по проблеме. Это прежде всего ОВ, в результате преобразования которого образуются углеводородные скопления, и фильтрационные особенности пород, т.е. структура порового пространства, определяющие возможность миграции УВ, формирование и сохранение месторождений нефти и газа.

В монографии рассмотрены особенности формирования порового пространства коллекторов различного состава и пород-покрышек. Особое внимание уделено исследованию влияния структурно-текстурных особенностей пород и органического вещества на формирование полезной емкости коллекторов и покрышек. В результате инструментально-минералогического и физического исследования порового пространства коллекторов и покрышек, а также концентрированных и рассеянных форм ОВ получены числовые характеристики порового пространства пород и рентгеновские и термоаналитические показатели степени измененности органического вещества.

Особое внимание уделено изучению природы емкости в нетрадиционных коллекторах, таких, как глинистые коллекторы баженовской свиты и глинисто-карбонатные коллекторы доманикового горизонта верхнего девона. Показано, что основу их емкости составляют зоны сочленения текстур различных типов (так называемые ослабленные зоны), и разработаны приемы определения их протяженности.

Для терригенных и карбонатных коллекторов исследованы различные методы определения параметров порового пространства коллекторов, показаны их преимущества и недостатки при изучении емкости коллекторов разного минерального состава и с различной формой выделения цементирующих минералов.

Приведенные в монографии материалы полностью оригинальны, большинство выполненных методических работ опробовано на коллекторах, вмещающих промышленные залежи нефти и газа, а также на породах-покрышках, экранирующих нефтегазовые залежи.

Исследованные породы и ОВ изучены при помощи комплекса современных методов, включающих минералогический, рентгеновский, электронографический, термографический и электронно-микроскопический

(эмиссионный и растровый) методы. Анализы выполнены авторами монографии.

Роль ОВ в формировании емкостных и фильтрационных свойств коллекторов и покрышек оценена по данным экспериментов по преобразованию ОВ при контакте с глинистыми и карбонатными минералами. В экспериментах использованы ОВ различной природы: олеиновая кислота, антарктический зоопланктон, синезеленые водоросли, холестерин, бурый уголь низкой стадии метаморфизма. Из полученных результатов сделан важный вывод о значении гидрофобизации поверхности глинистых минералов в формировании глинистых коллекторов, а также о связи сорбционных и фильтрационных свойств осадочных пород.

Формирование изолирующих и коллекторских свойств глинистых пород обусловлены одними и теми же факторами, но действие их противоположное. Свойства глинистых пород, такие как гидрофобизация поверхности частиц и текстурная неоднородность, благоприятные для глинистых коллекторов, для пород-покрышек являются отрицательными.

Глава 1

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При всем разнообразии промышленных коллекторов нефти, а также экранирующих их пород-покрышек все они обладают рядом общих признаков, определяющих формирование порового пространства этих пород, а значит и их фильтрационных параметров. К ним относятся: структурнотекстурные особенности пород, состав и форма выделения цементирующих, в первую очередь глинистых, минералов и органического вещества.

МЕТОДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПОРОД

Основным методом исследования всех этих характеристик коллекторов и покрышек является минералогический (изучение штуфов пород под бинокуляром, шлифов и иммерсионных препаратов под поляризационным микроскопом, суспензий в эмиссионном и ненарушенных сколов пород в растровом электронных микроскопах).

Изучение структуры порового пространства пород под поляризационным микроскопом

Основными структурными признаками минералов являются размер, отсортированность и форма их поверхности. Характер взаимного расположения компонентов пород и их пространственная ориентация определяют текстурные особенности пород. По масштабу проявления текстурных особенностей мы, вслед за М.С. Швецовым и Е.М. Сергеевым, выделяем макро-, мезо- и микротекстуры. В формировании структуры порового пространства коллекторов и покрышек основную роль играют мезо- и микротекстуры. Необходимо подчеркнуть, что поровое пространство пород является элементом текстуры и изменяется одновременно с изменением их текстурного облика.

Структурные особенности пород несут информацию о минеральном составе и условиях выветривания материнских отложений на водосборе, а также о физико-химических условиях бассейна седиментации. Гранулометрический состав пород определяет размер, отсортированность — форму порового пространства, а характер поверхности — сорбщионную емкость, величина которой оказывает существенное влияние на фильтрационные свойства коллекторов и покрышек.

Основа текстур, а следовательно и поровой системы коллекторов и покрышек, закладывается в седиментогенезе (первичные текстуры и поры) и наследуется диагенезом и катагенезом. Постседиментационная исто-

рия существования пород накладывает отпечаток на седиментационные текстуры и поры, хотя в основных чертах они сохраняют свой облик и при постседиментационных преобразованиях.

Влиянию текстурных особенностей пород на их фильтрационные характеристики до недавнего времени не придавалось значения. Однако выполненное нами детальное изучение текстур терригенных, карбонатных и глинистых коллекторов, а также глинистых, карбонатных и гидрохимических пород-покрышек свидетельствует о значительном влиянии текстурного облика пород на фильтрацию нефти и газа.

Все осадочные породы характеризуются наличием одной из двух основных текстур: массивной или слоистой. Слоистость является одним из важнейших диагностических признаков большинства осадочных пород. Незакономерность и прерывистость процессов осадконакопления обусловливает сложное строение осадочных толщ, состоящих из слойков разного состава, гранулометрии, цвета. Облик слоистых текстур тесно связан с гранулометрическим и вещественным составом пород.

Поликомпонентность осадочных пород приводит к формированию текстурной неоднородности. На границах текстур разных типов создаются ослабленные зоны, которые в терригенных и карбонатных породах служат дополнительными, а в глинистых — практически единственными путями миграции УВ. В создании текстурной неоднородности пород существенная роль принадлежит ОВ, относимому, по классификации Т.Т. Клубовой, ко второму и третьему типам, о чем подробнее будет сказано ниже. Изменение объема и формы порового пространства пород и образование текстурной неоднородности происходит также под влиянием минералов, цементирующих поровое пространство коллекторов или образующих стяжения в породах-покрышках.

Объем и форма порового пространства существенно изменяются под влиянием цементации различными минералами как аллотигенного, так и аутигенного генезиса. К первым относятся, в первую очередь, глинистые минералы.

Постседиментационная цементация порового пространства аутигенными минералами отличается большим разнообразием вследствие различий в физико-химической обстановке в осадках и породах, которые находят отражение в составе, количестве и формах выделения аутигенных минералов. Изменения физико-химических обстановок во времени определяют последовательность выделения минеральных новообразований.

При цементации глинистыми минералами порового пространства терригенных и карбонатных коллекторов их отрицательное влияние на емкостные и фильтрационные свойства определяются не только количеством, что существенно, но и, что очень важно, характером распределения в породе, минеральным составом, изменением в диагенезе и катагенезе и аутигенным глинообразованием. Существенны также пластические деформации глинистого вещества.

Для пород-коллекторов с массивными текстурами конфигурация пор и их размеры зависят только от минерального состава, фотмы поверхности и размера породообразующих компонентов. В строении порового пространства коллекторов со слоистыми текстурами разных типов к указанным выше факторам добавляется влияние текстурного облика пород,

который, с одной стороны, усложняет форму поровых каналов, а, с другой, — создает дополнительные пути для движения жидкостей в местах сочленения различно текстурированных зон. Влияние контактов разных по текстуре участков (ослабленных зон) на фильтрационные свойства пород будут рассмотрены применительно к каждому типу коллекторов и покрышек. Так как не все поры могут участвовать в движении жидкости по пласту, введено понятие эффективной пористости.

Микроскопический метод определения эффективной пористости пород в 1938 г. разработали П.П. Авдусин и М.А. Цветкова. По их методу, исследуемый образец, взятый без нарушения структуры, освобождается от содержащихся в нем УВ и под давлением пропитывается окращенной оптически изотропной жидкостью — бакелитовой смолой, которая ведет себя нейтрально по отношению к минеральному составу породы. После полимеризации бакелита из породы готовится шлиф, который затем обсчитывается на интеграционном столике Шенда. Отношение площади сечения пор, заполненных бакелитом, ко всей площади образца соответствует эффективной пористости. В этом же шлифе определялась степень извилистости поровых каналов, которую П.П. Авдусин назвал "гидравлической характеристикой" порового пространства. В действительности же "гидравлическая характеристика" является показателем тех изменений, которые вносит в строение порового пространства текстурирование пород. Это ясно из самого способа вычисления "гидравлической характеристики" (Ф), который состоит в том, что в наиболее типичном участке шлифа очерчивают круг произвольного радиуса и зарисовывают поровое пространство при помощи рисовального аппарата Аббе. На этой площади интеграционным способом подсчитывают величину эффективной пористости и курвипротяженность периметра метром вычисляют суммарную пространства Σl . Величина Ф равна отношению периметра поровых каналов на площади в 1 см 2 (Σl) к периметру эквивалентного по пористости идеального цилиндрического порового каэффективной нала (L) или к обратной ему величине. Она высчитывается по формуле $\Phi = L/\Sigma lK = 0.2\pi^{3/2} R^2 \sqrt{\Pi_3}/\Sigma lK$, где K — увеличение микроскопа, R — рапиус зарисовки структуры порового пространства породы.

Таким образов, параметр Φ определяет морфологию порового пространства, сформировавшуюся в результате седиментационных и постседиментационных преобразований пород-коллекторов при тектонических напряжениях, характерных для соответствующих участков земной коры. Величина Π_3 показывает, какое количество флюида при данной вязкости может перемещаться по пласту. Эти очень важные литолого-физические характеристики пласта необходимо дополнять в каждом исследуемом месторождении данными о физико-химических свойствах флюидов, таких, как вязкость, полярность, а также о наличии АВПД и др.

Микроскопический метод изучения порового пространства пород позволяет наблюдать все особенности его строения, степень заполнения поровых каналов цементирующими минералами, а также влияние постседиментационных процессов на соотношение породообразующих и цементирующих минералов.

Однако, кроме несомненных достоинств, микроскопический метод

имеет и ряд недостатков, среди которых наиболее существенным является длительность процесса определения параметров. Поэтому уже многие годы исследователи ищут пути соединения достоинств микроскопического метода с быстрым действием электронных вычислительных устройств, позволяющих быстро определять характеристики структуры порового пространства коллекторов.

Изучение структуры порового пространства пород на электронно-вычислительном устройстве Квантимет-720

Впервые метод количественного подсчета применил в 1847 г. М. Делесс для определения минерального состава пород. Метод заключается в планиметрическом измерении площадей, занятых тем или иным минералом. Планиметрический метод особенно эффективен при малом содержании анализируемой фазы. Но его недостаток состоит в невозможности автоматизации процесса.

Для минералогического анализа горных пород под микроскопом в 1898 г. А. Розиваль предложил новый линейный метод измерения площадей. Метод основан на принципе Кавальери-Акера, в котором измерение объемов тел заменяется измерением длин отрезков. Сущность линейного метода заключается в том, что микроструктура пород в микроскопе или на фотоснимке пересекается прямой линией или рядом линий. Просуммировав длины отрезков этих линий, отсекаемых контурами компонента и разделив эту сумму на общую длину секущих линий, получают величину, равную долям площади шлифа или объема породы, занятых этой фазой. Преимущество линейного метода перед планиметрическим заключается в большей простоте и точности измерения длин отрезков по сравнению с измерением площадей и в возможности автоматизации процесса суммирования длин отрезков, приходящихся на каждую из фаз анализируемой структуры. Значение этого метода особенно возросло в последнее время в связи с появлением приборов для автоматического микроанализа структур, использующих принцип сканирования.

Дальнейшие работы в области стереометрии привели к появлению точечного метода измерения структуры пород, который был разработан А.А. Глаголевым в 1931 г. Этот метод основан на выводах из теории вероятности и заключается в том, что при условии равномерного распределения точек по всему шлифу их количество, приходящееся на какойлибо компонент породы, прямо пропорционально площади, занимаемой этим компонентом.

Преимущество данного метода заключается в быстроте и простоте применения, а также в более высокой точности по сравнению с линейным методом. Точечный метод А.А. Глаголева получил широкое распространение в практике петрографического анализа и в металлографии.

В 1945 г. С.А. Салтыков разработал универсальный метод случайных секущих для определения величины удельной поверхности структурных составляющих. Этот способ является одним из наименее трудоемких среди других методов стереометрии и заключается в подсчете перессчений контуров структуры секущей линией.

А.Г. Спектор для расчета количества и распределения шаровидных микрочастиц предложил использовать не диаметры сечений, а их хорды, полученные при пересечении случайной прямой сечений микрочастиц в шлифе. Важное преимущество метода хорд заключается в возможности использования его при автоматическом микроанализе структуры при помощи телевизионной техники.

Комбинация линейного и точечного методов позволяет широко применять автоматику с использованием принципа как механического, так и электронного сканирования структур. В последнее время появилось много приборов, предназначенных для количественного анализа структур. Одним из наиболее совершенных и точных является электронно-вычислительное устройство, анализирующее изображение, - Квантимет-720. Этот прибор сконструирован фирмой Metals research (Англия) для решения металлографических задач, а также применяется в медицине, порошковой металлургии, биологии, минералогии и для решения некоторых петрографических задач (гранулометрический анализ). В лаборатории физических методов исследования впервые Квантимет-720 использован для изучения структуры порового пространства коллекторов нефти и газа. Так как для этих целей прибор ранее не использовался, мы столкнулись с рядом методических трудностей, связанных как с подготовкой образцов для анализа, так и выбором оптимального режима работы прибора при исследовании геологических объектов.

Действие прибора основано на сканировании изображения, получаемого с помощью микроскопа, имеющего отраженный и проходящий свет, или эпидиаскопа, на котором можно исследовать фотографии, негативы, рисунки и полированные штуфы. Сканирование плоскости изображения осуществляется стандартными телевизионными методами. При помощи катодно-лучевой трубки (видикона или плюмбикона) изображение раскладывается на большое количество элементов, которые группируются в 720 растровых линий и преобразуются в серию электрических сигналов, амплитуда которых пропорциональна яркости объекта. Далее электросигнал поступает в блок дискриминатора (детектора), где сигналы, соответствующие исследуемому объекту, выделяются из общей информации. Детектор имеет три регулятора порога, позволяющие одновременно измерять четыре компонента, которые отличаются друг от друга цветом (контрастом) или отражательной способностью.

Детектированный сигнал состоит из серии прямоугольных импульсов, высота которых постоянна, а длина соответствует длинам хорд, отсекаемых контурами детектированных частиц.

Параплельно изображение от микроскопа или эпидиаскопа проектируется на экран монитора, который позволяет наблюдать, что измеряется, на каких частицах и как точно. Этому способствует конструкция прибора, позволяющая одновременно проектировать на экран натуральное и детектированное изображение, и накладывать на него различные счетные функции.

Детектированный сигнал от выбранных частиц направляется в блок стандартного компьютера, где производятся различные операции для получения следующих параметров: суммарной площади компонентов, количества пересечений растровых линий с границами компонента, количества частиц, распределения по размерам частиц и хорд.

Суммарная площадь частиц (A) получается при суммировании импульсов хорд. Она прямо пропорциональна времени, затраченному сканнером на пересечение частицы. Суммарная проекция (I) измеряется суммой пересечений между растрами и границами детектированных частиц. Это число пропорционально общей протяженности частиц в направлении, перпендикулярном растровым линиям. Общая протяженность границ компонента характеризует его периметр (P).

Регулятор размерности дает возможность подсчитать пересечения, образованные хордами короче (или длиннее) заданного размера. Кроме того, можно подсчитать количество частиц, имеющих максимальный поперечник больше или меньше заданного. В результате получается распределение по размерам хорд или частиц. Кривая распределения может быть рассмотрена математически для получения специфической информации.

Измерения и подсчеты площади, проекции, периметра, количества частиц, а также выявление распределения по размерам являются базисной информацией, выдаваемой непосредственно прибором. Выражается она в условных точках, на которые разбито все поле изображения. Таких точек 650000, а в стандартной рамке — 500000. Результаты от единичного сканирования выводятся на экран. Одновременно их можно передавать на цифропечать и перфоленту телетайпа, а также они могут накапливаться по большому количеству полей во внешнем сумматоре.

На основе базисных параметров в результате их математической обработки можно получить ряд производных параметров: среднюю хорду, удельную поверхность, удельный периметр, фактор формы, коэффициент ориентировки и др. [Салтыков, 1970].

Скорость системы очень велика, но она ограничивается регистратором результатов, количеством выполняемых программ, количеством исследуемых полей и увеличением. Например, для выполнения измерений площади отобранных четырех компонентов и их проекций по 100 полям с выводом результатов на телетайп требуется 20-25 мин¹.

Операция по выявлению распределения по размерам более трудоемка и скорость ее зависит не только от перечисленных факторов, но и от количества выбранных размерных градаций.

Квантимет-720 может работать в ручном, полуавтоматическом и полностью автоматическом режимах. Естественно, что скорость анализа при работе в ручном режиме во много раз ниже, чем при автоматическом режиме, но для того, чтобы можно было использовать автоматику, необходимо иметь препараты (шлифы) со строго горизонтальными ровными поверхностями, так как при автоматическом перемещении образца по осям x и y в случае негоризонтальной поверхности будет нарушаться фокусировка, а следовательно и детектирование отдельных компонентов.

Квантимет-720 все измерения выполняет в цифровой форме. Существует только одна калибровочная постоянная для любого параметра — это размер условной точки (p.p.). Так как эта точка одинакова по высоте и по ширине, ее можно рассматривать как единицу линейного и площад-

¹ Имеется в виду скорость самого автоматического подсчега, но сюда не входит время, необходимое на подготовку образца, выбор режима, детектирование и пересчет результатов.

ного измерения. При помощи Квантимета-720 получаем следующие базисные параметры.

Площадь детектированных частиц (компонентов). Выражается в процентах путем деления значения площади компонента в p.p., выданного прибором, на всю площадь измерения:

$$A = A/A_L \cdot 100\%$$

где A- площадь компонента в $p.p., A_L-$ площадь рамки в p.p.

Можно также получить абсолютную величину площади частиц путем умножения значения площади компонента в p.p. на калибровочную постоянную (в мм²): $A = A \cdot M^2$, где M_{\odot} – калибровочная постоянная (в мм).

Пересечения линиями растра границ компонента. Также выражаются в р.р. и представляют собой общую вертикальную протяженность всех детектированных частиц. Эта величина используется в сочетании с другими параметрами для получения значений средней хорды, среднего диаметра, среднего линейного пересечения и др.

Периметр компонента — протяженность границ компонента в условных точках (p,p).

Пересечения, измеренные с применением критерия размера. С введением этого критерия можно подсчитать количество пересечений, приходящихся на хорды выбранного размера, и построить кривые распределения хорд по размерам, анализируя которые можно получить специфическую информацию о структуре.

Выявление распределения по размерам хорд более громоздко, чем по размерам максимального диаметра зерен, но зато первое меньше подвержено ошибкам, связанным с аггломерацией частиц, а следовательно и с качеством приготовления образцов. Имея вышеперечисленную базисную информацию, можно вычислить производные параметры.

Усредненная хорда. Отношение между общей площадью компонента породы A и общим пересечением I: $H = (A/I) \cdot M$.

Удельный периметр. Суммарная протяженность, границ компонента (в мм), отнесенная к единице исследованной площади препарата $P_{y\pi} = PM/A_L M^2 = P/A_L M$, где P — суммарная длина периметра, A_L — исследованная площадь в условных точках, M — цена одной точки (в мм).

Длина случайно ориентированного волокна. Так как волокна имеют очень большое отношение длины к ширине, то периметр почти равен удвоенной длине, и поэтому длина волокна равна $l = P_{\rm vcp} \cdot M/2$.

Ширина волокна. Общая площадь волокон, деленная на общую длину, даст усредненную ширину, т.е. A/l, но так как $l=P_{\rm ycp}-M/2$, то усредненная ширина волокна

$$A/l = 2AM^2/P_{\rm vcp}M = 2AM/P_{\rm vcp}.$$

Коэффициент ориентировки. Этот параметр определяется для анизотропных структур и выражается отношением общего числа пересечений в двух ортогональных направлениях:

$$K = I_H/I_V$$
.

Двумерный фактор формы по С.А. Салтыкову [1970]. Этот параметр по существу то же самое, что "гидравлическая характеристика" по П.А. Ав-

| _ | Фактор формы (F) | | |
|---------------|------------------|---------------|--|
| Фигура | Теоретический | По Квантимету | |
| Круг | 1,000 | 0,996 | |
| Треугольник | 0,777 | 0,777 | |
| Квадрат | 0,886 | 0,880 | |
| Шестиугольник | 0,953 | 0,961 | |

Таблица 2

Сравнение величин абсолютной удельной поверхности

| G | Среднее число (мм ⁻¹) | пересечений | Абсолютная удельная поверх- ность (мм ⁻¹) | | |
|--|--------------------------------------|--------------------|--|--------------------|--|
| Структура | По С.А. Сал- тыкову | По Квантиме- ту | По С.А. Сал- тыкову | По Квантиме- ту | |
| Полиэдрическая | 11,6 | 12,0 | 23,2 | 24,0 | |
| Серого чугуна с графи- товыми включениями | 20,0 | 18,0 | 40,0 | 36,0 | |

дусину, и отражает морфологические особенности порового пространства. Он определяется по формуле: $F=1,128\cdot\sqrt{h/I\Delta}$, где h — средняя длина хорды, I — количество полученных хорд, Δ — расстояние между линиями сканирования и линейная длина условной точки (M). Но так как $\Delta=M$, а h=AM/I, то $F=1,128\sqrt{AM/I^2M}=1,128\sqrt{A/I}$, где площадь компонента A и количество пересечений I рассчитываются на 1 мм 2 исследованной площади препарата.

По этой формуле на Квантимете были подсчитаны факторы формы правильных геометрических фигур и сопоставлены с расчетными данными (табл. 1).

Сходимость данных высокая, а расхождение могли возникнуть за счет дефектов подготовки фигур, которые усугубились увеличением.

Абсолютная удельная поверхность. S=2m, где m — количество пересечений на единицу секущей линии (в мм). Так как прибор подсчитывает пересечения растровых линий только с правой границей компонента, т.е. количество отсекаемых хорд, то величина m будет равняться удвоенному количеству пересечений и тогда абсолютная удельная поверхность выразится следующей формулой: $S=2\left(2I/A_LM\right)=4I/A_LM$, где I — количество пересечений, A_L — длина секущей в p.p., M — величина одной p.p. (в мм). Проанализировав на Квантимете рисунки структур из монографии С.А. Салтыкова [1970], мы получили следующие результаты (табл. 2).

Из приведенных данных следует, что определения абсолютной удельной поверхноски с помощью Квантимета также дают хорошие результаты.

Основным условием анализа структуры порового пространства на Квантимете-720 является отличие пор от других компонентов породы для того, чтобы прибор мог их уловить и выделить. С этой целью мы провели сравнение некоторых методов выделения порового пространства, используемых в нефтяных лабораториях, для установления возможности их применения при изучении структуры пор на Квантимете-720.

Опробованные методы можно разделить на четыре группы: I — насыщение порового пространства окращенными веществами; II — металлизация образцов; III — обработка рисунков и фотографий со шлифов; IV — оптические методы.

I. Одним из наиболее распространенных в нефтяной геологии методов насыщения порового пространства является метод П.П. Авдусина и М.А. Цветковой, описанный выше.

Другой способ насыщения порового пространства разработан Н.Г. Куликовой в 1966 г. Образцы пород насыщают предварительно вакуумированной смесью, состоящей из 100 см^3 метилметакрилата (температура кипения 100° С, плотность 0.934 г/см^3), 0.8-1.2 г перекиси бензоила, $15-25 \text{ см}^3$ винилацетата, окращенной 0.4-0.5 г судана III. Эта смесь обладает небольшой вязкостью (0.7 сП) и проникает в мелкие поры, окращивая их в желтый цвет.

Во ВНИГНИ применяется методика пропитки пород резорцино-формальдегидовой смолой (ФР-12), разработанная под руководством В.И. Горояна (1971 г.). В качестве красителя используют родамин. Эта методика включает три варианта: поверхностная пропитка, насыщение в вакууме, донасыщение пропитанной в вакууме породы под давлением. Первый вариант насыщения применяется для пород с высокой проницаемостью, второй наиболее часто используется для терригенных пород и органогенных известняков с малым количеством цемента, а третий позволяет насыщать малопроницаемые породы с большим количеством глинистого или карбонатного цемента.

Нами опробован способ насыщения образцов мономером ФА, имеющим черно-бурую окраску и плотность 1,09 г/см³. Перед насыщением в мономер добавляется растертый отвердитель БСК и все тщательно перемешивается. Затем этой смесью заливается предварительно высущенный образец и помещается в вакуумную камеру на 20—30 мин, после чего он высущивается в течение 2 сут при комнатной температуре. Досущивание проводилось в сущильном шкафу при температуре +50°С до полного затвердевания. Если мономер вместе с образцом легко отделяется от стенок тигля, значит он окончательно полимеризовался. Из насыщенных таким образом пород обычным способом изготовлялись шлифы.

Сотрудники МИНХиГП Р.А. Бочко и В.А. Кузьмин [1982] предложили контрастировать поровое пространство при исследовании пород в электронном микроскопе катодолюминофором. Породу насыщают мономером пластических масс с добавкой контрастного к электронному зонду вещества с последующей полимеризацией и приготовлением аншлифа. В качестве мономера используется метилметакрилат с растворенным в нем органическим катодолюминофором. Полученные аншлифы исследуются на электронном микроскопе в режиме катодолюминесценции с последующей обработкой структурным анализатором. Изображение отличается большой контрастностью, где поры светлые, а минеральная часть темная без полутонов.

II. Для обсчета микроструктуры при помощи автоматического анализатора В.И. Тюрин предложил способ металлизации поверхности породы (1973, 1974 гг.), при котором из образца вырезают пластину толщиной 3—5 мм, полируют одну сторону и на нее напыляют тонкий слой алюминия. Затем пластинку напыленной стороной приклеивают к стеклу и готовят из нее шлиф обычным способом. В результате на стекле остается слой напыленного металла, покрывающего минеральный скелет образца, а пленка, покрывавшая стенки пор, сошлифовывается, и на ее месте образуется дырка. Благодаря наличию тонкой металлической пленки минералы породы независимо от состава становятся непроницаемы для светового луча, а поровое пространство остается прозрачным. Изображение получается двухфазным высококонтрастным.

Но преимущества метода практически полностью нивелируются трудоемкостью изготовления образцов и отсутствием критериев для определения толщины шлифа, что сказывается на количестве пор: чем толще шлиф, тем меньше пор и больше черных участков.

III. Наличие в системе Квантимета-720 эпидиаскопа позволяет обрабатывать рисунки, снимки, негативы. В институте Гидротюменнефтегаз были выполнены рисунки со шлифов Советской, Мегионской и Самотлорской площадей, на которых поровое пространство обозначено тушью, а минеральная часть не фиксировалась. С каждого шлифа сделано несколько рисунков, на которых определялись пористость, средний размер хорд пор, удельная поверхность, фактор формы и распределение хорд пор по размерам.

Однако изготовление рисунков — очень кропотливая и трудоемкая работа. Более простой способ подготовки объектов для анализа структуры был предложен во ВНИГРИ в 1972 г. Поле зрения шлифа фотографируют через поляризационный микроскоп при скрещенных николях. Николи жестко скреплены между собой, благодаря чему систему можно вращать вручную вокруг оптической оси на угол, кратный 90°, что обеспечивает засветку пленки в тех местах, где расположены анизотропные минералы, а изотропное поровое пространство остается не засвеченным.

По выполненным этим способом фотографиям были определены пористость, средний размер хорд пор, удельная поверхность и распределение хорд пор по размерам.

IV. Этот метод был усовершенствован в 1976 г. путем замены механической круговой поляризации света оптической. Для этого на пути светового луча после поляризатора и перед анализатором помещены две четвертьволновые пластинки, расположенные под углом 90° друг к другу и под углом 45° к системе скрещенных николей. Совместно с сотрудниками ВНИГРИ мы разработали и выполнили насадки на конденсорную линзу и объективы Квантимета-720, в которые вставляются четвертьволновые пластинки. Эффект в данном случае тот же, как и при механическом способе, но этот метод позволяет анализировать непосредственно шлифы с использованием автоматического столика микроскопа.

Преимущества этого метода заключаются в том, что шлифы можно обрабатывать на Квантимете-720 без какой-либо предварительной подготовки. Но он имеет и существенные недостатки. Прежде всего невозможно исключить из подсчета сечения зерен, перпендикулярные оптической

оси или близкие к ним, которые имеют темную окраску и фиксируются прибором вместе с изотропными порами. Кроме того, тонкодисперсный глинистый материал и обломки измененных эффузивных пород тоже имеют черную окраску и не отделяются прибором от изотропных зон. И, наконец, присутствие рудных минералов и органического вещества может исказить результаты анализа из-за увеличения количества черных участков.

Для сравнения результатов, получаемых описанными методами, были отобраны три образца пород различного состава — известняк, мономинеральный кварцевый песчаник и олигомиктовый песчаник. Эти породы, подготовленные указанными способами, исследовались на Квантимете-720.

Известняк белый, тонкозернистый (размеры кристаллов 0,025—0,035 мм), частично доломитизированный, без существенных включений и примесей, с однородной текстурой. Открытая пористость 8—9%.

При насыщении известняка мономерами установлено, что бакелит плохо проникает в тонкие поры и заполняет их только по краям образца, Метилметакрилат имеет меньшую вязкость по сравнению с бакелитом и, следовательно, лучше пропитывает породу, но окраска его слишком бледная, чтобы обеспечить достаточный контраст. Насыщение известняка мономером с добавкой люминофора дает хороший эффект при анализе образца в катодолюминесцентном режиме на растровом электронном микроскопе. Автор этой методики В.А. Кузьмин (МИНХиГП) выполнил для нас фотографии, которые в дальнейшем мы анализировали на Квантимете-720. Все данные сведены в табл. 3, из которой видно, что наибольшая пористость получена при обсчете фотографии с растрового электронного микроскопа, а наименьшая – при круговой поляризации света. Первое может быть объяснено случайным выбором более пористого участка для съемки, а второе - тем, что поры малого размера при шлифовке оказались забитыми раздробленным кальцитом. Величина открытой пористости, определенная по шлифу, насыщенному окрашенным бакелитом, равна 10,4%, что несколько завышено за счет адсорбции красителя тонкозернистым кальцитом. Насыщение известняка мономером ФА не дало никаких результатов из-за высокой его вязкости и неспособности проникать в мелкие поры. Метод металлизации поверхнос и для таких тонкозернистых пород не пригоден, так как толщина шл фа значительно превышает размеры пор.

Кумулятивные кривые распределения хорд по размерам показывают, что при обсчете порового пространства с применением метода круговой поляризации света преобладающими являются хорды размером до 2,15 мкм, а максимальными — 150 мкм (рис. 1), в то время как кривые, построенные по данным обсчета шлифа, насыщенного бакелитом, и фотографий известняка, насыщенного мономером с люминофором, сильно сдвинуты вправо в сторону больших размеров.

Песчаник олигомиктовый, разнозернистый, плохо сортированный, состоящий из обломков кварца (60%), полевых шпатов (30—35%) и примеси глинистого материала. В небольших количествах встречаются обломки измененных эффузивных и кремнистых пород. В качестве акцессорных минералов присутствуют циркон, турмалин, рудные минералы, апатит. Размеры зерен от 0,065 до 0,32 мкм. Открытая пористость составляет 18,9%.

Таблица 3

Данные обработки шлифов доломитизированного известняка, подготовленных различными методами

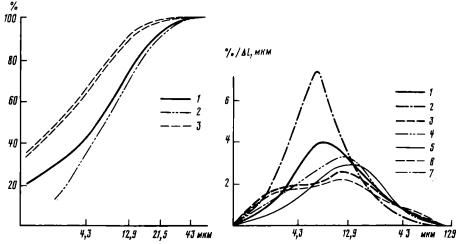
| Параметры | Hac | Круговая поляризация | | |
|---|-----------|----------------------------|-------|--|
| Парамогры | бакелитом | мономером с люминофором | | |
| Открытая пористость (А), % | 10,40 | 16,5 | 5,7 | |
| Средний размер хорд пор (H_{CD}) , мкм | 10,13 | 11,7 | 6,6 | |
| Средний размер хорд пор $(H_{\rm CP})$, мкм Удельная поверхность $(S_{\rm VI})$, мм $^{-1}$ | 40,6 | 56,2 | 35,8 | |
| Фактор формы (F) | 0,036 | 0,033 | 0,036 | |

Таблица 4

Данные обработки шлифов олигомиктового песчаника, подготовленных различными методами

| Способ подготовки образца | Площадь пор, % | Средний размер хорд, мкм | Удельная поверх- ность пор, мм ⁻¹ | Фактор формы |
|--|-------------------|--------------------------------|---|-----------------|
| Часыщение: | ı | | 1 | |
| бакелитом | 26,75 | 25,50 | 41,96 | 0,056 |
| метилметакрилатом | 11,34 | 16,40 | 27,58 | 0,055 |
| мономером ФА | 20,63 | 41,92 | 19,73 | 0,104 |
| мономером с люминофором | 18,0 | 27,8 | 26,0 | 0,074 |
| металлизация образца ———————————————————————————————————— | 16,4 | 28,4 | 23,2 | 0,079 |
| Сруговая поляризация света | 20,3 | 46,1 | 17,52 | 0,116 |
| визуальный подсчет | 13,41 | 24,33 | 22,05 | 0,075 |

Насыщение различными смолами олигомиктового песчаника показало, что наиболее достоверные величины пористости получаются при насыщении мономерами ФА и с добавкой люминофора. Заполнение пустотного пространства метилметакрилатом дает заниженные значения пористости, средней хорды и фактора формы. Родамин, окращивающий бакелит, адсорбируется глинистыми минералами, за счет чего площадь пор резко увеличивается — до 26,75%, а размер средней хорды уменьшается. При насыщении этого песчаника мономером ФА наблюдается удовдетворительное заполнение пор, но происходит и окрашивание глинистого материала в бурый цвет. Однако поры образца довольно крупные и в них мономер имеет более интенсивную окраску, чем глина. В данном случае метод насыщения мономером информативен. Очень близкие результаты замеров порового пространства получены методом круговой поляризации света (табл. 4). В металлизированных шлифах значения пористости занижены за счет того, что в процессе шлифовки пленка алюминия была нарушена и замеры проводились на небольших участках. То же происходит и при визуальном подсчете в шлифе, насыщенном бакелитом, который проводился по отдельным полям, а не по всему шлифу. Кроме того, при визуаль-



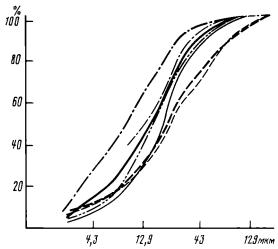
 $Puc.\ I.$ Распределение по размерам хорд пор доломитизированного известняка. Кривые построены по шлифам, насыщенным: I — бакелитом, 2 — мономером с люминофором, 3 — построены с применением метода круговой поляризации света

 $Puc.\ 2.$ Дифференциальные кривые распределения по размерам хорд пор олигомиктового песчаника, построенные по шлифам, насыщенным: I — бакелитом, 2 — метилметакрилатом, 3 — мономером ΦA , 4 — мономером с люминофором, 5 — построенные по металлизированному шлифу, 6 — с применением метода круговой поляризации света, 7 — с использованием объект-микрометра

ном подсчете общая длина секущей не превышала 140 мм, тогда как при автоматическом подсчете ее длина составляет 43 м. Анализ дифференциальных кривых распределения хорд пор по размерам (рис. 2) показывает, что максимум хорд в случае насыщения породы метилметакрилатом и отчасти бакелитом приходится на интервал 4,3-8,6 мкм, что подтверждает сказанное выше. Дифференциальные и интегральные кривые распределения хорд пор по размерам при насыщении мономером ФА и при применении метода круговой поляризации почти совпадают (рис. 2, 3). Кривая, построенная по результатам обсчета металлизированного шлифа, показывает примерно равные количества хорд трех размерных интервалов, мкм: 8,6-12,9; 12,9-17,2; 17,2-21,5, поэтому она смещена несколько вправо относительно предыдущих кривых. Дифференциальная кривая распределения хорд пор для образца, насыщенного мономером с люминофором, характеризуется максимумом в интервале 10-15 мкм и довольно круто падает вправо, а интегральная кривая по своим очертаниям близка к кривой песчаника, насыщенного бакелитом.

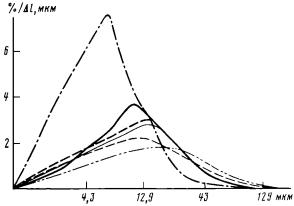
Мономине ральный кварцевый песчаник, хорошо сортированный, состоит из полуокатанных зерен кварца размером 6,1-0,17 мм. В качестве включений встречаются акцессорные минералы. Открытая пористость 20,7%.

При насыщении кварцевого песчаника метилметакрилатом наблюдается та же картина, что и в предыдущих случаях, — окраска слишком светлая, чтобы она могла быть зафиксирована прибором полностью. Отсюда низкий процент пористости 8,6% (табл. 5), значительное преобладание



Puc. 3. Кумулятивные кривые распределения по размерам хорд пор олигомиктового песчаника

Условные обозначения см. на рис. 2



Puc. 4. Дифференциальные кривые распределения по размерам хорд пор кварцевого песчаника

Условные обозначения см. на рис. 2

мелких пор -4,3-8,6 мкм (рис. 4), низкие значения средней хорды и фактора формы пор. Ярко окрашенный бакелит дает несколько завышенную величину пористости -21,22%, за счет того, что он просвечивает сквозь некоторые зерна кварца или наплывает на них. Та же пористость определена на фотографиях с РЭМ. Близкие между собой значения пористости получены в шлифах, насыщенных мономером ФА, напыленных алюминием и в обычном шлифе с применением метода круговой поляризации света (табл. 5). Размеры средней хорды пор 26,58-30,9 мкм, а в случае круговой поляризации они повышаются до 45 мкм за счет изотропных сечений зерен кварца, которые искусственно увеличивают размер пор,

Таблица 5

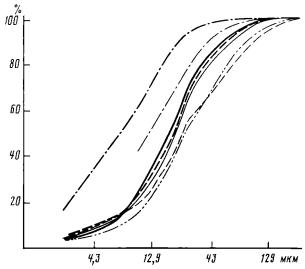
Данные обработки шлифов кварцевого песчаника, подготовленных различными методами

| Способ подготовки образца | Площадь пор, % | Средний размер хорд, мкм | Удельная поверх- ность пор, мм ⁻¹ | Фактор формы |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------|---|-----------------|
| Насыщение: | ı | ' | ſ | |
| бакелитом | 21,22 | 26,58 | 31,88 | 0,065 |
| метилметакрилатом | 8,6 | 12,95 | 26,19 | 0,050 |
| мономером ФА | 17,22 | 29,33 | 23,48 | 0,080 |
| мономером с люминофором | 21,7 | 43,2 | 20,1 | 0,105 |
| Леталлизация образца | 18,06 | 30,9 | 23,36 | 0,082 |
| Сруговая поляризация света | 18,12 | 45,74 | 15,84 | 0,121 |
| Визуальный подсчет | 15,85 | 31,0 | 22,75 | 0,078 |

значение фактора формы и, следовательно, уменьшают величину удельной поверхности пор. При анализе дифференциальных и интегральных кривых распределения хорд пор по размерам (рис. 4, 5) можно сделать вывод, что кривые, построенные по шлифам, насыщенным бакелитом и мономером, а также по металлизированному шлифу, близки. Максимум размеров хорд приходится на интервал 8,6—17,2 мкм. Несколько сдвинуты вправо интегральные кривые, построенные с применением метода круговой поляризации и по фотографиям с РЭМ, за счет преобладания хорд большего размера, что делает более пологими дифференциальные кривые и смещает вправо интегральные. Параметры структуры порового пространства, полученные в результате визуального подсчета, довольно близки по своим величинам соответствующим параметрам, вычисленным по шлифам, насыщенным бакелитом, мономером и напыленным алюминием, за исключением величин пористости, которая несколько ниже (16,85%).

Из изложенного можно сделать вывод о том, что применение любой из перечисленных методик подготовки образцов ограничено. Так, насыщение бакелитовой смолой, окрашенной родамином в розовый цвет, рекомендуется при изучении малоизмененных средне- и мелкозернистых песчаников и крупнозернистых алевролитов с небольшим содержанием глины. В противном случае глина сорбирует краситель, и таким образом увеличивается площадь окрашенного компонента, что не соответствует истине.

То же самое относится и к насыщению мономером ФА, темно-бурая окраска которого создает хороший контраст при просмотре шлифа в проходящем свете, однако из-за высокой вязкости он не пригоден для изучения алевролитов. Метилметакрилат обладает слишком светлой окраской, которая не дает нужного цветового контраста, и поэтому поры фиксируются прибором не полностью. Преимущество насыщения порового пространства мономером с добавкой контрастного к электронному зонду вещества заключается в том, что в результате получается контрастное изображение структуры, позволяющее однозначно дискриминировать поровое



Puc. 5. Интегральные кривые распределения по размерам хорд пор кварцевого песчаника

Условные обозначения см. на рис. 2

пространство. Однако процесс подготовки образцов довольно длительный и сложный, а анализируемая площадь ограничена фотографией. Более достоверные результаты получаются при наличии растрового электронного микроскопа с катодо-люминесцентным режимом, соединенного с анализатором изображения. Такая установка позволяет обсчитывать все поле образца. Способ метаплизации не пригоден для тонкозернистых пород, так как возможная толщина шлифа во много раз превышает диаметр пор этих пород. Но при напылении песчаников получается хороший результат, и в этом случае мы имеем поле с двумя контрастными цветами: черным - минеральная часть, белым - поры. Этот способ подготовки шлифов требует высокой квалификации и большего времени. Метод круговой поляризации света применим также к малоизмененным кварцевым или олигомиктовым песчаникам без примеси глинистого материала. При наличии измененных обломков эффузивных, осадочных и других пород, а также глинистых минералов наблюдается большое количество изотропных или почти изотропных участков, которые детектируются вместе с порами, значительно увеличивая пористость. Этот метод дает хорошие результаты при изучении чистых мелко- и тонкозернистых известняков. В последнем случае при скрещенных николях и четвертьволновых пластинах кальцит совсем не погасает, а имеет светлую перламутровую окраску, в то время как изотропные поры черные.

Таким образом, прежде чем выбрать метод подготовки образца для исследования на Квантимете-720, следует ознакомиться с его петрографическим составом и структурой в плоскопараллельных шлифах, подготовленных стандартным способом без насыщения.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД

Источником образования нефти и газа является органическое вещество осадочных пород. Именно поэтому его состав и формы распределения в породах изучаются уже многие годы, начиная с 1927 г., когда А.Д. Архангельский выполнил эти исследования органического вещества на примере современных отложений Черного моря.

Все используемые в настоящее время методы изучения органического вещества, несмотря на высокую информативность получаемых результатов, не позволяют определить морфологические особенности органического вещества, взаимоотношение его с минеральными компонентами и оценить воздействие последних на характер преобразования различных типов органического вещества.

С особенностями каталитического преобразования органического вещества теснейшим образом связано влияние его продуктов на свойства коллекторов и покрышек. Все эти характеристики органического вещества могут быть изучены только минералого-петрографическими методами.

Микроскопическое изучение органического вещества

Первое минералого-петрографическое исследование органического вещества в 1948 г. выполнила В.Т. Белоусова. Позднее такие же работы проводили П.П. Авдусин (1953—1955 гг.), Т.Т. Клубова (1957—1973 гг.), Л.Г. Орьев (1960 г.) и Е.С. Ларская (1965—1966 гг.). Здесь не рассмотрены многочисленные и детальные исследования рассеянного ОВ, выполненные углепетрографами, потому что они охватывают не все заключенное в породах органическое вещество, а только ту его часть, которая представлена углефицированным растительным детритом.

Изучение в шлифах и иммерсионных препаратах дало возможность дифференцировать рассеянное органическое вещество на различные группы и создать его классификацию по различным признакам.

Одна из первых самых общих классификаций рассеянного органического вещества осадочных пород по морфологическим признакам создана В.А. Успенским в 1954 г. Все органическое вещество пород он разделил на три типа: 1) молекулярно-дисперсное, присутствующее в виде веществ, сорбированных поверхностно-активными компонентами породы; 2) бесструктурная коллоидная масса, цементирующая частицы породы; 3) детрит, рассеянный в породе в качестве одного из кластических ее элементов.

По морфологическим признакам классифицировала ОВ в 1965 г. и Е.С. Ларская. На основе детального петрографического изучения мезозойско-кайнозойских отложений Западного Предкавказья она разделила содержащееся в них ОВ на четыре группы, которые различаются не только по морфологическим особенностям, но и по характеру контакта с минеральной массой пород. Предложенное Е.С. Ларской деление органического вещества на четыре морфологические разновидности, имеющие характерный контакт с породой, явилось дальнейшей детализацией типов органического вещества, вошедших в классификацию В.А. Успенского.

В классификации органических включений в нефтеносных породах,

созданной П.П. Авдусиным в 1955 г., отражена связь органических включений с постседиментационными преобразованиями пород, т. е. показано место органических включений в общем цикле осадочного породообразования.

Многолетние минералого-петрографические исследования ОВ из отложений, слагающих разрезы нефтяных месторождений различных нефтегазоносных провинций СССР, позволили Т.Т. Клубовой установить, что независимо от возраста и гранулометрического состава пород в них в разных количественных соотношениях присутствуют три типа ОВ, различающихся по влиянию на физико-химическую обстановку в осадках и породах. Следствием изменения физико-химической обстановки является нарушение геохимического равновесия, что в свою очередь обусловливает аутигенное минералообразование и изменение физико-механических и фильтрационных свойств пород.

Первый тип органического вещества присутствует в породах в виде углефицированных растительных остатков различных размеров от очень крупных до тонко измельченных, не содержащих в своем составе легко гидролизуемых подвижных компонентов (табл. І, а). Это органическое вещество не вызывает изменения физико-химической обстановки в осадке и не стимулирует новообразование минералов в окружающих его участках, а служит лишь матрицей, по которой образуются аутигенные минералы углерода (графит, табл. I, δ), титана (анатаз, табл. I, δ), железа (сидерит и пирит, табл. I, ϵ , δ). В отличие от терригенных и глинистых пород в карбонатных породах на органическом веществе первого типа не констатировано образование графита, что свидетельствует, по-видимому, о меньшей длительности процессов диагенеза в карбонатных породах. В таких многокомпонентных породах, как баженовская свита Западной Сибири, доманиковые отложения Волго-Урала и другие на органическом веществе первого типа образуется, как правило, только пирит (табл. I, e). Это основной источник пирита в породах. Такое специфически ограниченное новообразование минералов может быть объяснено только высокой дисперсностью органического вещества первого типа в этих породах, способствовавшей потере части компонентов в процессе транспортировки.

Этот тип ОВ, преобразование которого вызывается главным образом температурой, не влияет на свойства окружающих его аллотигенных минералов, равно как и они не влияют на этот процесс.

Второй тип органического вещества представлен растительными остатками, содержащими в различных количествах гидролизуемые компоненты, спорами и споровыми оболочками, а также гелефицированными сгустками органического материала гумусовой или сапропелевой природы, которые также способны выделять гидролизуемые компоненты при преобразовании (табл. II, а). Вместе с этими компонентами могут уноситься из органического вещества второго типа и растворимые формы титана и железа. В некотором удалении от органических остатков иногда наблюдаются новообразованные кристаллики сидерита, пирита и анатаза, не имеющие четкой связи с ОВ. Расстояние, на которое уносятся продукты гидролиза органического вещества второго типа, зависит от проницаемости пород. В глинистых породах эти компоненты сорбируются глинисты-

ми минералами, расположенными в непосредственной близости от органических остатков.

Диагенетическое уплотнение карбонатных осадков за счет частичного обезвоживания также приводит к преобразованию органического вещества второго типа. На первых этапах происходит выделение гидролизуемых компонентов, которые переходят в осадок, создавая вокруг участка с материнской органикой своеобразный ореол, размер которого контролируется свободным пространством между карбонатными минералами. В отличие от глинистых пород лишь незначительная часть гидролизуемых компонентов сорбируется карбонатными минералами вследствие их низкой сорбционной емкости.

В процессе позднего диагенеза и начального катагенеза в молекулах гумусовой части органического вещества второго типа происходит разрыв кислородных связей, в результате которого образуется углекислота. Ее выделение понижает рН поровых вод и приводит в глинистых породах к частичному или полному растворению гидрослюд, неустойчивых в кислой среде, и возникновению за их счет каолинита (табл. Π , δ). Аналогичный процесс протекает в порах песчано-алевритовых пород, заполненных гидрослюдистыми минералами и расположенных рядом с органическим веществом второго типа. В карбонатных породах выделяющаяся углекислота приводит к растворению карбонатного материала (первый этап растворения, по Г.И. Сурковой). В образующиеся пустоты мигрируют новообразованные продукты изменения органического вещества второго типа.

Третий тип органического вещества — это ОВ любой природы, находящееся в виде истинных или коллоидных растворов, т. е. способное сорбироваться поверхностью минералов по законам ионной или физической сорбщии (табл. II, s). Сорбщия органического вещества третьего типа и гидролизуемых компонентов ОВ второго типа приводит к гидрофобизации поверхности глинистых и других минералов осадочных пород. А так как глинистые минералы образуют микроблоки и микроагрегаты разного размера и формы, которые ведут себя как один монокристалл, то гидрофобизуется не поверхность одного минерала, а вся зона контакта разных по текстуре участков.

Для преобразования органического вещества при контакте с минералами имеет значение не тип ОВ (гумусовое или сапропелевое), а размер его, ибо, как установлено нашими экспериментальными исследованиями, основой взаимодействия ОВ и минералов осадочных пород является сорбция органических ионов или радикалов активными центрами поверхности минералов, а также теми ее участками, где вследствие дефектов в структуре создается дефицит положительных зарядов. Выявленный механизм свидетельствует о том, что сорбция и катализ — явления взаимосвязанные и взаимообусловленные [Клубова, 1973].

Благодаря такому механизму минералы осадочных пород, в первую очередь глинистые, преобразуют не все OB, а только то, которое может сорбироваться активными центрами их поверхности. Между сорбированными ионами и поверхностью минералов возникает связь, прочность которой зависит от сил, обусловливающих эту связь. Хемосорбированные ионы удерживаются на активных центрах кулоновскими силами взаимодействия разнозаряженных частиц. Органические ионы или молекулы, сорбирован-

ные по законам физической сорбщии, удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, пропорщиональными размерам органических частиц. Сорбированные компоненты ОВ легче преобразуются, так как энергия их активации меньше энергии активации свободных ионов, радикалов или молекул.

Несорбируемые компоненты ОВ преобразуются термически. Чем меньше их в ОВ, тем меньше продуктов уплотнения остается в породе. Так, при взаимодействии монтмориллонита с бурым углем остаточное $C_{\tt opr}$ равно 3, с зоопланктоном — 2,73, с синезелеными водорослями — 0,08%.

Сорбированное ОВ сокращает размер пор и одновременно увеличивает размер частиц. На микрофотографиях экспериментального образца монтмориллонита хорошо видно резкое сокращение крупных пор, которые либо закрылись полностью, либо сильно сузились. Сами же чешуйки монтмориллонита стали крупнее и плотнее (табл. II, z-e).

Глубина и направленность каталитического преобразования ОВ в УВ зависит от типа и состава ОВ и сорбщионной емкости пород. Однако чем выше последняя, тем труднее десорбция новообразованных УВ. Так, при преобразовании олеиновой кислоты на монтмориллоните остаточное Сорт 5,46, а на каолините — 1,5%. Величина обменной емкости глинистых пород — показатель их каталитических свойств.

Выявленный экспериментами Т.Т. Клубовой механизм взаимодействия минералов и ОВ пород имеет значение не только для установления каталитических свойств осадочных пород, но и для определения фильтрационных свойств пород как коллектирующих, так и изолирующих пластов. Каталитические и фильтрационные свойства пород находятся в обратной зависимости, за исключением глинистых коллекторов. Между каталитическими и изолирующими параметрами связь самая тесная. Такая же связь между каталитическими и коллекторскими свойствами глинистых коллекторов.

Ренттенографическое изучение органического вещества

Для решения целого ряда геохимических задач в нефтяной геологии важным оказывается определение степени катагенетической преобразованности как концентрированных, так и рассеянных форм OB.

Установление стадий катагенеза ОВ пород оптическим методом основано на определении отражательной способности витринита. Однако этот метод очень трудоемок, занимает много времени, так как требует изготовления специальных аншлифов, строго ориентированных относительно направления напластования. Замеры под микроскопом осуществляют только по бесструктурным витринитовым (коллинитовым) участкам. Для обеспечения точности проводят до 30—50 определений в одном образце.

По другим микрокомпонентам (лейптинит и фюзенит) установление стадий метаморфизма оптическим способом вообще оказывается невозможным. Особенно трудно определять отражательную способность углей высоких стадий метаморфизма и совершенно невозможно установить оптическим методом стадий катагенеза концентратов РОВ. Установление же катагенетической преобразованности рассеянных форм ОВ является одной из главных геохимических задач.

Определение стадий катагенеза нерастворимого ОВ при помощи опти-

ческих методов по коллоальгиниту весьма сложная задача. В свою очередь применение классических методов химии не всегда позволяет получить достоверные данные о степени катагенеза концентратов нерастворимого OB.

Для устранения указанных трудностей в лаборатории физических методов исследования были разработаны два прямых рентгенографических способа определения стадий катагенетического преобразования как концентрированных, так и рассеянных форм ОВ (Ю.М. Королев). Все исследования были выполнены на модернизированном дифрактометре ДРОН-1,5 (СиК α-излучение).

Способ первый. Угольное вещество можно рассматривать как систему, состоящую из областей когерентного рассеяния (паракристаллитов), разбавленных неорганизованным углеродом, являющимся источником некогерентного (комптоновского) рассеяния.

Если исходить из предположения, что вещество углей состоит в основнем из одних атомов углерода, тогда интенсивность рентгеновского луча в заданном направлении от группы организованных и неорганизованных атомов при исключении паразитного излучения может быть выражена как: $I_{(S)} = I_{K(S)} + I_{H(S)}$, где $I_{K(S)}$ — интенсивность когерентной составляющей в данной точке, значение которой определяется по формуле Дебая $I_{K(S)} \simeq \sum f_c^2 \frac{\sin Sr_i}{c_r}$, где f_c — амплитуда атомного рассеяния рентгеновских

лучей, r_i — длина межатомного вектора, $S=4\pi/\sin\theta/\lambda$, \simeq знак пропорциональности. $I_{H(S)}$ — интенсивность некогерентной составляющей и для легких атомов (до Z=14) равна $I_{H(S)}=Z-\Sigma f_{i}^2$, где Z — атомный номер, f_i — функция рассеяния каждым электроном.

Когерентная составляющая характеризует степень ближнего порядка, т. е. степень упорядоченности в пространственном расположении атомов или молекул, и несет поэтому наиболее ценную информацию.

Комптоновское рассеяние оказывает влияние на интенсивность фона и его уровень тем больше, чем меньше порядковый номер элемента и чем слабее связаны его электроны.

Таким образом, применительно к углям можно заключить, что чем организованнее атомы углерода в угле, т. е. чем выше стадия катагенеза, тем интенсивнее и четче выражены максимумы когерентного рассеяния, и наоборот. Соотношение интенсивностей когерентной и комптоновской составляющих служит основой определения степени совершенства кристаллической структуры углей, т. е. степени их катагенеза, а численное значение этого соотношения является коэффициентом дифракции — М.

Однако каменные угли витринитового состава, особенно высоких стадий (антрациты), обладают резко выраженными анизотропными свойствами относительно направления напластования, поэтому в зависимости от характера ориентации угольного аншлифа относительно направления первичного рентгеновского пучка будет происходить усиление одних и одновременное ослабление других отражений. Так, если для углей с высокой текстурой направить луч параллельно направлению напластования, то на дифрактограмме будут присутствовать усиленные, так называемые базальные рефлексы ool, а отражения типа hkl будут сильно ослаблены, и,

наоборот, получая спектр от аншлифов, ориентированных перпендикулярно напластованию, мы будем наблюдать усиленные отражения hkl и ослабленные ool. В связи со сказанным при нахождении коэффициента дифракции M мы должны учитывать явления анизотропии, т. е. текстуру.

При экспонировании такой "полуорганизованной" системы, каким является каменный уголь, счетчик одновременно с когерентной и помптоновской составляющими фиксирует также так называемое паразитное излучение, вызванное главным образом рассеянием воздуха, космическим фоном и флуоресцентным рассеянием. Последнее отсутствует при применении для съемки углей медного излучения. Космический фон обычно настолько мал (30–40 имп/ч), что им можно пренебречь, а оставшееся довольно сильное рассеяние от молекул воздуха можно значительно снизить за счет соответствующей модернизации коллимационной оптической системы гониометра, в частности путем изготовления и монтажа дополнительной щели, которая устанавливается между образцом и детектором на гониометрах типа ГУР-3, ГУР-5 и т.д.

Обычно уменьшение уровня фона достигается с помощью щелей Золлера, снижающих, однако, не только фон, но и интенсивность дифракционных максимумов за счет "золлеровских" перегородок. Если же установить дополнительную щель между детектором и образцом, максимально приближенную к последнему, то в эту щель будет попадать в основном только полезный сигнал, а сильное боковое паразитное излучение будет сведено на нет. В результате примененной нами дополнительной щели интенсивность максимумов осталась приблизительно той же, но фон уменьшился примерно в 2 раза. Уменьшилась также и флуктуация пера самописца.

На рис. 6 изображено два типа записи дифракционного спектра. Кривые серии l соответственно отвечают рассеянию рентгеновских лучей воздухом, т. е. без помещения в объектодержатель образца, без щели (la) и со щелью (lb). На кривых серии b запись дифракции одного и того же образца угля также без щели (b) и со щелью (b). Как видно из приведенных записей, спектры с дополнительной щелью имеют заметно меньший фон по сравнению с тем, когда ее нет.

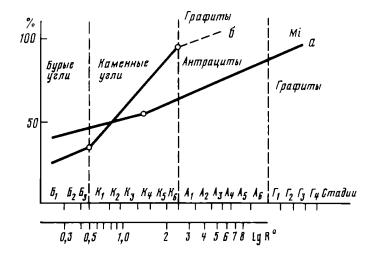
Для уменьшения влияния анизотропии и стандартизации условий съемки экспонированию подвергаются препараты, приготовленные набивкой угольным порошком специальных кювет с рабочим объемом 17 × 17 × 1,5 мм³. При этом величина облучаемой угольной поверхности при использовании второй ограничительной щели размером 0,5 мм оказывается достаточной, чтобы получить истинную интенсивность всех рефлексов на медном излучении, начиная со значения брэгговского угла 7°. Запись угольного образца проводится в интервале 12—35° брэгговского угла.

Методика определения величин коэффициентов m_{hkl} , M_i оказывается неравнозначной для углей разных стадий катагенеза. Так, если угли высоких стадий (начиная с антрацитовой стадии) состоят в основном только из одной фазы с кристаллическим строением, близким к графитовому, то угли низких стадий (особенно бурые) содержат вторую фазу со строением, подобным строению оленекского богхеда. Поскольку обе фазы для углей низкой стадии катагенеза рентгеноаморфны, то главные рефлексы этих фаз $d \simeq 3,5$ Å, $d \simeq 4,7$ Å, соответственно для прографита и богхеда, настолько широки, что перекрывают друг друга. Поэтому при определении

Рис. 6. Дифрактометрические кривые 1 — рассеяние воздухом без щели (1a), со щелью (1 δ); 2 — дифракция угольным образцом без щели (2a), со щелью (2 δ)

2a d₀₀₄ d₁₀ 1a 16

Рис. 7. Характер изменения коэффициента дифракции M (a) и содержания графитоподобной фазы (δ) в зависимости от $\lg R^{\circ}$



значений коэффициентов m_{hkl} и M_i у углей низких стадий следует вводить соответствующие поправки за счет влияния дифракции богхедовой составляющей.

Итак, определение величин m_{hkl} сводится к нахождению отношений интегральных интенсивностей когерентной (I_k) и некогерентной (I_H) составляющих. В свою очередь $M=\sum m_{hkl}$ можно выразить в процентах, и по мере увеличения стадий катагенеза $M\to 100\%$, т. е. по мере возрастания совершенства структуры, M будет ассимптотически приближаться к своему предельному значению, но не достигнет его даже в случае хорошо окристаллизованных графитов, что связано с наличием в реальных структурах различных дефектов.

По описанной методике было изучено около 400 образцов углей и углистых веществ от буроугольной стадии до графитов разных месторождений, возраста и генезиса, в том числе эталонные коллекции углей Донецкого и Кузнецкого месторождений для построения графика M_i в зависи-

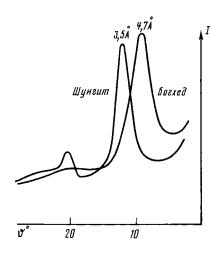


Рис. 8. Дифрактометрические кривые богхедовой и графитовой (шунгит) фаз, снятые на одном режиме работы дифрактометра

мости от стадий катагенеза. Большинство изученных углей было охарактеризовано значениями отражательной способности, что позволило на начальном этапе рентгенографических исследований контролировать наши определения.

В результате рентгенографического изучения углей разных стадий катагенеза был составлен сводный график (рис. 7, a) изменений значений M_i в зависимости от отражательной спо-

собности витринита, определенной в иммерсионном масле R° (%) (ГОСТ 21489—76). По оси абсцисс расположены все стадии катагенеза углей от буроугольной до графитовой, по оси ординат — значения M_i (%). Значения R° даны в логарифмическом масштабе.

Таким образом, определив из дифракционного спектра вещества углей значение M_i , при помощи предлагаемого графика изменения M_i можно быстро и точно определить стадию метаморфизма исследуемого образца. График значений M_i в зависимости от стадии метаморфизма построен по результатам исследования каменных углей на медном $\operatorname{Cu} K\alpha$ -излучении. Переходя на другое излучение, надо каждый раз строить новый график M_i .

Описанный способ эффективен при исследовании чистых (неминерализованных) углеродистых систем. Как правило, слабо измененные углеродистые вещества (бурые угли, керогены, сланцы и концентраты рассеянного ОВ) сильно минерализованы. При этом основной минеральной примесью является пирит, большое содержание которого может сильно исказить истинное значение степени катагенеза.

Способ второй. Позволяет практически исключить влияние минеральных примесей, он основан на определении количественного соотношения двух аморфных составляющих фазы A, имеющей графитоподобное строение, и фазы B — богхедовое строение. Несмотря на аморфное состояние, оба типа структур характеризуются определенными дифракционными спектрами с главными рефлексами, соответственно 3,5 и 4,7 Å (рис. 8).

При помощи рентгеноструктурного анализа установлено, что РОВ (как и кероген сланцев и почвенный гумус) по природе своей аналогичен бурым и каменным углям. В связи с этим РОВ в процессе катагенеза может проходить все этапы преобразования от буроугольной стадии до графитовой.

В результате катагенетических преобразований природных углеродных веществ фазы A и B ведут себя различным образом: количество фазы A увеличивается c одновременным уменьшением содержания фазы B. Кроме того, на основании результатов рентгеноструктурного изучения генетического ряда бурые угли—графит установлено, что c увеличением стадий катагенеза происходит постепенный рост кристаллитов графитовой фазы

с 15 до 100 Å и более, т. е. увеличиваются области когерентного рассеяния с одновременным упорядочением в расположении графитовых сеток относительно друг друга, т. е. происходит постепенный переход фазы А из аморфного состояния в кристаллическое — графит.

Процесс графитизации, связанный с изменением количественных соотношений фаз A и B, отражается на дифракционной картине углеродистых объектов. При изучении бурых и каменных углей ранних стадий нами установлено, что интенсивность главных максимумов фаз A и B заметно меняется, что свидетельствует о различном количественном соотношении указанных компонентов. Чем выше стадия графитизации угля, тем больше содержится в нем фазы A. Таким образом, конкретной стадии природных углеродистых веществ соответствует определенное количественное соотношение графитовой и богхедовой фаз, что и лежит в основе установления стадий графитизации природных углеродистых веществ рентгеновским методом.

По данным рентгенографического изучения эталонных углей был составлен график зависимости содержания графитоподобной фазы от $\lg R^{\circ}$ (см. рис. 7).

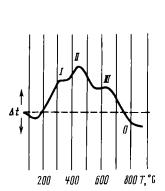
Определение стадий катагенеза ОВ рентгенографическим способом состоит в получении дифракционального спектра исследуемого образца, по которому определяют по методике содержание графитоподобной фазы, а далее по графику находят искомую стадию. Предлагаемый метод нашел широкое применение для установления стадий преобразованности ОВ разного типа, особенно ранних (буроугольной и каменноугольной).

В литературе нет общепринятого термина, характеризующего преобразование углеродистых веществ под действием температуры и давления. Так как нами установлено, что при преобразовании природных углеродистых веществ происходит увеличение содержания графитовой фазы и постепенное совершенствование ее структуры вплоть до образования графита, предлагаем называть процесс преобразования исходных углеродистых веществ в графит процессом графитизации, а промежуточные этапы — стадиями графитизации.

Предложенные рентгенографические методы определения степени преобразованности органических веществ имеют ряд преимуществ: 1) возможность использования всей совокупности ископаемых органических веществ, включая концентраты РОВ; 2) возможность установления стадий катагенеза природных органических объектов, не содержащих витринит; 3) быстрота получения результатов и большая их точность; 4) простота приготовления препаратов.

Термографическое изучение органического вещества

Нефтегазоносные отложения содержат значительное количество рассеянного органического вещества. Исследование его методом термографии требует специального методического подхода для получения и расшифровки термоаналитических характеристик. Чтобы избежать получения случайных, нехарактерных результатов при расшифровке термоаналитических характеристик рассеянного органического вещества, было проведено



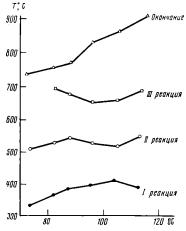


Рис. 9. Кривая ДТА витринитового угля (запись в условиях умеренного окисления)

 $Puc.\ 10.\$ График зависимости $T_{\mathfrak{s}}^{\mathfrak{s}}$ С реакций горения углей от степени преобразованности (отражательной способности)

предварительное исследование концентрированного OB — углей разной степени преобразованности.

Трудность исследования углей этим методом заключается в том, что на температуру и величину эффектов оказывает влияние сложность смесей микрокомпонентов углей с их резко различными физико-химическими свойствами. Поэтому была проведена предварительная петрографическая обработка угольного материала, на котором проводились исследования. Все угли были классифицированы по микрокомпонентному составу, а затем были записаны термоаналитические характеристики их в режиме нагрева, который обеспечивает медленное полное сгорание угля и получение детальной термоаналитической характеристики. Скорость нагрева 10° С/мин, атмосфера воздушная, эталон — смесь окиси алюминия с обожженным углем. Исследуемый уголь при этом был разбавлен инертным наполнителем в отношении 1 : 9, так как в противном случае уплотненная масса неразбавленного угля при нагревании не успевает окислиться из-за недостатка кислорода в воздухе, проникающем в массу угля.

Проанализировав кривые на ревания углей различного петрографического состава и различной степени преобразованности, мы пришли к выводу, что витринитовый уголь наиболее четко реагирует на изменение геологической обстановки и дает наиболее информативную кривую нагревания.

Известно, что отражательная способность витринита находится почти в линейной зависимости от глубины погружения углей, т. е. от геологических факторов катагенеза. Поэтому выбор пал именно на существенно витринитовые угли. Для выявления наиболее надежных показателей кривых ДТА углей были предварительно записаны кривые эталонных витринитовых углей разной степени преобразованности. Эту коллекцию углей, подробно охарактеризованных петрографически и химически, предоставил И.И. Аммосов.

Кривая ДТА витринитового угля (рис. 9), отражая его термическую

деструкцию, позволяет выделить в морфологии кривой три экзотермических максимума, три характерные реакции. Положение их на кривой относительно температуры нагрева и окончание экзотермического эффекта окисления органического вещества являются показателем степени преобразованности угля.

По таким показателям термоаналитических характеристик эталонных витринитовых углей построен график зависимости температур разложения угля при нагревании от его отражательной способности, т. е. от степени его преобразованности (рис. 10).

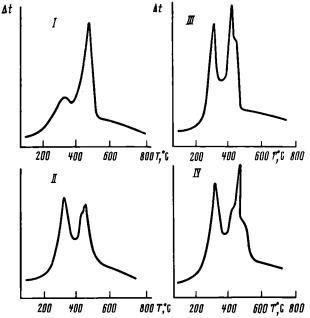
Эта графическая зависимость может быть использована для определения степени преобразованности витринитового угля путем сравнения его реакций разложения с реакциями эталонного угля. Ограничением этого метода является непригодность графика эталонов одного месторождения для применения к другому. Поэтому для каждого месторождения нужно строить свою эталонную кривую.

Морфологические показатели термоаналитических характеристик оказались очень информативными для исследования не только концентрированного, но и рассеянного ОВ, которое является гораздо более важным объектом изучения для понимания процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

Получение термозналитических характеристик рассеянного ОВ в породе невозможно: без их предварительной обработки из-за высокой термо-активности таких породообразующих компонентов, как карбонаты и глинистые минералы. Их эффекты, накладываясь на эффекты органического вещества, дают суммарную характеристику термических реакций, нивелируя характерные детали эффектов органического вещества. Поэтому надежным путем термоаналитического изучения РОВ является получение концентратов РОВ удалением из образца породы неорганической части. Карбонаты разрушаются под действием 10%-ного раствора соляной кислоты с нагреванием в течение 30 мин., а силикаты — при воздействии на породу 45%-ной плавиковой кислоты в течение 16 ч. Предварительно из породы удаляется растворимое ОВ экстрагированием хлороформом и спиртобензолом в аппарате Сокслета 1.

После разрушения неорганической части породы кислотами рассеянное ОВ концентрировалось с помощью тяжелой жидкости (раствор иодистого кадмия в смеси с иодистым калием плотностью 2,1). Завершающим этапом является обезвоживание РОВ при максимальной температуре 80°С в течение 3 ч. Расшифровка результатов термогравиметрического исследования концентратов РОВ проведена по эталонным термоаналитическим характеристикам РОВ, полученным бразильскими исследователями [Rodrigues R. et al., 1979], которые отражают, с одной стороны, состав ОВ, а с другой — степень его преобразованности. С их помощью определяются две стадии разложения, характеризующие низкотемпературную летучую фракцию и высокотемпературную нелетучую фракцию (температуры реакций соответственно 330 и 460°С). Критериями выделения типов РОВ по термоаналитическим характеристикам служат: 1) относительная величина амплитуд экзотермических эффектов, показывающая степень пре-

¹ Экстрагирование образцов проводила М.Ф. Лобанова.



Puc. 11. Кривые ДТА четырех типов РОВ (метод "Petrobras")

образованности; 2) морфология высокотемпературного пика, также карактеризующая степень преобразованности; 3) морфология пика при 460°С при низкой преобразованности РОВ указывает на соотношение субколлоидального и клеточно-растительного типов органического вещества.

По термоаналитическим характеристикам (кривые ДТА) выделяются четыре типа РОВ (рис. 11).

Ітип — и нертиниты характеризуется кривой ДТА с симметричными экзотермическими пиками, из которых высокотемпературный имеет большую амплитуду. Термогравиметрическая кривая указывает на потерю веса при реакции окисления летучей фракции — 15%, а при реакции окисления нелетучей фракции — 85%, общая потеря при пиролизе 30% от веса. Этот тип обладает незначительной способностью к образованию жидких УВ. По составу это — фюзенит с семивитринитом.

II тип — субколлоидальное органическое вещество характеризуется кривой ДТА с почти одинаковыми по амплитуде пиками, причем пик 460° С може, быть осложнен "плечом" при температуре около 440° С. При пиролизе общая потеря у этого типа POB 67% от веса, окисление летучей фракции вызывает потерю 35% веса, а нелетучей — 65. Этот тип POB обладает большой способностью к образованию жидких УВ. По составу это экзины, споры, кутикулы с преобладанием экзинита.

III тип — клеточно-растительное ОВ характеризуется симметричностью низкотемпературного пика в то время как пик 460° обладает "плечом", направленным в сторону высоких температур. Результаты пиролиза и потери веса при реакциях 330° и 460° С занимают промежуточ-

ные положения между этими характеристиками I и II типа РОВ. Этот тип обладает способностью к образованию жидких углеводородов несколько меньшей, чем II тип. По составу в нем преобладает витринит.

IV тип — смесь субколлоидального и клеточно-растительного OB характеризуется кривой ДТА с более высоким и узким высокотемпературным пиком, обладающим ступенями и на левом, и на правом "крыле". По результатам пиролиза и термогравиметрии он занимает среднее место между II и III типами POB, следовательно, способность к нефтеобразованию у этого типа также составляет среднюю величину. По составу — это экзинит и витринит почти в равных количествах.

Эти физико-химические характеристики, определяющие генерационный потенциал РОВ, в значительной степени зависят от используемой аппаратуры. При равных условиях эксперимента кривые ДТА, получаемые на Дериватографе, отличаются от эталонных кривых, полученных бразильскими нефтяниками, но тенденции сохраняются. Некоторое отличие обусловлено тем, что бразильские нефтяники проводили эксперимент на термографическом комплексе "Дюпон", имеющем более высокую точность записи реакций при меньшем на два порядка количестве вещества, чем на Дериватографе.

Глава 2

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ

ТЕРРИГЕННЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ МОНОМИКТОВЫЕ (КВАРЦЕВЫЕ)

Важнейшими признаками, определяющими формирование порового пространства терригенных коллекторов, являются их структура и текстура. Основной структурный признак — величина зерен терригенных минералов, слагающих коллектор. Она определяет их название и место в классификации. К существенным текстурным признакам песчано-алевритовых пород относится упорядоченная ориентировка обломочных зерен, зависящая от крупности, формы и плотности упаковки зерен, относительной скорости и преобладающего направления движения водного потока, транспортирующего материал в бассейн седиментации. При высоких скоростях переноса кварцевые зерна укладываются так, что их длинные оси располагаются в основном паратлельно направлению потока, при небольших скоростях — поперек. При очень низких и очень высоких скоростях образуются промежуточные и смешанные типы ориентировки.

Изменение фильтрационных характеристик терригенных коллекторов за счет изменения ориентировки зерен кластического материала при уплотнении под действием лежащих выше отложений происходит тем энергичнее, чем меньше цементирующих минералов содержит порода и чем пластичнее минералы цемента.

Продуктивные пласты терригенного девона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции представлены как глинистыми, так и неглинистыми разностями преимущественно кварцевых мелкозернистых песчаников и крупнозернистых алевролитов. Кластический материал хорошо этсортирован. Основными цементирующими минералами неглинистых разностей являются кварц, сидерит и анкерит. Анализ последовательности выделения аутигенных минералов и их формы свидетельствует о том, что основная масса регенерационного кварца образовалась в позднем диагенезе и начальном катагенезе. Степень окварцевания пород зависит от гранулометрического типа и не связана с глубинами залегания песчано-алевритовых пород. О почти полном отсутствии влияния геостатического давления на этот процесс свидетельствует тот факт, что нет четкой связи окварцевания с глубиной.

Раннее образование регенерационных каемок на кварцевых зернах способствовало благодаря их спаиванию образованию жесткого каркаса, который препятствовал уплотнению пород под действием увеличивающегося давления при погружении [Клубова, 1970]. На этот же процесс указывал и К.Р. Чепиков с сотрудниками при изучении терригенных отложений карбона [1972]. Наличие жесткого каркаса создает возможность для сохранения коллекторского потенциала таких пород и в зонах активного тектогенеза.

Серия шлифов кварцевых песчаников Ромашкинского месторождения, насыщенных бакелитом, обработана на Квантимете-720. Величина пористости, определенная на приборе, сравнивалась с пористостью, полученной при подсчете в шлифах по методу П.П. Авдусина (табл. 6). Определение пористости в шлифах проводилось на характерных небольших участках размером 2—6 мм². Исключение составляют величины в рамке, полученные при подсчете всей площади шлифа. Из анализа данных таблицы следует, что величина пористости, определенная на Квантимете-720, близка по значению пористости, измеренной по насыщению керосином (метод И. А. Преображенского), за исключением тех шлифов, где определение проводилось по всей площади препарата. В этом случае пористость значительно ниже, видимо, за счет тех участков, которые расположены в центре шлифа и не полностью пропитались бакелитом.

В качестве примера использования Квантимета-720 и РЭМ для количественной характеристики структуры порового пространства ниже приведены результаты обсчета кварцевого песчаника Ново-Елховского месторождения, скв. 3600, глубина 1892,4—1894,6 м. Пласт Д₁.

Песчаник мелкозернистый. Кластический материал слабо окатан. Часть кварцевых зерен регенерирована. Регенерационные каемки гаснут одновременно с основным зерном. Иногда между зерном и каемкой регенерационного кварца находится тончайщая пленка хлорита. Цемент представлен хлоритом (10-15%), образующим щеточки вокруг зерен кварца. В отдельных участках шлифа, где отсутствует цемент, кварцевые зерна контактируют друг с другом.

На снимках с РЭМ (табл. III, a) видно, как на некоторых кристаллах кварца восстанавливаются нарушенные регенерационными каемками и транспортировкой грани. Стенки пор свободны от глинистых минералов.

Этот песчаник, пропитанный мономером, имеет пористость 17,4%, а этот же песчаник, снятый во вторичных электронах с увеличением 100, имеет

Таблица 6
Величины пористости кварцевых песчаников пласта Д₁ Ромашкинского месторождения, определенные различными методами

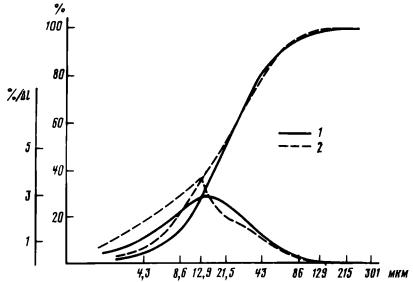
| Площадь | Площадь | Интервал глубин, м | Пористость, % | | |
|-------------|---------------|--------------------|---------------|------------------------|--|
| | | по керо- сину | по шлифу | на Квантиме- те-720 | |
| Алькеевская | 1740–1746 | 20 | 19 | 20,97 | |
| Восточно- | 1775-1781 | 20 | 22 | 20,88 | |
| Сулеевская | 1760-1762 | 19 | 24 | 18,98 | |
| | 1729-1735 | 24 | 24 | 2 7,26 | |
| Миннибаев- | 1751-1755 | 18 | 23 | 22,63 | |
| ская | 1751-1755 | 20 | 21 | 24,84 | |
| | 1751-1755 | 21 | 27 | 15,67 | |
| | 1690-1694 | 24 | 26 | 18,08 | |
| Алькеевская | 1762-1769 | 22 | 22 | 22,32 | |
| | 1769-1775 | 24 | 25 | 18,81 | |
| | 1769-1775 | 22 | 23 | 16,54 | |
| | 1769-1775 | 21 | 22 | 21,25 | |
| | 1768-1755 | 23 | 26 | 22,07 | |
| Миннибаев- | 1765,5-1769,1 | 24 | 28 | 23,06 | |
| ская | 1769,1-1772,6 | 21 | 24 | 22,78 | |
| ская | 1769,1-1772,6 | 22 | 21 | 15,36 | |
| | 1781-1784 | 21 | 26 | 22,35 | |
| | 1784-1787 | 20 | 17 | 16,07 | |
| | 1784-1787 | 22 | 24 | 19,74 | |

Примечание. Значения пористости по шлифу и на Квантимете-720 определялись на отдельных участках площадью $2-6~{\rm mm}^2$. В рамках приведены значения пористости, определенные для всей площади шлифа.

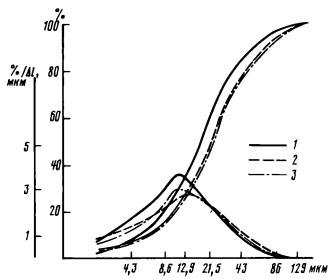
пористость 14,4%. Размеры средней хорды в том и другом случае почти равны, а абсолютная удельная поверхность на фотографии меньше, т.е. очертания пор менее сложные, чем в шлифе; об этом же говорит и увеличение показателя фактора формы.

На дифференциальных и интегральных кривых видно, что в шлифе фиксируется больше крупных пор — кривые смещены вправо, тогда как на фотографии проявляются мелкие поры, о чем говорит максимум на размере 12,9 мкм, и более крутой подъем интегральной кривой в области мелких размеров (рис. 12).

Чтобы оценить воздействие давлений на свойства кварцевых песчаников, проведено их изучение до и после деформации. Верхнедевонский кварцевый песчаник Волго-Уральской области подвергался объемному, параллельному и неравномерно объемному сжатию. Результаты обсчета исходных и деформированных образцов приведены в табл. 7. Вследствие деформации наблюдается разуплотнение породы, увеличение пустотности на 2,5—3%, одновременно происходит увеличение средних размеров хорд пор на 5,5—6,5 мкм и, следовательно, уменьшение их удельной поверхности. Значение фактора формы также повышается.



 $Puc.\ 12.$ Кривые распределения по размерам хорд пор кварцевого песчаника пласта Π_1 (Волго-Урал) : I- фото со шлифа, 2- электронное фото, ув. 100



Puc. 13. Кривые распределения по размерам хорд пор верхнедевонского кварцевого песчаника, подвергшегося деформации (Волго-Уральская область)

Образцы: 1- исходный; 2, 3- подвергшиеся сжатию: 2- параллельному, 3- неравномерному

Кумулятивные и дифференциальные кривые распределения хорд пор по размерам наглядно показывают, что как при параллельной, так и при неравномерной деформации наблюдается смещение величины хорд пор в сторону более крупных размеров (рис. 13) по сравнению с исходными образцами.

Таблица 7

Данные анализа на Квантимете-720 порового пространства верхнедевонского кварцевого песчаника Волго-Уральской области

| Параметры структу- | Образцы | | | | |
|--|----------|---|---------------------------------|--|--|
| ры пор | исходный | деформированный параплельно напластованию | деформированный неравномерно | | |
| A, % | 18,58 | 21,60 | 21,08 | | |
| H_{cD} , мкм | 26,2 | 32,7 | 31,87 | | |
| $H_{ m cp}$, мкм $S_{ m yg}$, мм $^{-1}$ | 28,4 | 26,2 | 26,08 | | |
| \vec{F} | 0,071 | 0,083 | 0,081 | | |

Примечание. Значения индексов см. табл. 3.

Глинистые разности песчаников и алевролитов, входящие в состав пласта Д₁ пашийского горизонта Волго-Уральской области, представлены также преимущественно кварцем. Поровое пространство их выполнено минералами группы гидрослюд и каолинита в варьирующих количествах. Распределены глинистые минералы преимущественно в виде отдельных гнезд. Однако встречается и равномерное распределение глинистого цемента по поровым каналам. Отрицательное влияние равномерно распределенного глинистого цемента тем значительнее, чем более мелкозерниста и хуже сортирована порода. Это вполне закономерно, так как изучение шлифов пород-коллекторов с различно распределенным цементом показало, что чешуйки аллотигенных глинистых минералов не равномерно обволакивают зерна кластического материала, а образуют своеобразные сгущения на выступах и других неровностях породообразующих минералов, превращая первоначально крупные поры в мелкие, тупиковые. При равномерном распределении глинистого цемента количество тупиковых пор резко возрастает, а сообщающиеся поры приобретают сложные очертания, превращая поровые каналы в замысловатые ветвистые узоры, препятствующие движению нефти по пласту. Иллюстращией сказанного могут служить коллекторские характеристики мелкозернистых кварцевых песчаников, содержащих 10% глинистого цемента, представленного диоктаэдрической гидрослюдой и каолинитом. При гнездообразном распределении цемента открытая пористость 26,53%, проницаемость 1020 мкм² (Поповка, скв. 29). При равномерном распределении эти величины соответственно равны 14,22% и 357 мкм² (Ефремово-Зыково, скв. 15).

Поведение гидрослюд и каолинита, находящихся в поровом пространстве пород-коллекторов пашийского горизонта, существенно различно в диагенезе и катагенезе. Каолинит практически не затрагивается процессами, протекающими в диагенезе. В катагенезе же при увеличении температуры и давления его кристаллическая структура становится более совершенной (табл. III, δ , ϵ), что влечет за собой уменьшение его обменной емкости и таким образом снижение его вредного влияния на коллекторский потенциал пород. Что же касается гидрослюд, то и ди- и триоктаэдрические их

разновидности (последних очень мало в пашийских песчаниках) под влиянием кислых вод, свойственных как диагенезу, так и катагенезу пашийских пород, теряют калий, деградируют, обменная емкость их увеличивается. При этом диоктаэдрические гидрослюды частично превращаются в каолинит, плохо окристаллизованный с низким совершенством решетки (табл. III, ϵ , δ). Деградация диоктаэдрических гидрослюд приводит к снижению фильтрационных свойств коллектора. Однако повышение температур и давления может (при благоприятном солевом составе поровых вод) нивелировать эти изменения при переходе на большие глубины.

Еще один процесс протекает при деградации диоктаэдрических гидрослюд. Из перешедших в раствор продуктов их частичного растворения кристаллизуется аутигенный гидромусковит в виде тончайших иголочек, распределенных в общей гидрослюдистой массе. Этот процесс не влияет на фильтрационные параметры пород, но представляет минералогический интерес, так как показывает направление тех изменений, которые могут завершить преобразование глинистого цемента при переходе пород в зону метагенеза.

Суммируя сказанное выше, отметим, что неглинистые кварцевые песчаники при переходе на большие глубины не только сохраняют, но даже несколько улучшают коллекторский свой потенциал благодаря образованию жесткого каркаса из кремнезема. Что касается глинистых разностей, то на больших глубинах они сохраняют достаточные коллекторские свойства только при небольшом количестве (не более 10%) каолинитового, гидрослюдистого или смешанного каолинит-гидрослюдистого цемента, распределенного в виде отдельных гнезд. При равномерном распределении этих же типов цемента породы могут практически оказаться непроницаемыми. В крайнем случае, особенно если в цементе есть хоть небольшое количество монтмориллонита, образуемого в участках с низкой проницаемостью при деградации триоктаэдрических гидрослюд, коллектор переходит в покрышку и может экранировать залежи в нижележащих отложениях.

ГЕРРИГЕННЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ ПОЛИМИКТОВЫЕ

Поведение полимиктовых песчано-алевритовых коллекторов существенно отличается от поведения кварцевых при изменении термодинамических параметров в связи с переходом на большие глубины. В составе полимиктовых песчаников и алевролитов значительную роль играют полевые шпаты и обломки пород. Как правило, породообразующие минералы полимиктовых песчаников имеют таблитчатый габитус, трещины спайности и обладают, в отличие от кварца, значительной сорбщонной емкостью, что и при отсутствии глинистых минералов в цементе значительно снижает коэффициент фильтрации флюидов.

Для примера возьмем полимиктовые песчаники и алевролиты, слагающие продуктивный пласт "П" на севере Тюменской области. Породы мелко- и среднезернистые, плохо отсортированные, содержат значительное количество каолинита, образованного по калиевым полевым шпатам без изменения объема. Этот каолинит практически не снижает проницаемость пород, так как он находится как бы в форме, которой служит материнский полевой шпат. Значительное количество плагиоклазов в разной степени

затронуто хлоритизацией и каолинизацией. Последняя происходит не непосредственно, а через гидрослюдистую стадию. Избыток кремнезема расходуется на окремнение расположенных рядом зерен, образуя кварцитовидные участки в этих коллекторах. Глинистого цемента как такового нет. Присутствующие в породах аллотигенные глинистые обломки, благодаря своей пластичности, зажаты терригенными зернами при уплотнении, так что открытая пористость коллекторов уменьшена за счет пор, закрытых таким способом. Соответственно снижена и проницаемость. В результате постседиментационной гидрослюдизации и последующей каолинизации основных плагиоклазов образуется кальцит, цементирующий соседние поры. Все это многообразие постседиментационного новообразования минералов приводит к тому, что породы становятся практически непроницаемыми. Однако возникающая при этом текстурная неоднородность приводит к растрескиванию их по ослабленным зонам на больших глубинах.

Аналогичный характер имеют и полимиктовые песчаники, слагающие пласт БВ₈ Самотлорского месторождения. Они представлены средне- и мелкозернистыми разностями, сложенными кварцем (23—40%), полевыми шпатами (около 25%), обломками пород (эффузивных, интрузивных, кварцитов, сланцев). Степень отсортированности средняя (преобладающая размерность 0,4—0,2 мм, присутствуют также зерна размером 0,16—0,08 мм).

Цементирующие минералы представлены хлоритом, диоктаэдрической гидрослюдой, каолинитом и кальцитом. Изредка встречается кварц, регенерирующий кварцевые зерна, расположенные в местах, где происходит преобразование гидрослюд в каолинит. Каолинизация и хлоритизация полевых шпатов (табл. III, е) приводят к образованию пленочно-порового или порового типа цементации порового пространства. Плагиоклазы, как показано выше, каолинизируются не непосредственно, а через гидрослюдистую стадию. Этот процесс в основных плагиоклазах сопровождается новообразованием кальцита, который дает в отдельных частях шлифа выделения базального типа. Все это хорошо видно на снимках с РЭМ (см. табл. III, е).

Еще одним примером полимиктового песчаника является апт-альбский песчаник месторождения Кюрсангля. Песчаник мелко- и среднезернистый, слабо отсортированный. Обломки преимущественно остроутольные, но встречаются и хорошо окатанные зерна. Примерно в равных количествах присутствуют кварц и полевые шпаты, а также обломки эффузивных пород и глинистых сланцев. Из минералов тяжелой фракции встречены биотит, амфиболы, пироксены. Цементирующие минералы представлены хлоритом и кальцитом, общее количество которых составляет 5-7%. Часть образца окрашена битумом в коричневый цвет.

На снимках с РЭМ (табл. IV, a), сделанных с малым увеличением, наблюдаются щелевидные поры, разделяющие некоторые обломочные зерна, а также корочки глинистых минералов на зернах полевых шпатов. При больших увеличениях удается наблюдать строение микропор, отличающихся сложностью и разнообразием. Видны следы растворения зерен кварца и их последующей регенерации, выделения аутигенного кремнезема в порах, выщелачивания полевых шпатов и пироксенов, образования на их основе каолинита и хлорита, гидратация биотита.

39

Таблица 8
Параметры порового пространства полимиктовых песчаников

| Площадь; глубина, м | Параметры | | | | | |
|--|-----------|----------------|---------------------|-------|--|--|
| | A, % | H_{cp} , мкм | S, MM ⁻¹ | F | | |
| Самотлор, скв. 1544, пласт БВ _а ; 2062-2067 | 11,7 | 23,7 | 19,7 | 0,078 | | |
| Кюрсангля, скв. 100; 4100-4105 | 23,5 | 18,5 | 50,8 | 0,043 | | |

Видны формы выделения основного цементирующего минерала — хлорита (каемки, щетки). Интересны изогнутые, очень тонкие листочки хлорита, идущие от каемок в сторону центра поры. Отдельные изолированные участки заполнены кальцитом и монтмориллонитом, развитым по пепловым частичкам. Наблюдаются результаты процессов выщелачивания, растворения и перекристаллизации, освобождающие поровое пространство от заполнявших их минералов.

Полимиктовые песчаники месторождений Самотлор и Кюрсангля анализировались на Квантимете с микрофотографий при увел. 100 (табл. 8).

Полимиктовые песчаники представляют большие трудности при обработке их на Квантимете-720 за счет повышенной глинистости и содержания обломков различных пород, часто сильно измененных. При насыщении полимиктовых песчаников окрашенными смолами глинистые компоненты адсорбируют краситель, окрашиваясь в тот же цвет, что и поры, и искажая результаты обсчета структуры порового пространства. Мстод круговой поляризации также не приемлем из-за наличия темноокрашенных обломков пород и минералов, вторичных изменений зерен и цемента, поэтому мы использовали наиболее трудоемкий способ — фотографирование шлифов с дальнейшей обработкой фотографий путем ретуширования.

КАРБОНАТНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ

Породы-коллекторы, приуроченные к карбонатным отложениям, имеют сложный характер емкости, формирование которой зависит как от генезиса их и структурно-текстурных особенностей, так и от характера постседиментационных преобразований. Для формирования порового пространства карбонатных коллекторов определяющими являются первичная структура осадка, а также постседиментационное растворение карбонатного материала. Постседиментационные преобразования карбонатных коллекторов связаны как с общей направленностью развития бассейна седиментации, так и со структурно-тектоническими факторами. Последние в значительной степени предопределяют распределение зон повышенной тектонической активности, благоприятных для развития трещиноватости, улучшающей коллекторские свойства карбонатных пород.

Границу между диагенезом и катагенезом в карбонатных породах мы. вслед за Г.И. Сурковой [1971], проводим по литификации карбонатного осадка. Карбонатные коллекторы среднего карбона Пермской области сложены преимущественно известняками, среди которых наиболее распространены обломочные, органогенные и хемогенные. В диагенезе в этих породах произошло увеличение размеров карбонатных минералов в результате перекристаллизации, а в отдельных случаях образовался доломит. К диагенезу приурочен и первый региональный этап рстворения карбонатного материала, обусловленный активной жизнедеятельностью микроорганизмов и разрывом кислородных связей в гумусовом ОВ с выделением СО2. К катагенезу относятся второй и третий этапы регионального растворения карбонатного материала. Описанные процессы по-разному влияют на коллекторские свойства карбонатных пород. Аутигенное минералообразование, за исключением доломитизации, ухудшает, а перекристаллизация и растворение улучшают их коллекторские свойства [Клубова, Г.И. Суркова, 1979].

В зонах повышенной тектонической активности карбонатные породы будут сохранять и даже улучшать коллекторские свойства как за счет растворения, так и за счет текстурной неоднородности, по границам которой развивается трещиноватость. Наиболее благоприятны для сохранения и улучшения коллекторских показателей в зонах активного тектогенеза органогенные и обломочные разности карбонатных пород.

Присутствие глинистых минералов в составе цемента карбонатных коллекторов повышает их текстурную неоднородность, а значит и предрасположенность к образованию трещин. Исключительный интерес в этом отношении представляют глинисто-кремнисто-карбонатные породы доманикового горизонта (верхний девон) восточной части Русской платформы. Характерной особенностью доманиковых пород является высокое содержание тонкодисперсного (микрозернистого) кальцита неорганогенного происхождения. Даже в известняках, наиболее богатых фаунистическими остатками, нераковинный микрозернистый карбонат составляет 30-45% породы. Микрозернистые известняки с радиоляриями содержат еще больше тонкодисперсного кальцита (60-65%). Тонкозернистый карбонат составляет, по подсчетам С.В. Максимовой [1970], около трети всей массы осадков доманикового времени. Второй особенностью доманиковых пород является наличие свободного кремнезема и органического вещества в породообразующих количествах. Максимальные величины Сорг свойственны породам с повышенным содержанием глинистого материала.

В создании текстурного облика пород доманикового горизонта принимают участие четыре породообразующих компонента: карбонат хемогенный и раковинный, свободный кремнезем, ОВ и глинистые минералы. В связи с этим основную роль играют мезотекстуры, а микротекстуры — второстепенную. Мезотекстуры образуются распределением ОВ второго типа и фауной. Они неясно- или линзовиднослоистые. Микротекстуры неориентированные. Центрами напряжений являются стяжения кремнезема (табл. IV, б) или крупные кристаллы кальцита (табл. IV, в).

Коллекторские свойства доманиковых пород полностью обусловлены текстурной неоднородностью, что отчетливо видно на табл. IV, ϵ , δ . Разъединение зон текстурной неоднородности карбонатных коллекторов образует

Таблица 9
Параметры структуры порового пространства карбонатных пород

| Площадь | Характеристика | Параметры | | | | |
|-------------------------------------|---|-----------|------------------------------|---------------------|-------|--|
| | образца | A, % | <i>Н</i> _{ср} , мкм | S, MM ⁻¹ | F | |
| Шалым, обр. 1772 | Известняк мелко- зернистый | 17,08 | 31,5 | 21,7 | 0,084 | |
| Вятская 1 9, обр. 3925 | Органогенный из- вестняк | 3,60 | 31,0 | 4,6 | 0,185 | |
| Павловская, 25, обр. 5 <i>77</i> | Мелкозернистый известняк | 5,5 | 22,4 | 9,7 | 0,108 | |
| Коробчеево, обр.1 | Мелкозернистый известняк, доломитизирован- ный | 8,45 | 20,4 | 16,6 | 0,079 | |

пути, часто весьма извилистые, по которым происходит миграция жидкостей и газов. При высоких термодинамических параметрах разъединение различно текстурированных участков в карбонатных породах (см. табл. IV, г. д) дополняется рядом изменений, связанных с потерей воды, сорбированной глинистой и карбонатной составляющими пород. Течение этих процессов не одновременно. В первую очередь теряется та небольшая пленка воды, которая сорбирована карбонатными минералами в участках без глинистого цемента. Породы в этих участках начинают растрескиваться как по зонам контактов отдельных фрагментов породы, так и по ослабленным участкам самих фрагментов. Потеря водных молекул глинистыми минералами, цементирующими карбонатные компоненты, приводит к ослаблению связей между карбонатными и глинистыми частями породы и к разъединению их. Если глинистые минералы цемента карбонатных коллекторов содержат сорбированное ОВ, то связь между глинистыми и карбонатными компонентами еще слабее, а растрескивание пород интенсивнее, т.е. коллекторские свойства лучше.

Что же касается неглинистых разностей карбонатных пород, то в формировании их полезной емкости участвуют два процесса: первый, основной, процесс — возникновение пор в результате перекристаллизации седиментогенного (хемогенного и органогенного), и растворения как седиментогенного, так и новообразованного кальцита; второй — текстурная неоднородность на мезо- и микроуровнях, возникающая в участках, где контактируют органогенные и хемогенные, преимущественно тонкозернистые компоненты и новообразованный доломит с основной массой известняков. Последний процесс в неглинистых известняках начинает игразь роль в зонах активного тектогенеза.

Для получения количественной характеристики структуры порового пространства карбонатных пород на Квантимете-720 проанализирована большая коллекция шлифов этих пород из различных пефтегазоносных провинций СССР. В качестве примера приведем характристики трех образцов карбонатных пород среднего карбона Пермского Прикамья (мелко-

Таолица 10 Сопоставление количественных характеристик структуры порового пространства карбонатных пород до и после деформации

| Площадь; глубина, м Порода | Образец | Параметры | | | | | |
|-------------------------------|----------------------|-----------|------------------------------|---------------------|------------------------------------|--|--|
| | | A,% | <i>Н</i> _{ср} , мкм | S, mm ⁻¹ | Коэффициент ориентиров- ки К | | |
| Тукачево 21; 1063,4-1067,0 | Исходный | 7,0 | 25,6 | 10,9 | 1,184 | | |
| Доломит C ₃ | Деформи- рованный | 6,7 | 24,6 | 10,7 | 1,088 | | |
| Куелда 907; 1010-1016,3 | Исходный | 4,0 | 24,9 | 6,3 | 1,130 | | |
| Органогенный известняк | Деформиро- ванный | 9,6 | 24,2 | 15,9 | 1,023 | | |

зернистый хемогенный известняк, органогенный известняк и мелкозернистый доломитизированный известняк) и образца мелкозернистого доломитизированного известняка, обсчитанного по электронной микрофотографии — Коробчеевский известняк, Башкирия (табл. II, е; табл. 9).

Наиболее пористым является мелкозернистый известняк Шалымской площади. Зато органогенный известняк Вятской площади характеризуется крупными и малоизвилистыми порами, о чем говорит большой размер средней хорды, малая удельная поверхность и высокое значение показателя фактора формы.

На графиках распределения хорд пор по размерам видно, что в доломитизированных мелкозернистых известняках мелкие поры преобладают — интегральные кривые от точки 4,3 мкм довольно круто поднимаются до размера 32 мкм, а затем нарастают более плавно, в то время как в органогенном известняке преобладают более крупные поры — максимум дифференциальной кривой смещен вправо (точка 12,9 мкм) и правая ветвь кривой имеет довольно крутой наклон (рис. 14).

В тех случаях, когда не было возможности обработать на Квантимете-720 шлиф, с него через микроскоп делались фотографии, которые впоследствии ретушировались. Обсчет фотографий карбонатных пород Пермского Прикамья до и после деформации приведены в табл. 10, из которой видно, что такие параметры, как пористость, средний размер хорды и удельная поверхность в доломите не меняются при деформации, а коэффициент ориентировки значительно уменьшается. Во втором образце при деформации наблюдается увеличение пористости и удельной поверхности при стабильном размере средней хорды. Коэффициент ориентировки тоже уменьшается, т.е. структура становится более упорядоченной. Кумулятивные и дифференциальные кривые распределения хорд пор показывают, что при деформации карбонатных пород соотношение размеров хорд пор мало меняется, наблюдается лишь незначительное смещение кривых в сторону более мелких размеров (рис. 15).

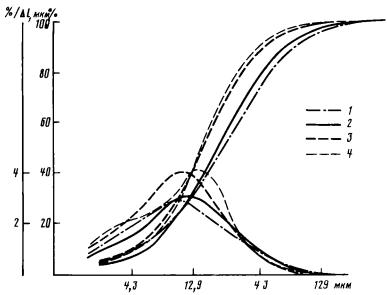
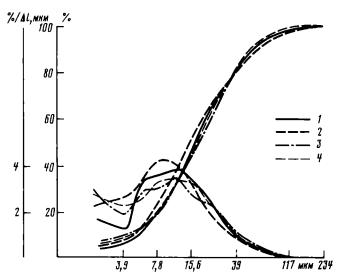


Рис. 14. Кривые распределения по размерам хорд пор известняков площадей: I – Ша-лым 1, обр. 1772; Z – Вятская 19, обр. 3925; Z – Павловская 25, обр. 577; Z – Коробчеево



Puc. 15. Кривые распределения по размерам хорд пор карбонатных пород Пермского Прикамья до и после деформации:

I — Тукачево 21, обр. 6/2П-71, исходный; 2 — обр. 6/2П-71 деформированный; 3 — Куелда 907, обр. 357/42П-71, глубина 1010—1016, 8м, $\mathrm{C_2}$ — исходный; 4 — тот же образец деформированный

Мы использовали Квантимет-720 для получения количественной оценки постседиментационных процессов в карбонатных породах. Содержание яснокристаллического кальцита, как бы он ни образовывался и какое бы влияние он ни оказывал на коллекторские свойства известняков, в определенной степени является мерилом преобразованности тех пород, в которых он присутствует.

Подсчет содержания яснокристаллического кальцита проводился в шлифах при скрещенных николях. Одновременно подсчитывалась сумма темноокрашенных компонентов вместе с изотропным поровым пространством. Затем эти же темноокрашенные составные замерялись при одном николе и вычитались из предыдущего результата. Разница соответствовала площади-пор.

Результаты, выданные машиной, были сопоставлены с цифрами, полученными традиционным методом при подсчете тех же объектов в шлифах. Анализ результатов показал их удовлетворительную сходимость.

Таким образом, определение содержания новообразованного кальцита на Квантимете-720 проводить целесообразно, так как это экономит время и дает более корректную оценку степени преобразованности как отдельных образцов карбонатных пород, так и карбонатных толщ в целом.

ГЛИНИСТЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ

Месторождения нефти и газа, приуроченные к глинистым коллекторам, в настоящее время известны во многих регионах земного шара. Стратиграфический интервал их распространения весьма широк — от миоцена до девона. Первые открытия месторождений нефти в глинистых коллекторах были сделаны в начале 20 в. в Калифорнии, в бассейне Санта-Мария. Позднее в этом и других бассейнах различных стран были открыты нефтяные и газовые месторождения (США, Италия, Африка и др.). В конце 60-х гг. месторождения нефти в глинистых коллекторах были открыты в СССР (баженовская свита Западной Сибири, кумская свита и хадумский горизонт Восточного Предкавказья).

Исследованиями Т.Т.Клубовой (1968—1973 гг.) установлено, что все свойства глинистых пород, в том числе и их промышленный потенциал, формируются в результате геохимического взаимодействия основных компонентов пород (стагающих их минералов, органического вещества и поровых вод), масштабы которого определяются характером взаимоотношения, т.е. текстурами.

При изучении глинистых коллекторов особое внимание было уделено породам баженовской свиты Салымского месторождения. Изучены также покрывающие и подстилающие продуктивный пласт 10_0 отложения. Для сравнения привлечены данные по аналогичным породам, развитым в Ханты-Мансийской впадине и на Красноленинском своде.

Глины баженовской свиты характеризуются специфическими петрофизическими свойствами, благодаря которым они являются наиболее выдержанным репером в разрезе осадочного чехла Западно-Сибирского бассейна.

На каротажных диаграммах эти отложения четко выделяются по аномально высоким значениям кажущегося сопротивления.

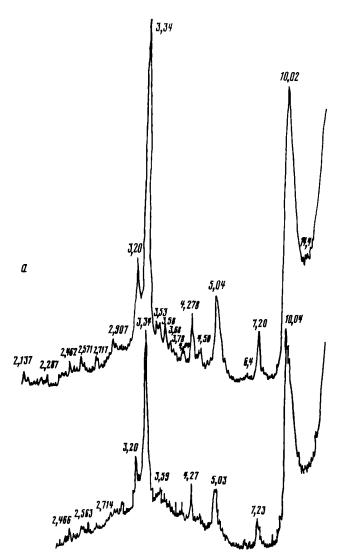
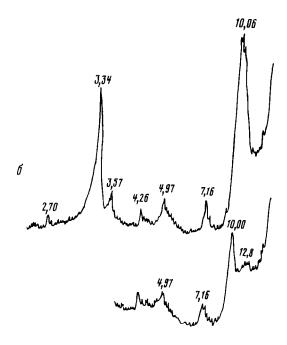


Рис. 16. Дифрактограммы пород: a — ачимовской свиты (Салым 118, глубина 2747—2747,7 м); b — абалакской свиты (Салым 118, глубина 2792,3—2799,3 м)

Породы баженовской свиты представлены темно-коричневыми до черных окремнелыми битуминозными глинами, значительно пиритизированными. От покрывающих и подстилающих отложений коллекторы баженовской свиты отличаются повышенным содержанием ОВ (8-23%), кремнистости (16-22%), повышенной пористостью (5,8-8%) и пониженной плотностью $(2,23-2,4~\text{г/cm}^3)$. Это явление наблюдается повсеместно, а не только в районах, где в рассматриваемой свите есть залежи нефти.

Породообразующими компонентами глин баженовской свиты являются глинистые минералы и свободная кремнекислота. Роль своеобразного



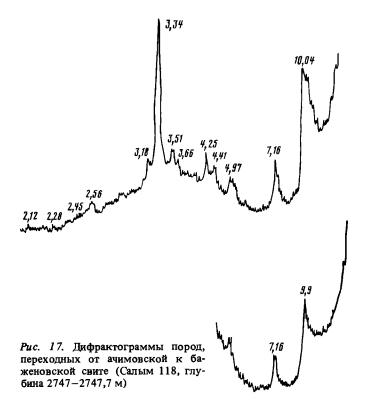
породообразователя играет гумусовое и сапропелевое ОВ, причем последнее преобладает.

При первом же сравнении дифрактометрических кривых отснятых образцов видна резкая разница в характере глинистой составляющей породачимовской и абалакской свит, с одной стороны, и баженовской, с другой.

Глины покрывающих и подстилающих баженовскую свиту пород имеют много общего (рис. 16). Основной компонент — гидрослюда, составляющая до 60% всей глинистой фракции, на дифрактограммах четко выражена высоким (10 Å) рефлексом. Значительна примесь смешанослойного компонента типа гидрослюда—монтмориллонит (сверху до 35, снизу до 60%). По данным электронографии, гидрослюда представлена диоктаэдрической разновидностью с модификациями 1M и $2M_1$, соотношение которых изменчиво. В некоторых образцах отложений ачимовской свиты их количества примерно равны. Подсчитанные параметры элементарной ячейки колеблются для разных образцов в следующих пределах: $a = 5,120 \div 6,208$ Å, $a = 8.87 \div 9.02$ Å.

На Салымской площади, в ачимовской и абалакской свитах, постоянна примесь каолинита (около 5%). На Ханты-Мансийской, Талинской и Пальяновской площадях, в подстилающих баженовскую свиту породах, количество каолинита резко возрастает — до 30%. Повсеместно присутствует примесь хлорита, отмечено небольшое количество кварца: $d_{\rm 3K~CH}=3,35$; $I_{\rm 3K~CH}=9$; $d_{\rm 7EO~p}=3,34$; $I_{\rm TeO~p}=10$.

В тех скважинах, где разрез хорошо охарактеризован керном, прослеживается постепенный переход от глин ачимовской свиты к глинам баженовской свиты (рис. 17). В этой зоне заметно ухудшаются отражающие свойст-

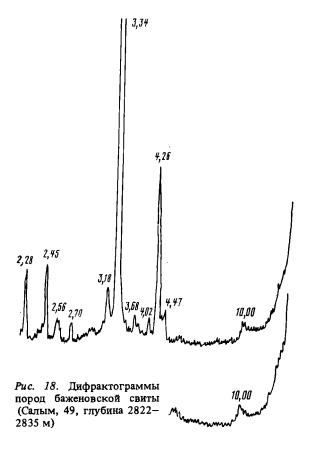


ва гидрослюд (степень их окристаллизованности), увеличивается количество смещанослойных минералов. Постоянна примесь каолинита.

Рентгенограммы пород баженовской свиты позволяют установить ряд отличительных признаков этой породы и, в первую очередь, ее глинистой составляющей (рис. 18).

Основной компонент глин баженовской свиты, а также подстилающих и покрывающих пород - гидростюда, но она в глинах баженовской свиты резко отличается от таковой в выше- и нижележащих отложениях. Электронографически это слюдоподобный компонент гидрослюда-монтмориплонит (1М) с низким совершенством структуры, соотношением слоев 2:1 и следующими параметрами элементарной ячейки: a = 5,118-5,140 Å, e == 8,865-8,900 А. Если основной 10 А-рефлекс гидрослюд ачимовской и абалакской свит на рентгенограммах составляет около 15 см, то баженовской - от 0,5 до 2 см, т.е. почти в 10 раз меньше. Причем рефлекс имеет галообразный характер — его ширина почти равна высоте, четко выражен шлейф в сторону малых углов. Такой характер рефлекса гидрослюды может свидетельствовать о напичии большой примеси разбухающего компонента. Однако выделить гидрослюду при помощи насыщения препарата глицерином здесь не удается — рентгенограмма посте этого изменяется слабо, что особенно четко проявляется на образцах скв. 49, 124, слабее скв. 118.

Рентгенограммы глин баженовской свиты отличаются непропорциональ-



но высокими небазальными рефлексами гидрослюды (4,47 и 2,56). Обычно в ориентированных препаратах последние невелики по сравнению с основным 10Å-рефлексом. Здесь же они имеют одинаковую высоту.

Указанные факты говорят о нарушенности или неразвитости базальных плоскостей гидрослюд баженовской свиты. Электронограммы подтверждают этот вывод более четкими рефлексами от плоскостей а и в. Возможно, по этой причине затруднителен подчет количества гидрослюд в баженовских породах, так как высота рефлекса 001 занижена не из-за их количества, а из-за качества.

Предполагая, что рефлексы гидрослюды ослаблены из-за высокой битуминозности или окремнения, породы в течение 3 и 15 мин обрабатывали ультразвуком, профиль рефлексов при этом не изменился. После воздействия хлороформа 10Å-рефлекс гидрослюды остался по-прежнему невысоким и широким.

Далее работа проводилась по схеме, предложенной сотрудинками ЗапСибНИГНИ. По их данным, наличие тонкодисперсного ОВ, тесно связанного с тонкодисперсными глинистыми минералами, значительно меняет дифракционную картину — рефлексы глинистых минералов проявляются очень слабо, создается впечатление их отсутствия.

В течение 10 сут образцы обрабатывались 15%-ным раствором перекиси водорода, затем, после отмывки, — 5%-ным раствором щавелевой кислоты в течение 6 ч. Для контроля записывались дифрактограммы образцов после каждого перечисленного этапа, до и после обработок и отмывок. В результате отчетливее стали выделяться полевые шпаты, а рефлексы гидрослюды не изменились. Последующая обработка ультразвуком не улучшила дифракционную картину. Однако аналогичная обработка образцов из нижележащих слоев существенно увеличила интенсивность рефлексов гидрослюды.

Из сопоставления данных рентгенограмм и электронограмм одних и тех же образцов следует, что структурные особенности глин баженовской свиты коренным образом отличаются от таковых выше- и нижележащих пород. В глинах баженовской свиты имеется устойчивый органоминеральный комплекс гидрослюды и разбухающего компонента (деградированная гидрослюда) с невысокой степенью кристалличности. Электронограммы некоторых образцов в данном соединении фиксируют почти аморфное вещество.

Высокая устойчивость органо-минерального комплекса, слагающего глины баженовской свиты, подтверждается следующими фактами. В процессе работы были испробованы самые различные способы подготовки препаратов для съемки на дифрактометре. Отмучивание глин занимало для одного и того же образца самое различное время — от суток до нескольких жедель. Во всех случаях проводился дифрактометрический контроль за состоянием глинистой фракции. Дифракционная картина баженовских глин весьма стабильна при различных способах приготовления препаратов. Другие породы реагируют на аналогичную обработку иначе, даже однократное заливание новой порции дистиллированной воды вызывает изменение профиля рефлекса смешанослойного комплекса (или уменьшение количества смешанослойного компонента, или ухудшение отражающих свойств, т.е. степени кристалличности) и иногда довольно значительное улучшение отражающих свойств гидрослюды — 10 Å-рефлекс становится выше и симметричнее. Хлорит и каолинит не меняют своих дифракционных картин.

Баженовская толща по косвенным признакам может быть расчленена на верхнюю и нижнюю. Так, после обработки перекисью водорода в образцах верхней части образовался гипс. А после воздействия щавелевой кислоты дополнительные рефлексы возникли в образцах нижней части толщи. Идентифицировать их однозначно пока не удалось.

Еще одна характерная особенность дифрактограмм пород баженовской свиты — повышенное содержание кварца и полевых шпатов ($d_{3\kappa \, cn} = 3,36$; $I_{3\kappa \, cn} = 9$) в пелитовой фракции.

Указанные особенности отчетливо проявляются во всех обработанных скважинах, кроме Ханты-Мансийской, и могут служить коррелирующими признаками, особенно в зонах контактов, где керн не всегда имеет точную привязку. По скв. 3 Ханты-Мансийской площади исследовалось всего два образца из баженовской свиты, и гидрослюда в них по своим структурным свойствам оказалась схожей с лежащими выше породами. Это может быть объяснено отсутствием в составе пород органического вещества, способного сорбироваться глинистыми минералами, а также отсутствием нефтеносности в скважине.

Выделения кремнезема в породах баженовской свиты часто имеют линзовидную форму (табл. V, a), но в большинстве случаев они равномерно (табл. V, б) рассеяны в породе [Клубова, 1961; Корж, 1968]. По вопросу об источниках кремнезема в породах баженовской свиты существуют различные точки зрения. По мнению С.Г.Саркисяна и Т.Н.Процветаловой [1964], аутигенный кремнезем первоначально имел частично вулканическое происхождение. По результатам исследований Т.Т.Клубовой [1977, 1979), накопление кремнезема в глинах баженовской свиты связано с начальным этапом диагенетического преобразования осадков, когда унаследованное от седиментогенеза обогащение поровых вод преимущественно биогенной кремнекислотой достигло стадии насыщения, и она выпала в осадок, вызвав окремнение глин. Диагенетическое окремнение баженовских глин способствовало образованию сравнительно жесткого, но ажурного каркаса, благодаря которому глинистое вещество внутри его уплотнялось при погружении менее энергично, чем это произошло бы в отсутствие каркаса. Последний содействовал: также сохранению достаточной пластичности и влажности, способствовавших образованию АВПД, которые до 20 МПа превышают гидростатическое. Существуют и другие точки эрения на образование АВПД [Степанов, Терещенко, 1973], однако этот механизм нельзя сбрасывать со счетов.

При микроскопическом изучении пород баженовской свиты в них отмечены характерные текстуры на мезо- и микроуровне, сформированные в результате взаимодействия породообразующих компонентов глин друг с другом в процессе осадкообразования.

В образовании мезотекстур главная роль принадлежит органическому веществу второго типа, которое, располагаясь слойками, приводит к вознижновению параплельнослоистых, петельчатых, линзовидно-слоистых мезотекстур. Некоторую роль играет также незначительная примесь терригенных минералов (от 1 до 8%) алевритовой и крупнопелитовой размерности (табл. $V, \varepsilon - e$).

Микротекстуры образуются распределением микроблоков и микроагрегатов глинистых минералов вокруг центров напр. жения, которыми являются кварцевые и карбонатные частички, а также стяжения кремнезема и органического вещества первого типа. Текстурная неоднородность на микроуровне создается также наличием участков, в которых глинистые минералы пропитаны органическим веществом (см. табл. V, e-e). В формировании текстурного облика пород существенная роль принадлежит окремнению пород.

Трудности диагностики глинистых минералов из пород баженовской свиты методами рентгеновской дифрактометрии и электронографии, описанные выше, вызваны теми процессами, которые происходили на их поверхности в стадию седиментогенеза и диагенеза. Среди этих процессов основной — необратимая сорбщия органического вещества поверхностью глинистых минералов. В породах баженовской свиты этот процесс протекал не одновременно.

Авторами установлено, что основой взаимодействия ОВ с минералами осадочных пород является сорбция органических ионов или радикалов активными центрами поверхности минералов. Благодаря такому механизму минералы осадочных пород сорбируют и каталитически преобразуют

не все OB, заключенное в породах, а только ту его часть, которая находится в виде истинных или коллоидных растворов. Несорбируемые компоненты преобразуются термически. Чем меньше несорбируемых компонентов в OB, тем меньше продуктов уплотнения остается в породе. Так, при взаимодействии монтмориллонита с бурым углем остаточное $C_{\rm opr}-3,00$, с зоопланктоном — 2,71, с синезелеными водорослями — 0,08%. Однако чем выше сорбщионная емкость пород, тем труднее десорбщия новообразованных уВ. Так, при преобразовании олеиновой кислоты на монтмориплоните остаточное $C_{\rm opr}$ 5,46, а на каолините — 1,5%. Показателем сорбщионных и каталитических возможностей осадочных пород является величина их обменной емкости.

Характерной особенностью глинистых минералов является их высокая способность к ионному обмену, а ионно-обменные реакции характеризуются большими скоростями. Именно поэтому глинистые минералы уже на пути через толщу воды в осадок достигают равновесия с катионами морской воды, из которой они в первую очередь сорбируют органические ионы.

В начальный этап диагенетического преобразования осадков получает развитие процесс выпадения кремнезема в твердую фазу. В этот же момент часть поверхности глинистых минералов, не занятая в седиментогенезе органическими ионами, пропитывается новообразованным кремнеземом. Последний, благодаря первоначально коллоидальной форме, как бы обволакивает поверхность микроблоков и микроагрегатов глинистых минералов. Для баженовского времени характерно высокое содержание органического вещества в породах и поровых водах. Поэтому в диагенезе органическое вещество сорбируется и глинистыми минералами и новообразованным кремнеземом, обволакивающим глинистые частички, гидрофобизуя поверхность как глинистых минералов без кремнезема, так и этой сложной системы, включающей глинистые минералы, новообразованный кремнезем и органическое вещество.

Существование пород баженовской свиты происходило в условиях повышенных пластовых температур (современные температуры $120-128^{\circ}$ С), наложивших отпечаток на их постседиментационную историю, прежде всего на характер преобразования заключенного в них органического вещества. Термографическое изучение пород баженовской свиты показало, что на кривой ДТА они дают хорошо развитый экзотермический эффект органического вещества ($T=200\div850^{\circ}$ С). На кривых ДТА образцов по разрезу баженовской свиты не наблюдается отчетливой закономерности в характере и расположении этого эффекта. В целом, кривые ДТА свидетельствуют о большом количестве и высокой степени преобразованности органического вещества, заключенного в баженовских отложениях (рис. 19). Интересно отметить, что по данным ДТА границы отложений баженовской свиты так же четко отбиваются, как и по данным рентгеновской дифрактометрии и электронографии.

Под влиянием повышенных температур часть сорбированного органического вещества преобразовалась в углеводороды. Одновременно произошла термическая деструкция органического вещества первого и второго типов. Но так как отношение глинистые минералы—органическое вещество в породах баженовской свиты невелико (2:1, реже 3:1), то в результате

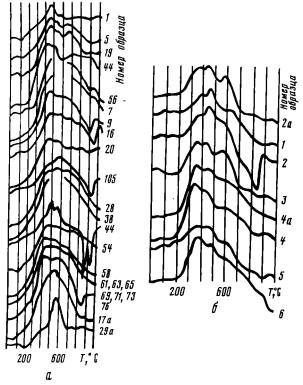


Рис. 19. Термографическая характеристика пород баженовской свиты, вскрытых скв. № 118 (a), 32 (б)

термокаталитического и термического преобразования органического вещества в породах осталось значительное количество тяжелых, обедненных водородом продуктов, необратимо сорбированных минералами по законам химической и физической сорбщи. Возникшая в результате этих процессов гидрофобизация поверхности минералов предопределила для этих пород возможность стать коллекторами нефти и газа.

При исследовании емкостных и фильтрационных свойств глинистых коллекторов было констатировано несоответствие определяемых различными методами физических констант коллекторов (пористости, проницаемости) дебитам нефти из них.

Для изучения особенностей строения порового пространства глинистых коллекторов и его роли в формировании их коллекторского потенциала, а также получения количественных характеристик пористости исследуемых пород на недопечатанных фотографиях с растрового электронного микроскопа тушью были обведены поры и поровые каналы. Обработанные таким способом фотографии обсчитывались на электронном вычислительном устройстве Квантимет-720 (методика Р.А.Конышевой и А.П.Розниковой [19776]), на котором определялись площадь пор, средний размер хорд пор, удельная поверхность (количестьо пересечений растровых линий с контурами пор, приходящееся на единицу секущей, т.е. на 1 мм), распределение

Таблица 11 Количественные показатели микропористости баженовских глин

| Зона | Размер хорд, мкм | | | | | |
|---------------------------|------------------|---------------|--------------|--|--|--|
| | Средний | Преобладающий | Максимальный | | | |
| Низких дебитов | 0,70-0,75 | 0,50 | 0,87 | | | |
| Максимальных деби- тов | 2,20-2,30 | 1,04 | 2,40 | | | |

Таблица 12 Числовые характеристики ослабленных зон пород

| Тек стура пород | Суммарная длина контактов, мм | Длина зон сочлене- ния на единицу пло- щади, мм/мм² | Коэффициент ориентировки | |
|------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------|--|
| Мезо <i>с</i> труктура | 28,41 | 5,25 | 1,446 | |
| Микротекстура | 0,884 | 70,75 | 1,623 | |

пор по размерам и ориентировка пор и трещин. Таким образом были получены количественные показатели микроструктуры глинистых коллекторов. Для них характерны большие значения удельной поверхности, что свидетельствует об извилистости пор и малом их размере. Влияние текстурного облика пород на конфигурацию пор оценивается коэффициентом ориентировки, который выражается отношением протяженности пор в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для слоистых текстур он изменяется в пределах 1,100—1,135, для массивных — не превышает 1,040.

Некоторые показатели микропористости баженовских глин, отнесенные к зонам с различными дебитами, даны в табл. 11.

Анализ этих данных показывает, что хотя в зонах высоких дебитов размер пор значительно крупнее, тем не менее, ни количество, ни размер пор не определяют суммарную емкость глинистых коллекторов, отраженную в дебитах, получаемых из этих пород.

Нашими исследованиями [Клубова, 1968, 1973, 1980] установлено, что основу промышленной емкости глинистых коллекторов, наряду с крупными порами, составляют зоны сочленения различных по текстуре участков, которые являются ослабленными зонами.

Числовые характеристики величин ослабленных зон получены на Квантимете-720 по методике Р.А.Коньшевой, А.П.Розниковой. Для определения длины зон сочленения текстур на мезоуровне использованы фотографии шлифов, длины зон сочленения текстур на микроуровне — снимки с РЭМ. В табл. 12 приведены некоторые результаты обсчета ослабленных зон в породах баженовской свиты из скв. 118 Салымской площади.

Приведенные данные показывают, что количество ослабленных зон

в глинах баженовской свиты по напластованию пород примерно в 1,5 раза меньше, чем перпендикулярно напластованию.

Ослабленные зоны хорошо заметны в шлифах и на снимках с РЭМ и иногда ошибочно принимаются за трещины. Разъединение пород по этим ослабленным зонам, как и трещиноватость, приводит к дроблению пород, но природа этих процессов разная.

Формирование текстурной неоднородности (ослабленных зон) заканчивается в конце диагенеза, когда из осадка образуется порода. Разъединение же этих зон и формирование коллекторского потенциала глинистых пород происходит в катагенезе в тектонически активных участках в момент заполнения пород нефтью.

Все известные месторождения нефти и газа, приуроченные к глинистым породам, располагаются в нижних этажах многопластовых месторождений, что свидетельствует о высокой энергии заполнения их нефтью, достаточной не только для заполнения расположенного на ее пути глинистого коллектора, но и ловушки в верхних структурных этажах.

Таким образом, глинистые породы становятся коллекторами в момент миграции в них нефти, которая раздвигает отдельные части породы по ослабленным зонам и заполняет их.

Анализ приведенного фактического материала позволяет сформулировать основные минералого-геохимические и текстурные предпосылки формирования промышленной емкости глинистых коллекторов.

- 1. Специфический вещественный состав глинистых пород, содержащих промышленную нефть, представленный гидроспюдой, кремнеземом и органическим веществом, геохимическое взаимодействие которых обусловило такие их свойства, как пониженная плотность, повышенная пористость, наличие жесткого, но ажурного каркаса из кремнекислоты и др.
- 2. Текстурная неоднородность как результат геохимического взаимодействия основных породообразующих компонентов пород. В местах сочленения разных по типу текстур образуются ослабленные зоны, которые являются основой коллекторского потенциала этого типа пород.
- 3. Гидрофобизация поверхности монокристаллов глинистых минералов, а значит и всей зоны контакта их друг с другом и с другими микрокомпонентами пород, сорбированным органическим веществом. Именно гидрофобизация зон контактов между составными частями пород способствует достаточно легкому разъединению отдельных частей породы при заполнении коллектора нефтью и определяет нефтеотдачу при разработке залежей, связанных с глинистыми коллекторами.

Глава 3

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОРОД-ПОКРЫШЕК КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ

ГЛИНИСТЫЕ ПОРОДЫ-ПОКРЫШКИ

Показателем экранирующих возможностей глинистых пород разного минерального состава является величина их обменной емкости. Однако, несмотря на отличия в экранирующих свойствах глин разного минерального состава, обусловленные величинами их обменной емкости, все глины без примеси терригенных или карбонатных минералов имеют низкие фильтрационные характеристики и могут экранировать залежи любого размера на всех этажах осадочного чехла.

Природные глины представляют собой полиминеральные и полидисперсные образования, в которых наряду с породообразующими глинистыми минералами постоянно присутствуют в различных количествах терригенные (кварц, полевые шпаты, хлориты, слюды) или карбонатные (кальцит, анкерит, доломит) минералы, часто в виде примесей, а иногда и в качестве породообразующих. Терригенные и карбонатные минералы ухудшают изолирующие свойства глинистых пород благодаря возникающим вокруг них зонам повышенной проницаемости.

Снижение экранирующих показателей глинистых покрышек зависит от количества, минерального состава и структуры терригенных и карбонатных минералов-примесей. Масштабы этого процесса определяются взаимоотношением основных компонентов пород друг с другом, т.е. текстурами.

Совместное нахождение в одной породе частиц разного минерального и гранулометрического состава приводит к возникновению сложных мезо-и микротекстур. Текстурный облик пород-покрышек, так же как и пород-коллекторов, тесно связан с их фильтрационнными характеристиками. В качестве примера приведем данные по глинам бобриковского горизонта, экранирующим залежи нефти в турнейском ярусе. При одинаковом минеральном составе (гидрослюда, каолинит) и количестве алевритовой примеси (35—40%), а также равной пористости проницаемость глинистых пород резко различна в породах разного текстурного облика. Проницаемость глин с линзовидно-слоистыми мезотекстурами в 3—5 раз выше проницаемости пород с беспорядочными мезотекстурами.

Различие в фильтрационных характеристиках пород с разными текстурами обусловлено тем, что зоны текстурного сочленения микроблоков глинистых минералов, действующих как один монокристалл, микролинз и слойков алевритового материала, стяжений карбонатных минералов и органического вещества образуют не поры, а полосы повышенной проницаемости. При этом породы с беспорядочными (массивными) мезотекстурами и неориентированными микротекстурами характеризуются одинаковой во всех направлениях проницаемостью, тогда как породы со слоистыми мезотекстурами и аксиальными микротекстурами обладают резкой анизотропией фильтрационных характеристик: по напластованию они выше, чем пергендикулярно напластованию.

Большие давления, которые испытывают глинистые (и не только глинис-

Таблица 13



тые) породы при вертикальной мигращии УВ, приводят к тому, что в этом направлении ослабленные зоны разъединяются энергичней, чем при латеральной, так как при споистых мезо- и микротекстурах мигращия по напластованию облегчена из-за большей протяженности ослабленных зон.

В формировании текстурного облика пород-покрышек, элементом которого является структура их порового пространства, существенная роль принадлежит ОВ. Органическое вещество в торого типа способствует образованию свойственных породам-покрышкам линзовидно-слоистых или петельчатых мезотекстур. Глины с линзовидно-слоистой текстурой, в образовании которой ведущая роль принадлежит органическому веществу в торого типа, характерны для пород туплеймской свиты, экранирующих газовые залежи на севере Тюменской области (табл. VI, а). При изучении деформационного поведения глинистых пород с линзовидно-слоистыми текстурами, образованными ритмичными чередованиями глинистых и органических слойков, было показано, что они создают повышенное сопротивление движению флюидов перпендикулярно напластованию (5,2—5,5 МПа) и пониженное — параллельно слоистости (3,8 МПа).

Органическое вещество третьего типа снижает проницаемость и повышает прочность покрышек, не изменяя их пластичность. Оно служит как бы цементом, благодаря которому породы становятся покрышками более высокого качества, чем аналогичные по составу породы, но лишенные сорбированного ОВ. Некоторую роль в улучшении экранирующих свойств глинистых пород-покрышек играет и ОВ второго типа, при преобразовании которого выделяются легко гидролизуемые подвижные компоненты, также сорбируемые глинистыми минералами. В глинистых породах, содержащих ОВ второго типа, вокруг его обрывков создаются причудливой формы участки повыщенной прочности. Улучшение экранирующих свойств таких пород пропорционально содержанию в них ОВ второго типа. Иллюстращией сказанного являются различия в качестве покрышек нефтегазовых залежей терригенного девона в Волго-Уральской области и нефтяных залежей мезозоя Быстринской и Пойкинской структур в Западной Сибири $(\mathsf{ra}\mathsf{fn}\,.\,\mathsf{VI},\, \mathit{6}-e)\,.\,\mathsf{O}$ оновными породоо бразующими глинистыми минералами в них являются гидрослюды и каолиниты. Они содержат значительную (15-25%) примесь терригенных минералов, распределенных слойками, но первые содержат значительное (до 15%) количество сорбированного ОВ, а вторые — практически его лишены, что и обусловило их различия в экранирующих свойствах.

На формирование экранирующих свойств пород-покрышек оказывают влияние и поровые воды. Для оценки роли воды в формировании экранирующих свойств, глинистых пород-покрышек важным является представление о структурированном состоянии того слоя, который контактирует с поверхностью частиц, и о роли катионов с различной плотностью заряда в сохранении структуры водных молекул.

Что касается концентрации электролитов в поровом растворе, то ее увеличение сопровождается уменьшением количеста сорбированной глинистыми минералами воды, т.е. увеличением их прочностных и ухудшением экранирующих характеристик. Солевой состав поровых вод также отражается на количестве и порядке водных молекул, тесно связанных со струк-

Таблица 14

Классификация глинистых, глинисто-алевритовых и глинисто-карбонатных пород по экранирующим свойствам

| Групп | а Мезо- и микро- | Сорбирован- ное ОВ и | Примесь частиц алев- | Изолирун | ощие каче | ства покрышек |
|-------|--|-------------------------|---|---|------------------------------------|---|
| | текстуры | текстуры ОВ, % | ритового и карбо- натного материа- лов, % | Способ- ность к трещино- образова- нию, 1/м | Давле- ние про- рыва, МПа | Газопроница- емость при все- стороннем дав- лении 1 МПа, $1\cdot 10^{-15}$ м ² |
| | Нассивные мезотекстуры | > 20 | < 1 | 10 | 5-8 | 2 · 10-7 |
| | Беспорядоч- ные микро- текстуры | 20–15 | < 5 | | | |
| II | Существенно слоистые ме- зотекстуры | 15-10 | 5-15 | 10-25 | 1-5 | $2 \cdot 10^{-7} \ 10^{-18}$ |
| | Аксиальные микротек- стуры | 10-5 | 15-30 | | | |
| III | Слоистые ме- зотекстуры | < 5 | 30-40 | 25-30 | < 1 | $< 1 \cdot 10^{-18}$ |
| : | Аксивльные с высокой сте- пенью упоря- доченности микротексту- ры | - | 40–50 | | | |

турными единицами поверхности глинистых частиц, а также на характере ионов, занимающих обменные позиции глинистых минералов.

Обменные ионы играют ведущую роль в образовании водных облаков вокруг микроагрегатов и микроблоков минералов монтмориллонитовой группы и сравнительно небольшую — минералов каолинитовой. Минералы группы гидрослюд занимают промежуточное положение. Количество и порядок ориентированных водных молекул связано прямой зависимостью с количеством калия в обменных позициях гидрослюд. Чем меньше калия, тем больше водных молекул вокруг гидрослюдистых частиц и тем менее организованы они. Поэтому минералы монтмориллонитовой группы будут по-разному связывать водные молекулы в зависимости от того, какой обменный ион находится в его обменных позициях, т.е. будут иметь различные количества структурированной воды и ее организацию разного порядка. Монтмориллониты, содержащие в обменных позициях калыций и магний, образуют крупные микроблоки и микроагрегаты, между которыми мало воды, и молекулы воды располагаются в строго определенном порядке. Вследствие этого глины, сложенные монтмориллонитом (кальциевым и магниевым), имеют более высокие прочностные и фильтрационные характеристики, чем сложенные натриевым монтмориллонитом (средние значения предела текучести соответственно равны 0,20 и 1,13 МПа).

Таким образом, формирование экранирующих возможностей глинистых пород-покрышек происходит под влиянием взаимодействия в процессе образования и существования пород таких важных компонентов, как минеральный состав, структурно-текстурные особенности, органическое вещество и поровые воды. Последний компонент влияет опосредованно через минеральный состав пород.

Ниже приводится классификация, связывающая генезис текстур, стадии литогенеза и свойства ілинистых пород как покрышек (табл. 13). Эти общие характеристики, дополненные цифровым материалом, служат основой для создания классификации глинистых пород с примесью терригенного и карбонатного материала, связывающих эти свойства глинистых пород с их способностью пропускать через себя жидкости и газы (табл. 14).

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ-ПОКРЫШКИ

Среди карбонатных пород, экранирующих залежи нефти и газа в различных отложениях, и в частности в отложениях терригенного комплекса нижнего карбона и карбонатного комплекса нижнего и среднего карбона Волго-Уральской области, преобладают микро- и тонкозернистые известняки массивной или слоистой мезотекстуры, а также глинистые известняки с содержанием глинистой составляющей до 35—40% и глины сильно известковистые, в которых глинистая и карбонатная части находятся примерно в равных количествах. Для двух последних разновидностей наиболее распространенными мезотекстурами являются массивные, в которых глинистое и карбонатное вещество образует однородную массу.

Все известняки в той или иной мере доломитизированы. Количество допомита и форма его выделения в известняках варьирует в широких пределах. Доломит различается также по условиям образования, однако большая часть его образовалась в диагенетическую стадию.

Часто карбонатные породы-покрышки содержат ОВ, которое накапливалось в них на стадии седиментации одновременно с накоплением самого карбонатного осадка. Представлено оно как обрывками растительного материала различного размера, сохраняющего в отдельных случаях остатки клеточного строения, так и захороненными продуктами органической жизни, протекавшей в водоеме.

Погребенное в минеральной массе карбонатного осадка органическое вещество этих двух крупных групп преобразуется по-разному в зависимости от того, в каком виде оно находится. Преобразование ОВ находит отражение в образовании аутигенных минералов. По воздействию на физикохимическую среду осадка, приведшему к аутигенному минералообразованию, Т.Т. Клубова разделила ОВ карбонатных пород на три типа подобно тому, как она это сделала для глинистых.

В отличие от терригенных и глинистых пород в карбонатных породах на органическом веществе первого типа не константировано образование графита, что свидетельствует, по-видимому, о меньшей длительности стадии диагенеза в карбонатных породах.

Диагенетическое уплотнение карбонатных осадков за счет частичного обезвоживания сопровождается преобразованием органического вещества второго типа. На первых этапах это сопровождается выделением гидроли-

зуемых компонентов, которые переходят в осадок, создавая вокруг участка с материнской органикой своеобразный ареал, размер которого контролируется свободным пространством между карбонатными частичками. В отличие от глинистых пород лишь незначительная часть гидролизуемых компонентов сорбируется карбонатными минералами вследствие их невысокой сорбщонной емкости.

Прочность связи между органическими ионами и карбонатными минералами колеблется в широких пределах, обусловленных тем, какие силы обеспечивают эту связь: кулоновские силы взаимодействия разнозаряженных частиц или силы Ван-дер-Ваальса, которые зависят от размера органических ионов или даже молекул. Чем мельче кристаллики карбонатных минералов и чем менее совершенна их кристаллическая структура, тем больше органических ионов может быть сорбировано их активными участками. Мелкие же кристаллики карбонатных минералов, не имеющие дефектов в кристаллической структуре, способны сорбировать органические молекулы, но в этом случае действуют не кулоновские силы, а только силы Ван-дер-Ваальса, благодаря которым органические молекулы как бы обволакивают кристаллики карбонатных минералов. Сорбция карбонатными минералами органических ионов и молекул повышает их пластичность.

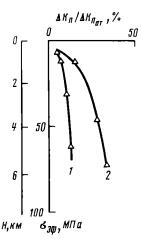
На заключительных этапах диагенеза в ОВ второго типа (гумусовой его части) происходит разрыв кислородных связей, сопровождаемый выделением значительного количества углекислоты, которая, в свою очередь, приводит к растворению карбонатного материала (первый этап растворения, по Г.И. Сурковой [1971]). В образующиеся пустоты мигрируют новообразованные продукты изменения ОВ второго типа.

В течение всей диагенетической стадии происходит приспособление седиментогенных карбонатных минералов к условиям диагенеза. В результате увеличивается размер карбонатных минералов (перекристаллизация), в отдельных случаях образовывается доломит, изменяются кристаллическая структура и состав карбонатных минералов: арагонит переходит в кальцит, высокомагнезиальный кальцит — в низкомагнезиальный, арагонит и кальцит — в доломит и т. д. [Клубова, Суркова, 1979]. В образующиеся пустоты мигрируют новообразованные продукты преобразования ОВ второго и третьего типов, что сопровождается упрочнением этих участков карбонатной породы-покрышки.

Новообразование доломита резко ухудшает экранирующие характеристики карбонатных и глинисто-карбонатных пород-покрышек из-за низкой обменной его емкости. Это ухудшение тем отчетливее, чем крупнее новообразованные кристаллы доломита. Вокрут крупных стяжений и отдельных кристаллов доломита, возникших в результате диагенетического перераспределения вещества, образуются участки повышенной проницаемости как результат сочленения минеральных образований с различной обменной емкостью.

Литификация карбонатного осадка служит естественным рубежом, который делит постседиментационную историю карбонатных пород на диагенез и катагенез [Суркова, 1971].

Преобразование органических и минеральных частей карбонатной породы, протекавшее в условиях все уменьшающегося количества воды, заканчивается литификацией карбонатного осадка. Катагенетическое пре-



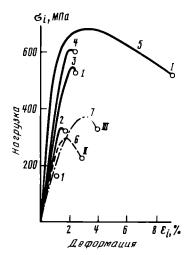


Рис. 20. Изменение коэффициента пористости $\Delta K \pi / \Delta K \pi_{\text{ОТН}}$ мелкозернистых известняков в зависимости от эффективного напряжения при t 20° C Кривые: $I - K \pi = 5,1\%$; $2 - K \pi = 1,8\%$ [Павлова, 1975]

Рис. 21. Диаграммы деформаций известняка микрозернистого при неравномерном трехосном сжатии при температурах, °C: I – 20, II – 100, III – 200; при значениях $\sigma_{3\Phi}$, МПа: $I=0,1;\ 2=50;\ 3=90;\ 4=120;\ 5=200;\ 6=50;\ 7=100$ [Павлова, 1975]

образование возникшей породы различно в зависимости от того, присутствуют в ее составе глинистые и органические компоненты или нет. В тонкозернистой карбонатной породе без глинистой и органической примеси изменение пористости под действием внешнего давления практически не происходит до глубин около 5 км (рис. 20). Однако повышение температуры даже при небольших давлениях приводит к некоторому разуплотнению карбонатных пород, которое тем выше, чем более тонкозерниста порода [Павлова, 1975]. Такой эффект объясняется тем, что тонкозернистая карбонатная масса становится более пластичной под влиянием температуры. Экранирующие качества пород даже несколько улучшаются, но до определенного предела, после которого карбонатная порода резко упрочняется, приобретает способность к трещинообразованию, крайним выражением чего может явиться смена качества породы, которая из покрышки станет коллектором (рис. 21).

Покрышками залежей нефти и газа в каменноутольных отложениях Волго-Уральской провинции служат пелитоморфные известняки и породы, состоящие примерно из равных количеств глинистого и карбонатного материала. Глинистая часть представлена гидрослюдой с незначительным количеством разбухающих пакетов в смеси с каолинитом (от 6 до 15%), а карбонатная — кальцитом и доломитом. Карбонатные прослои состоят из пелитоморфных, глинистых, изредка алевритистых известняков. Микротекстуры агрегатные, близкие к аксиальным. Характерные мезотекстуры показаны на табл. VII, a, δ .

Карбонатные породы с примесью глинистого и органического вещества, как правило, приобретают слоистую или близкую к слоистой текстуру.

Указанные компоненты увеличивают пластичность карбонатных пород, что делает их покрышками более высокого качества, но вместе с тем создают текстурную неоднородность, что влечет за собой анизотропию деформации объема пород. Эта анизотропия деформационного поведения глинисто-карбонатных пород с органическим веществом сопровождается распадом породы на куски по зонам контакта разных по составу участков. Зоны сочленения глинистых и карбонатных минералов особенно ослаблены, так как между ними отсутствуют кулоновские силы притяжения, а силы Ван-дер-Ваальса очень слабы из-за высокой дисперсности контактирующих минералов.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что в катагенезе карбонатные породы претерпевают ряд изменений, связанных с потерей ими той небольшой пленки воды, которая до некоторой степени защищала их от воздействия температуры и давления, и начинают растрескиваться как по зонам контактов отдельных фрагментов породы, так и по ослабленным участкам самих фрагментов. Такими ослабленными участками фрагментов являются участки глины, где расположены карбонатные или терригенные минералы, которые, как показали эксперименты [Клубова, 1973, 1980], являются концентраторами напряжений, в непосредственной близости от которых происходит переориентировка глинистых минералов и пелитоморфных карбонатных микрокристалликов. На табл. VII, в, г приведены микрофотографии ненарушенных сколов глины известковистой и известняка глинистого, на которых отчетливо видно, как глинистые и карбонатные частички облекают любые компоненты, обладающие большей прочностью и способствующие концентрации напряжений при деформации породы.

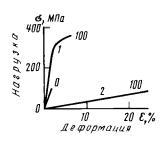
Эти же особенности формирования ослабленных зон обусловливают и поведение в катагенезе глинисто-карбонатных коллекторов нефти. Это на примере верхнемеловых карбонатных коллекторов Предкавказья отмечала А.Д. Везирова, а каменноугольных отложений Пермского Прикамья — Γ .Н. Юрель [1978].

Связь текстурных особенностей карбонатных и глинисто-карбонатных покрышек с их изолирующими качествами видна из табл. 13, 14.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ-ПОКРЫШКИ

Среди пород-покрышек нефтяных и газовых залежей нередки гидрохимические отложения, представленные в основном каменной солью и ангидритами. Такие породы экранируют нефтяные и газовые залежи в пермских отложениях Волго-Уральской области, девонских — Днепровско-Донецкой впадины, юрских и меловых — Средней Азии и др.

На первых этапах изучения гидрохимических пород-покрышек [Розанов, 1962; Хендин, Хагер, 1963, 1966] было установлено, что под действием сравнительно невысоких всесторонних давлений хрупкие в естественных условиях породы деформируются без потери пластичности, без образования трещин. Дж. Хендин и Р. Хагер показали, что при одноосном сжатии и нормальной температуре ангидрит деформируется только упруго, а при той же температуре и дифференциальном напряжении 100 МПа пластическая деформация его достигает 7% (рис. 22). Деформация сухих монокристаллов галита при температуре 24°С и дифференциальном напряже-



Puc. 22 Зависимость между напряжением и деформацией каменной соли и ангидрита

1 — ангидрит; 2 — галит [Савченко, 1977]

нии 100 МПа составила, по данным Дж. Хендина и Р. Хагера, чуть больше 24%, т.е. была почти в 4 раза больше, чем у ангидрита [Савченко, 1977].

Экспериментальные исследования В.П. Савченко и Я.А. Берето показали, что каменная

соль, гипс и ангидрит способны приобретать при всестороннем (или даже только боковом) давлении значительную пластичность, которая обычно сопровождается упрочением породы. Важным фактором, способствующим росту пластичности этих пород в пластовых условиях, является отсутствие в каменной соли, гипсе и ангидрите поровой воды, находящейся в земной коре под гидростатическим давлением и оказывающей противодавление всестороннему сжатию породы. Изменения пределов прочности каменной соли, гипса и ангидрита на сжатие в зависимости от величины бокового давления приведены в табл. 15 (данные В.П. Савченко, Я.А. Берето).

Для достижения ангидритом таких же величин пластической деформации, как у каменной соли или гипса, необходимо, чтобы на него воздействовало всестороннее сжатие, примерно в 3—4 раза выше, чем на галит и гипс. Следовательно, ангидритовые покрышки надежнее экранируют залежи нефти и газа на больших глубинах, чем галитовые и гипсовые.

Эти экспериментальные данные получили убедительное подтверждение при анализе размещения месторождений нефти и газа в пределах Бухарской и Чарджоуской ступеней [Берето, 1972]. На Чарджоуской ступени, где развиты мощные толщи галита, газовые залежи имеются только в юрских ловушках. В меловых отложениях, несмотря на благоприятные структурные и литологические условия, газовые месторождения отсутствуют. В.П. Савченко и Я.А. Берето объясняют этот факт высокими газоупорными свойствами галита, который препятствует проникновению УВ из юрских в меловые отложения.

Распределение залежей в разрезе месторождений Бухарской ступени, где верхнеюрская эвапоритовая толща представлена одним ангидритом,

 Таблица 15

 Пределы прочности минералов на сжатие в зависимости от бокового давления, МПа

| Ангидрит | | Галит | | Гипс | |
|-----------------|-----|-------|--------------------|-----------|-----|
| _{Рбок} | σсж | Pook | $\sigma_{\rm cas}$ | P_{for} | σсж |
| 0 | 60 | 0 | 20 | 0 | 22 |
| 7,5 | 108 | 2,5 | 37 | 3,0 | 45 |
| 15 | 139 | 5 | 44 | 7,0 | 62 |
| 25 | 160 | 7,5 | 56 | 21 | 88 |
| 30 | 180 | 15 | 82,5 | _ | _ |
| 38 | 208 | 20,5 | 90 | _ | _ |

Гайстини I

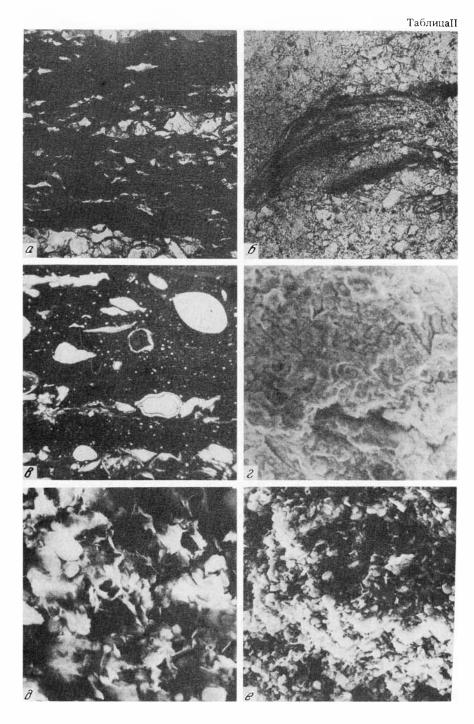
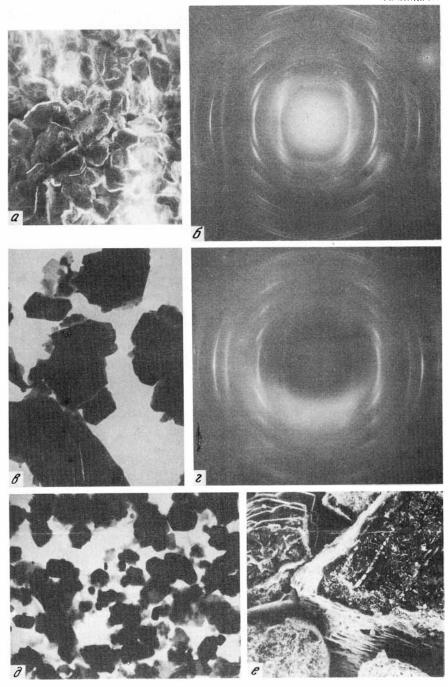
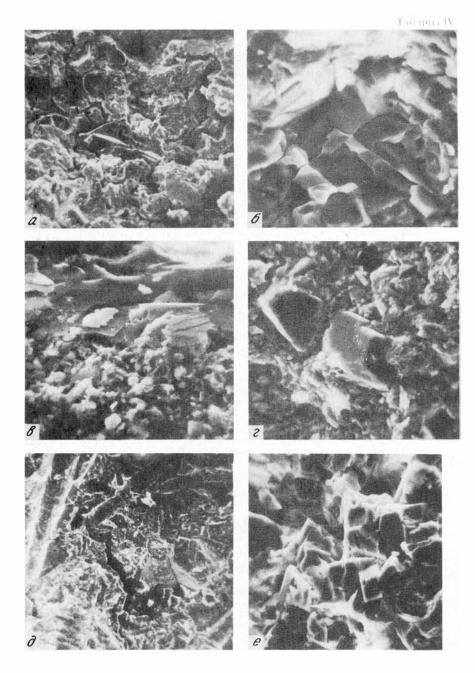


Таблица III





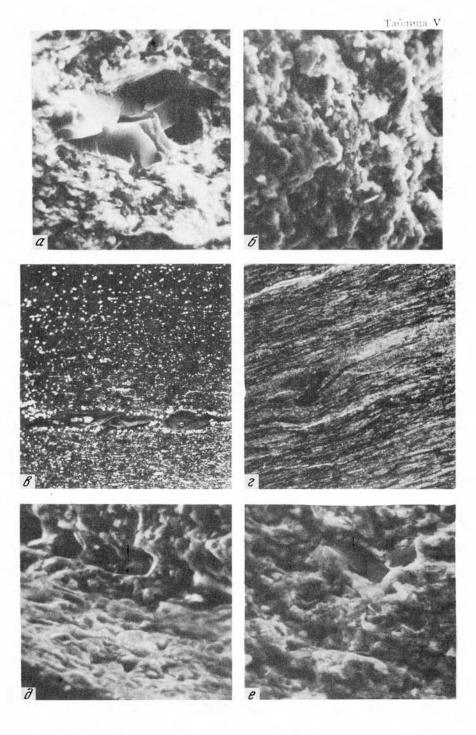
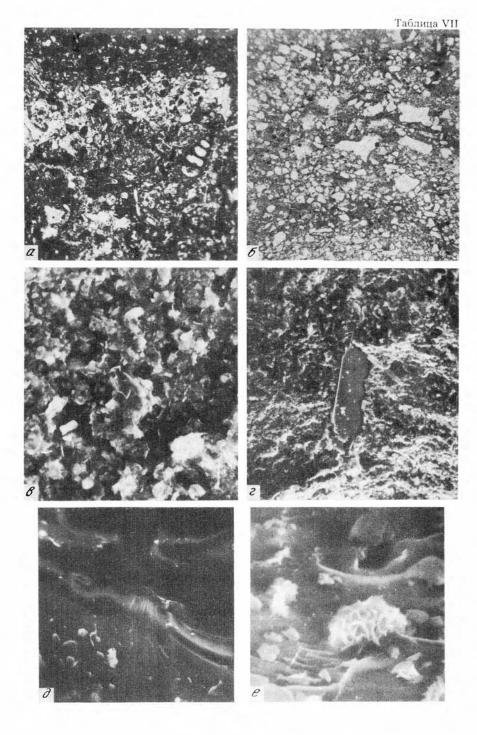
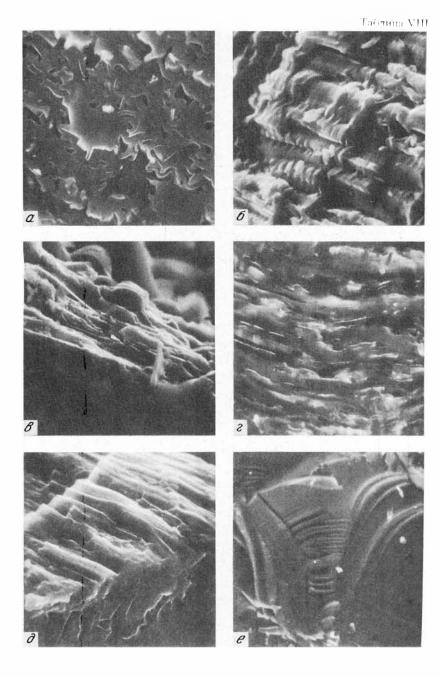
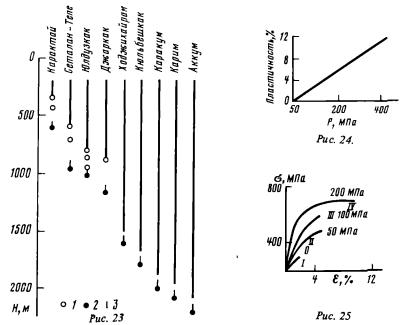


Таблица VI







Puc. 23. Схема развития газовых залежей в меловых отложениях Бухарской и Чарджоуской ступеней в зависимости от глубины залегания ангидров киммеридж-гитона [Берето, 1972]

I — газовые залежи в меловых отложениях, 2 — газовые или газонефтяные залежи в юрских отложениях, перекрытые ангидритом, 3 — мощность ангидритов (в 1 см — 20 м)

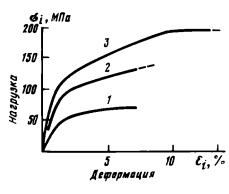
Рис. 24. Пластичность ангидрита в зависимости от среднего давления при T 20° C [Савченко, 1977]

Рис. 25. Зависимость между деформацией и напряжением ангидрита, деформированного в сухом состоянии [Савченко, 1977]

неравномерно. Здесь залежи есть и в юрских, и в меловых отложениях. В то же время на ряде структур, несмотря на наличие в меловых отложениях ловушек, коллекторов и покрышек, залежи есть только в юрских ловушках.

Я.А. Берето построил схему развития газовых залежей в зависимости от глубины залегания ангидритов (рис 23) и показал, что там, где ангидриты залегают на глубине меньше 1300 м месторождения есть и в юрских, и в меловых отложениях. На больших глубинах залегания ангидритовой покрышки залежи есть только в юрских отложениях, так как с ростом глубины пластичность ангидритов увеличивается и улучшаются их экранирующие свойства. На меньшей глубине под влиянием напряжений в ангидритах развивается трещиноватость и увеличивается проницаемость.

Экспериментальные кривые зависимости деформации ангидрита от давления при 20° С приведены на рис. 24, 25, из которых видно, что пластичность ангидрита прямо пропорциональна среднему давлению. При воздействии на ангидрит дифференциального напряжения (когда всестороннее давление отсутствует) он деформируется только упруго, т. е. ведет



Puc.~26. Диаграммы деформаций каменной соли при неравномерном трехосном сжатии: $I-\sigma_{\rm OH}=25$ МПа, $T=20^{\circ}$ С; $2-\sigma_{\rm OH}=50$ МПа, $T=20^{\circ}$ С; $3-\sigma_{\rm OH}=100$ МПа, $T=100^{\circ}$ С [Павлова, 1975]

себя как хрупкое тело (см. рис. 25). Пластически он деформируется только при всестороннем давлении, с ростом которого увличивается пластическая деформация ангидрита (см. рис. 25). Последний факт чрезвычайно важен, так как в земной коре

все породы, в том числе и ангидриты, находятся в условиях неравномерного, но всестороннего сжатия, величина которого зависит от глубины их залегания. Так, предел прочности ангидрита в нормальных условиях равен 130 МПа, а при наличии всестороннего давления в 50 МПа он равен 281 МПа [Савченко, 1977].

Каменная соль обладает значительно более высокой пластичностью, чем ангидрит. При всестороннем давлении в 100 МПа и дифференциальном напряжении в 50 МПа (при температуре 24° C) пластическая деформация галита достигает 24%. Повышение температуры также приводит к повышению пластичности галита и ангидрита (рис. 26).

В отдельных прослоях соли отмечаются как битуминозное вещество, так и продукты его преобразования — углеводородные газы. М.К. Калинко обращает внимание на такие особенности газов во включениях соляных пород: 1) содержание газов в различных солевых породах неодинаково; 2) в каменной соли их содержание выше, чем в калийной; 3) нередко среди углеводородов отсутствует метан и присутствуют более тяжелые его гомологи. Количество ОВ в пластах соли меньше того, что было в них в начальные стадии седиментогенеза.

Включения газов в соленосных породах понижают их фильтрационные показатели благодаря тому, что вокрут этих включений, как и любых других включений, будь то алевритовые, глинистые или карбонатные частички, образуются ослабленные зоны, увеличивающие проницаемость пород.

Д. Фуллер и другие в 1969 г. опубликовали результаты детального микроскопического изучения ангидритов и доломитов в соленосной толще Элк-Пойнт (Западная Канада), в которых показали, что расположенное в них слойками органическое вещество имеет сингенетическое происхождение [Калинко, 1974]. Зоны сочленсния слойков органического вещества с солью тоже ослаблены, что необходимо учитывать при прогнозе качества гидрохимических покрышек.

Глава 4

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Нами были исследованы угли Кузнецкого и Донецкого угольных бассейнов различного петрографического состава и разных стадий метаморфизма — от длиннопламенных до антрацитов. Определение петрографического состава углей проводилось по микрокомпонентам (ГОСТом 9414-60).

По макропризнакам исследованные угли подразделены на типы.

- I блестящие угли. Это угли черного цвета, однородные, хрупкие, наиболее простые по петрографическому составу, состоящие на 80—95% из витринизированного вещества, с более или менее ясно выраженной структурой растительных тканей, чаще однородные (табл. 16).
- II полублестящие угли. Внешне это блестящие угли, текстура которых подчеркивается наличием штрихообразных и тонких полос матового угля. Они на 60—75% состоят из витринизированного вещества. Фюзенизированные компоненты играют подчиненную роль. Липоидная группа, представленная микроспорами и кутикулами, в некоторых образцах составляет 9—15%.
- III полуматовые угли. Макроскопически это полублестящие угли, преимущественно неясно- и широкополосчатые. Полосчатость их обусловлена чередованием блестящего угля и матового. Характеризуются довольно сложным петрографическим составом, количество витринизированного вещества 30—50, семивитринита 20—30, лейптинита от долей процента до 14%. По сравнению с блестящими и полублестящими углями отличаются повышенным содержанием семивитринита и фюзенита.

По степени первичной окисленности органические компоненты разделяются на четыре группы: витринита (неокисленные), семивитринита (слегка окисленные), семифюзенита (среднеокисленные), фюзенита (сильноокисленные). Разделение микрокомпонентов на эти группы производится по цветовым оттенкам и отражательной способности. Внутри группы микрокомпоненты различаются между собой по степени сохранности признаков их первоначального клеточного строения.

Степень сохранности растительных тканей, обусловленная характером исходного материала, позволяет разделить витринит на a, δ , e, ϵ .

Витринит а. Остатки растительных тканей, в которых подмечена ботаническая структура, несущая следы начальной стадии набухания (гелификации). Такие фрагменты относятся к древесным тканям — ксилиниту и листовым тканям — паренхиту. Содержание этих компонентов в образцах углей незначительное (см. табл. 16).

Витринит σ . Растительные ткани, прошедшие более глубокую стадию разложения, чем витринит a. Полости клеток полузаплывшие или почти заплывшие. В некоторых фрагментах процесс набухания стенок клеток протекал неравномерно. Встречаются в углях в виде довольно крупных и мелких линзочек с различными оттенками серого цвета, не имеющих

Таблица 16 Количественный петрографический состав углей по микрокомпонентам, %

| Номер об- разца | Группави та (Vt) | атрини- | Группа (Sv) | семивитр | инита | Группа фюзенита (F) | | | |
|--------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|---------------------|----------------|----------------|--|
| | Vt ₁ | Vt ₂ | Sv ₁ | Sv ₂ | Sv ₃ | F ₁ | F ₂ | F ₃ | |
| | | | І— бле | стящи | е угли | | _ | | |
| 44 | 73 | 6 | 4 | 2 | 10 | 5 | _ | _ | |
| 88 | 83 | Д.пр. | 2 | Д.пр. | 3 | 7 | 2 | 3 | |
| 33 | 17 | 66 | 1 | | 1 | 7 | 1 | 2 | |
| 20 | 24 | 72 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | |
| V-38 | 91 | 5 | _ | _ | _ | 2 | 2 | | |
| V-17 | 89 | _ | _ | _ | _ | 5 | Д.пр. | _ | |
| 54 | 92 | 5 | _ | _ | _ | _ | _ | 3 | |
| | | II | – пол v | блестя: | шие уг | и | | | |
| 30 | 46 | 16 | 2 | 13 | 4 | 8 | 5 | 1 | |
| 26 | 40 | 22 | 9 | 21 | 2 | 1 | _ | 1 | |
| 28 | 57 | 11 | 2 | 9 | 11 | 7 | 1 | _ | |
| 18 | 46 | 25 | 2 | 12 | 1 | 10 | - | _ | |
| 26 | 50 | 23 | 5 | 7 | _ | 8 | _ 5 | 2 | |
| V-16 | 61 | 13 | 6 | _ | _ | 3 | 2 | _ | |
| V-10 V-129 | 59 | 18 | 7 | _ | 1 | 4 | 2 | _ | |
| 62 | 61 | 7 | 4 | 5 | 1 | 12 | 11 | | |
| V-63 | 58 | 9 | 4 | 8 | _ | 11 | 3 | _ 7 | |
| V-03 V-18 | 58 51 | 15 | 12 | 0 | - | | 3 7 | | |
| V-18 61 | 70 | 12 | 2 | _ | 1 | 15 6 | / 19 | _ | |
| ~- | | | | матові | _ | | -/ | | |
| 35 | 23 | 10 | 1 — полу 7 | 11 | ые угли З | 13 | 4 | 17 | |
| 38 | 14 | 22 | 5 | 21 | 1 | 12 | 2 | 16 | |
| 27 | 25 | 12 | 7 | 22 | 4 | 15 | 5 | 5 | |
| 39 | 30 | 8 | 7 | 22 | 2 | 4 | 11 | 8 | |
| 42 | 20 | 18 | 9 | 17 | 4 | 19 | 3 | 5 | |
| 37 | 27 | 12 | 9 | 5 | 3 | 18 | 8 | 13 | |
| 41 | 31 | 8 | 7 | 8 | 4 | 22 | 7 | 4 | |
| 43 | 35 | 6 | 6 | 5 | 9 | 14 | 10 | 1 | |
| 31 | 29 | 15 | 12 | 24 | 5 | 8 | 1 | 1 | |
| II-a | 9 | 40 | 5 | 24 | _ | 15 | 7 | - | |
| V-7 | 32 | 24 | 15 | 14 | _ | 6 | 2 | 4 | |
| V-82 | 23 | 23 | 24 | 2 | _ | 12 | _ | 2 | |
| 60 | 30 | 10 | 20 | 7 | _ | 8 | 10 | 11 | |
| 34 | 11 | 10 | 4 | 12 | 4 | 24 | 3 | 27 | |
| 44 | 27 | - | _ | - | - | 58 | 8 | 7 | |
| 40 | 22 | 8 | 10 | 11 | 7 | 17 | 11 | 7 | |
| V-59 | 29 | 8 | 4 | 6 | 1 | 20 | 25 | 2 | |
| V-39 V-127 | 16 | 10 | 15 | 15 | _ | 20 | 25 15 | 4 | |
| V-127 V-122 | 26 | 21 | 1 | 5 | _ | 20 27 | 13 7 | 13 | |
| 32 | 20 | 8 | 3 | 2 | - | | | | |
| V-134 | 20 12 | 20 | 3 4 | | 55 | 2 | 1 | 6 | |
| 4 ~1 34 | 12 | 20 | 4 | 13 | - | 40 | 5 | 6 | |

Примечание. Vt_1 — коллинит, Vt_2 — теленит, Sv_1 — семиколлинит, Sv_2 — семителенит, Sv_3 — микстинит, F_1 — семифюзенит, F_2 — микринит, F_3 — фюзенит,

| | Группа | лейптини | та (L) | Степень | антралитиф | Степень сохран- ности первоначаль- | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|---------------------------------------|------------------------------|
| F ₄ | L ₁ | L ₂ | L ₃ | R ⁰ | 10 <i>R^a</i> , усл. един. | Стадия катагене- за | ного строения вит- ринита |
| T | - 1 | | I | -блес | тящие у | гли | |
| _ | _ | _ | _ | - | 143 | VIII-IX | б, г |
| - | _ | _ | _ | _ | 92 | IV | б, г |
| 1 | 4 | _ | _ | - | 84 | II–III | б, г |
| _ | 4 | _ | _ | - | 96 | IV | а, г |
| _ | _ | _ | _ | 1,60 | _ | IV-V | б, г |
| 6 | - | _ | _ | 1,08 | - | III - | г |
| | _ | _ | _ | 3,79 | _ | VIII-IX | . · · |
| | | | II – | полуб | пестящи | еугли | |
| Д.пр. | 5 | Д.пр. | _ | _ | 82 | II | б, г |
| | 1 | 3 | _ | _ | 158 | Выше Х | |
| 2 | _ | _ | _ | | 80 | Ц | . <u>-</u> , с, с б, г |
| _ | 4 | _ | _ | _ | 79 | II | б. г |
| _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | б, г |
| _ | 9 | 6 | _ | 0,70 | _ | I | б, г |
| _ | 5 | 4 | _ | _ | _ | _ | б, г |
| _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | б, г |
| | Д.пр. | _ | _ | _ | _ | _ | б, г |
| _ | д.пр. — | _ | _ | 1,46 | _ | īv | б, г |
| _ | 2 | _ | _ | _,,,, | _ | _ | 2 |
| | _ | | | = 0 = v | матовые | V F 7 W | · · |
| | | | 111 | – полу | | | _ |
| 8 2 | 4 | - | - | _ | 80 | П | б, в, г |
| | 5 | _ | | _ | 82 | П | а, б, г |
| 1 | 4 | _ | - | _ | 80 | II | a, a, z |
| 7 | 1 | _ | _ | _ | - | - | б, г |
| _ | 5 | - | _ | _ | 79 | II | a, e, z |
| 1 | 4 | _ | _ | _ | 81 | II | а, в, г |
| 5 | 4 | - | _ | - | 80 | II | а, б, г |
| 7 | 6 | 1 | _ | _ | 80 | II | в, г |
| _ | 5 | - | _ | _ | - | _ VII_VII | а, б, в, г |
| _ | _ | _ | - | _ 0,54 | 126 | | , - |
| - | 3 | _ | _ | 0,34 | - | I . | а, в, г |
| _ | 10 | 4 | _ | _ | _ | _ | б, г |
| _ | 4 | - | _ | _ | - | _ | а, в, г |
| 2 | 3 | _ | _ | _ | 82 | II — | a, e, e |
| Д.пр. | _ 4 | - | _ | _ | - 02 | | б, г |
| 3 | | _ | - | _ | 82 | II | б, г |
| 4 | 1 | | - | _ | - | _ | а, в, г |
| 1 | 2 | _ | _ | _ | _ | _ | a, e, e |
| _, | _ | - | _ | _ | _ | _ | б, г |
| 3 | - | - | _ | - | _ | - | а, г |
| _ | _ | _ | _ | _ | - | | а, в, г |

 ${\bf F_4}$ — склеротинит, ${\bf L_1}$ — споринит, ${\bf L_2}$ — кутинит, ${\bf L_3}$ — резинит, ${\it R^0}$ — отражательная способность. Д.пр. — доли процента.

четких контуров и сливающихся с соседними гелифицированными компонентами. Содержание его в образцах углей сравнительно большее, и он преобладает над витринитами *а*, *в*.

Витринит в. Гелифицированные остатки растительных тканей, отличительной особенностью которых является наличие более или менее четко выраженной клеточной структуры при полном заполнении клеточных полостей аморфным ОВ. Структура у этих компонентов бывает различна и зависит от ботанической принадлежности ткани. Чаще всего стенки клеток имеют прямоугольную или овальную форму, иногда они образуют ломаные или слегка волнистые линии, идущие вдоль или поперек фрагмента. Витринит в характерен для образцов кузнецких утлей (табл. 16).

Витринит г. Сильно разложившиеся растительные ткани, утратившие клеточное строение, не имеющие четко выраженного контура и служащие цементирующим веществом для других компонентов. Является одним из основных компонентов группы витринита (табл. 16).

Группа семивитринита. Компоненты этой группы представляют собой остатки растительных тканей, испытавших в период своего разложения слабое воздействие окислительных процессов (фюзенизации). В структурном отношении в них отмечаются такие же особенности, как в компонентах группы витринита.

Группа фюзенизированных компонентов. К ним относятся остатки растительных тканей, которые в торфяную стадию подверглись различному, но довольно сильному воздействию окислительных процессов (фюзенизации). Это структурные фрагменты, характеризующиеся по сравнению с витринизированным веществом высоким рельефом, наибольшей твердостью и отражательной способностью. Эти компоненты в процессе углефикации изменяют свой состав и свойства.

Таким образом, исследованные образцы углей имеют различный петрографический состав, в котором наблюдаются все переходы от хорошо сохранившейся растительной структуры до ее полного исчезновения. В основном это относится ко ІІ и особенно ІІІ типам угля, характеризующимся наиболее разнообразным и сложным микрокомпонентным составом, который обусловлен переходами от группы витринита к группе фюзенита через семивитринит и семифюзенит.

Особенностям состава и свойств витринита придается особое значение в связи с изучением степени преобразованности углей, так как отражательная способность витринита находится почти в линейной зависимости от глубины погружения углей в земную кору, т. е. от геологических факторов метаморфизма.

Рентгенографическая характеристика концентрированного органического вещества

Все природные твердые ископаемые органические вещества по типу залегания можно подразделить на две основные формы — концентрированную и рассеянную. В свою очередь, в зависимости от генезиса, обусловленного исходным веществом и условиями преобразования материала, все виды ископаемого ОВ как концентрированных так и рассеянных форм подразделяются на гумусовое и сапропелевое.

Таблица 17

Шкалы катагенеза и графитизации ископаемого органического вещества гумусового типа

| | Шкала ка | тагенеза | Шкала графитизации (по коэффи- | | | | |
|-----------|------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|--|
| ro | CT 21489-76 | | по Н.Б. Вассое- вичу | циенту дифракции М) | | | |
| R°,% | Стадия ка- тагенеза | Группа стадий ка- тагенеза | | M, % | Стадия графитизации | Семейство гумусово- го НОВ | |
| 0,30 | 0, | Буро- | ПК | 38-41 | Б, | Бурых | |
| 0,30-0,39 | 0, | угольная | | 41-43 | Б | углей | |
| 0,40-0,49 | 03 | | | 43-44 | Б | | |
| 0,50-0,64 | I | Каменно- | MK_1 | 45-47 | $\kappa_{_1}$ | Каменных | |
| 0,75-0,84 | II | угольная | MK_2 | 47-50 | K_2 | углей | |
| 1,00-1,14 | III | | MK_3 | 50-52 | K₃ | | |
| 1,30-1,49 | IV. | | MK₄ | 52-54 | K₄ | | |
| 1,75-1,99 | v | | MK _s | 54-58 | K, | | |
| 2,00-2,49 | VI | | AK_1 | 58-62 | K_6 | | |
| 2,50-3,40 | VII-VIII | Антраци- | AK_2 | 63-65 | $\mathbf{A_i}$ | Антрацито | |
| 3,41-4,40 | VIII–IX | REGOT | | 65-69 | $\mathbf{A_2}$ | | |
| 4,41-5,50 | IX | | AK ₃ | 69-73 | A_3 | | |
| 5,50 | X | | | 73–77 | A_4 | | |
| _ | _ | _ | _ | 78-81 | $A_{\mathfrak{s}}$ | Супер- | |
| _ | - | - | _ | 81-84 | $\mathbf{A_6}$ | антрацитог | |
| _ | - | | | 85-88 | $\Gamma_{\mathbf{i}}$ | Графитов ¹ | |
| _ | _ | _ | _ | 88-92 | Γ_{2} | | |
| _ | _ | - | _ | 92-95 | Γ_3 | | |
| _ | - | _ | _ | 95-98 | Γ_4 | | |

 $^{^{1}}$ Новые семейства, выделенные по коэффициенту дифракции M.

Концентрированная форма залегания ископаемого ОВ гумусового типа — это месторождения торфа, бурого и каменного угля, антрацитов, графитов. С другой стороны, сапропелиты — это более углеводородистые разности ископаемого ОВ, и их концентрированные формы представлены сланцами, богхедами и др. Рассеянная форма запегания соответствует так называемым рассеянным ОВ, повсеместно распространенным во всех типах пород осадочного чехла.

Как уже указывалось, ренттенографическое исследование концентратов РОВ позволило установить, что нерастворимая часть РОВ (НОВ) по природе своей аналогична либо гумусовым, либо сапропелевым углям, т. е. все типы НОВ также состоят из смеси двух естественных полимеров A и B, в связи с чем для установления стадий графитизации к ним применимы те же рентгенографические методы, что и к концентрированным формам.

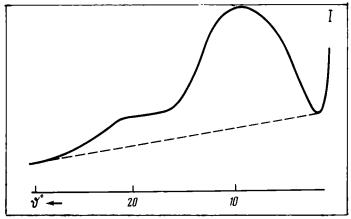


Рис. 27. Дифрактометрическая кривая бурого угля (Березовское месторождение, Канско-Ачинский бассейн, C_Γ = 39%, M = 43%)

Гумусовый тип горючих ископаемых включает представителей генетического ряда бурые угли—каменные угли—антрациты—графиты.

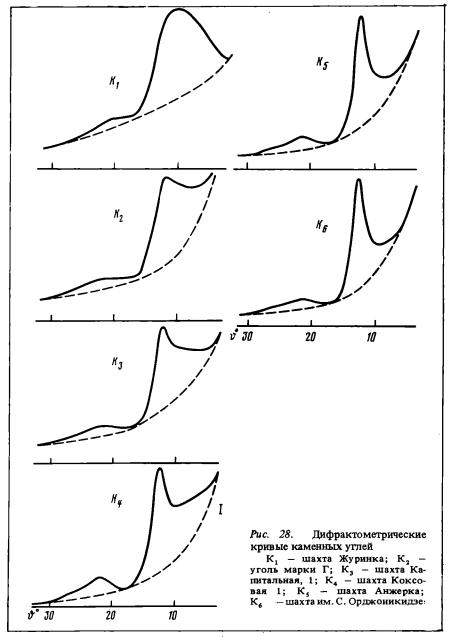
Бурые утли. Характеризуются наибольшим содержанием богхедоподобной фазы (Б) и соответственно наименьшим содержанием прографитовой фазы (А) (табл. 17, см. рис. 7, δ). На рис. 27 приведена дифрактометрическая кривая бурого утля со стадией графитизации Б₃. Максимальное содержание фазы Б делает бурые утли ценным сырьем для производства жидкого топлива, а рассеянные формы на буроутольной стадии являются основным поставщиком нефтегазовых УВ. Коэффициент дифракции M_i бурых утлей в зависимости от стадии графитизации растет монотонно от 38 до 45% (см. рис., 7, a; табл. 17).

Каменные угли. На рис. 28 приведены эталонные угли Кузнецкого бассейна, характеристика которых дается в табл. 18. Для каменных углей характерно резкое увеличение содержания графитоподобной фазы с одновременным резким уменьшением количества фазы Б, потеря которой на каменноугольной стадии составляет 70% от первоначального количества (см, рис. 7, 6, 28, табл. 17). Со всей очевидностью можно констатировать, что реализация главной фазы газонефтеобразования осуществляется именно на каменноугольном этапе катагенетического преобразования РОВ.

Что касается коэффициента дифракции M_i , то характер его изменения на каменноугольном этапе несколько отличен. Если один из компонентов величины M_i , отражающий степень совершенства графитоподобных сеток вдоль оси "c" (m_{ool}) , в течение всей каменноугольной серии также меняется линейно и монотонно (см. рис. 7, a), то другая составляющая M_i , отражающая степень упорядоченности в положении графитоподобных сеток в плоскости $ab(m_{hk})$, несколько отлична.

Этот компонент также меняется линейно, но начиная с K_4 наблюдается резкое увеличение градиента, т.е. рост степени упорядоченности в положении сеток в плоскости ab (см. рис. 7, кривая a). Это также подтверждается оптическим, термографическим и другими методами исследования OB.

Значения коэффициента M_i для гумусовых углей каменноугольной серии меняются в пределах 45—62% (табл. 17).



Антрациты. Дифракционные спектры образцов антрацитовой серии характеризуются значительным увеличением четкости и резкости рефлексов (рис. 29), что обусловлено, с одной стороны, отсутствием богхедовой фазы, а с другой — ростом областей когерентного рассеяния с одновременным упорядочением в расположении графитоподобных сеток относительно друг друга. Значение коэффициента M_i 63—84% (см. рис. 7, кри-

Таблица 18
Рентгенографическая карактеристика каменных углей Кузнецкого бассейна

| Месторождение (шах- та) | Марка уг- ля | Стадия ка- тагенеза | R° | Фаза А, % | Mi |
|----------------------------|-----------------|------------------------|------|-----------|------|
| Журинка | Д | ' I | 0,57 | 46 | 46 |
| ,, - | Γ | II | 0,84 | 55 | 47,5 |
| Капитальная, 1 | πж | III. | 1,00 | 62 | 49,5 |
| Коксовая 1 | К | IV | 1,36 | 72 | 52,5 |
| Анжерка 9-15 | ПС | V | 1,75 | 81 | 56 |
| Им. С. Орджоникидзе | T | VI | 2,25 | 86 | 60 |

вая a; 29; табл. 17). Необходимо подчеркнуть, что если возможности оптического метода определения стадий катагенеза по отражательной способности витринита заканчиваются примерно в начале антрацитовой серии, то рентгенографический способ позволяет получить значение \mathbf{M}_i для объектов самых высоких стадий катагенетического преобразования. В связи с этим в нашу схему (табл. 17) введены новые семейства, в частности суперантрацитовая, выделенные по значениям M_i .

Графиты. Наиболее совершенные в кристаллическом отношении природные углеродистые объекты. Для них характерны высокие значения коэффициента дифракции, достигающие максимальных величин.

Высокая степень текстурированности требует применения особой рентгенографической съемки. Обычно съемку ведут "на просвет" и для осуществления этого используют либо естественные графитовые чешуйки, помещаемые в специальный держатель, либо образец готовят прессованием. Направляя рентгеновский луч вдоль оси ориентации текстуры, совпадающий с осью c, получим набор пространственных рефлексов hkl.

Следует отметить, что величины M для графитов гумусового происхождения могут иметь несколько заниженные значения, что объясняется присутствием различных минеральных "вредных" примесей и особенно для Си-излучения окисов и гидроокисов железа. Последние, часто находясь в аморфном состоянии, являются источником флуоресцентного излучения и тем самым повышают общий фон дифракции. В этом случае при оценке степени совершенства графитовой структуры надо обращать внимание на: 1) величину размеров областей когерентного рассеяния L_a , L_c ; 2) степень разрешения пространственных рефлексов d_{100} , d_{101} ; 3) значение межплоскостного расстояния базального рефлекса d_{002} .

На рис. 30 приведены дифрактограммы, значения M, L_c типичных осадочных графитов Тунгусского бассейна, происшедших из гумусовых углей, а также хорошо окристаллизованного образца тайгинского графита.

На рис. 7(кривая a) наблюдается. постепенный рост коэффициента дифракции от $85(\Gamma_1)$ до $98\%(\Gamma_4)$. Отмечается постепенное увеличение разрешения пространственных рефлексов d_{100} и d_{101} , увеличение L_c с 250 до 500 Å и одновременное уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} с $3,38(\Gamma_1)$ до 3,345 Å (Γ_4) .

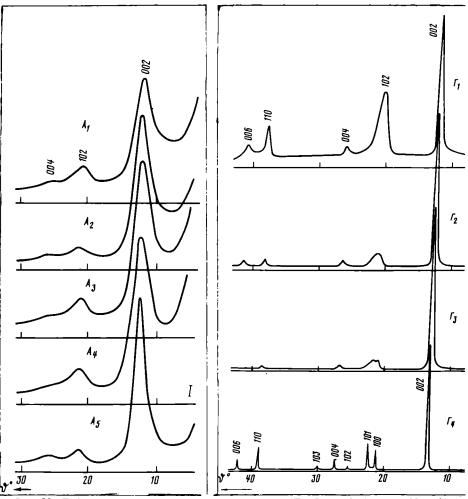
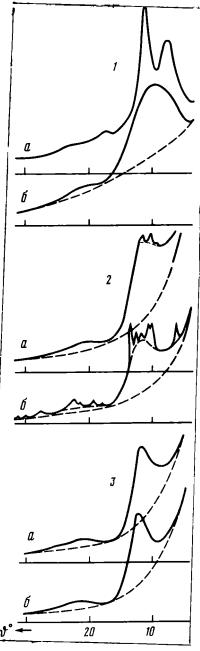


Рис. 29. Дифрактометрические кривые антрацитов (Донбасс, M, %: $A_1 - M = 64$; $A_2 - M = 66$; $A_3 - M = 71$; $A_4 - M = 74$; $A_5 - M = 79$

Рис. 30. Дифрактометрические кривые графитов, Тунгусское месторождение Γ_1 — Курейка, 8 (M = 85%, $L_{\rm C}$ = 250 Å); Γ_2 — Курейка, 3 (M = 90, $L_{\rm C}$ = 300 Å); Γ_3 — Фатьяниха, 2 (M = 93%, $L_{\rm C}$ = 300 Å); Γ_4 — Тайгинское месторождение (M = 98%, $L_{\rm C}$ = 500 Å)

Микрокомпоненты углей. Углепетрографы, изучив с помощью оптической минералогии большое количество угольных проб, пришли к выводу, что бурые и каменные угли состоят из трех основных микрокомпонентов: фюзенита, витринита и лейптинита. Микрокомпоненты углей выделены в основном по петрографическим характеристикам, таким, как отражательная способность, цвет, микрорельеф, природа исходного материала. Микрокомпоненты довольно легко устанавливаются под микроскопом, а их количественное соотношение дает сведения об особенностях угольного вещества.



Puc. 31. Дифрактометрические кривые различных угольных микрокомпонентов

I — бурый уголь Южноуральского бассейна, месторождение Ермолаевское (a — витринит, представленный клетчаткой, степень графитизации нулевая; δ — фюзенит, M = 37%, концентрация графитоподобной фазы C_Γ = 57%); 2 — каменный уголь марки Γ , Кузбасс, месторождение Макеиха, пласт Мощный (a — витринит, M = 37,5%, C_Γ = 51%; δ — фюзенит, M = 49,5%, C_Γ = 56%); d — каменный уголь марки d — каменный уголь марки d — витринит, d = 50%, d — витринит, d = 50%, d — есd — фюзенит, d = 53,5%, d — есd — фюзенит, d — есd — есd — фюзенит, d — есd — есd — есd — фюзенит, d — есd — есd

Рентгенографические <a> исследования кристаллохимической природы микрокомпонентов тем более интересны, что в литературе отсутствуют какие-либо данные о результатах структурного изучения угольных микрокомпонентов. Мы исследовали ряд бурых и каменных углей, состоящих в основном из двух микрокомпонентов — витринита и фюзенита, различимых визуально, что позволило легко их разделить. Дифрактометрические кривые и некоторые характеристики витринитового и фюзенитового микрокомпонентов приведены на рис. 31. Расчет и анализ дифракционных спектров показал следующее: витринит бурого угля (рис. $31.1 \, \delta$) оказался состоящим из клетчатки (целлюлозы), аналогичной той, которая является основой современной древесной растительности. Применяя рентгеновский абсорбщионный метод количественного анализа, определили, что содержание целлюлозы в витрините бурого угля составляет всего 17,5, в то время как содержание в древесине современных деревьев 55-70%. Очевидно, **3a** весь период катагенетического преобразования часть целпреобразована была Фюзенит леводороды. данного

бурого угля (рис. 31, 16) по всем показателям (M_i, C_r) отвечает каменному углю K_2 (см. табл. 17, 18). Такое различие характеристик может быть объяснено только различной природой исходного материала.

Меньшая разница в катагенетической измененности наблюдается в следующей паре микрокомпонентов газового угля (рис. 31,2a,6), тем не

менее фюзенитовая составляющая пробы также более графитизирована по сравнению с его витринитовой составляющей.

Наконец, стадии графитизации витринита и фюзенита каменного угля марки Ж из Кузбасса (см. рис. 31a, 6) оказались различными. Так, витринит по обоим показателям M=50%, $C_{\rm r}=62\%$ находится на стадии A_3 , в то время как фюзенитовому компоненту со значениями M=53,5% и $C_{\rm r}=69\%$ соответствует стадия графитизации A_4 .

Изложенные результаты наглядно иллюстрируют два основных положения: 1- оба типа угольных микрокомпонентов (за исключением некоторых буроугольных) состоят из одних и тех же рентгенографических фаз — графитоподобной и богхедоподобной; 2- фюзенитовый компонент всегда обладает более высокой стадией графитизации, нежели витринитовый.

Если первое положение не вызывает сомнения, то второе можно объяснить только различной первоначальной природой исходного вещества. При совместном отложении и одинаковых условиях преобразования различное по составу и происхождению исходное вещество проходит свой путь катагенетического изменения, результатом которого являются различные стадии графитизации.

Термографическая характеристика концентрированного органического вещества (углей)

Опираясь на исследования петрографического состава углей, мы сделали вывод о необходимости выбора существенно витринитовых углей для получения термоаналитических характеристик, которые смогут указать на степень преобразованности ОВ. Об этом же свидетельствует анализ кривых ДТА углей разного микрокомпонентного состава (рис. 32). Витринитовые угли дают более информативные и воспроизводимые термоаналитические характеристики. Для оценки таких кривых была проведена предварительная запись кривых ДТА эталонных витринитовых углей разных стадий углефикации, тщательно охарактеризованных химически и петрографически и предоставленных нам И.И. Аммосовым (табл. 19, рис. 33), Смысл этих кривых станет ясным, если рассмотреть процессы, происходящие при нагревании в витринитовом угле (см. рис. 9) и описанные в монографии И.М. Глущенко [1968].

Эндотермический пик при 90—120° С связан с испарением адсорбированной углем воды.

Дапее до температуры 300° С происходит термическая деструкция угля, которая влечет за собой перегрев породы (на кривой отмечается экзоэффект). При 300° С начинается газовыделение, после деструкции выделяются летучие вещества угля. Этот процесс должен отражаться на кривой, как эндоэффект, который в действительности не может проявляться, так как одновременно идет интенсивное сгорание выделившегося вещества с выделением теппа. Затем при 380—420° С происходит следующая термическая деструкция угля с переходом его в пластическое состояние.

На этой стадии, по данным И.М. Глущенко [1968], резко возрастает количество свободных радикалов, что подтверждается наиболее высокими значениями йодных чисел. Выше этих температур величины йодных чисел резко уменьшаются, что связано с началом реакций поликонденсации.

Таблица 19 Характеристика состава и свойства углей-эталонов

| Марка уг- ля | Стадия термоге- | Содержание петрографических компонентов, % | | | Технический анализ | | | |
|-----------------|--------------------|--|----|---|--------------------|----------------|----|--|
| | неза | Витринит | r | Экэинит | W ^a | A ^c | V | |
| | I ₂ | 82 | 6 | 12 | 13,6 | 5 | 38 | |
| Γ | II 2 | 84 | 6 | 10 | 3,0 | 13 | 37 | |
| ПЖ | III_2 | 86 | 8 | 6 | 1,6 | 4 | 26 | |
| К | IV ₂ | 90 | 10 | Компонен- ты стано- вятся не- различи- | 0,8 | 3 | 22 | |
| | | | | мыми | | | | |
| ПС | V_2 | 86 | 14 | То же | 0,9 | 4 | 16 | |
| T | VI_2 | 93 | 7 | ** | 1,3 | 7 | 12 | |

 Π р и м е ч а н и е. W^d — влага аналитическая, A^c — зольность на сухой уголь, V^r — выход, летучих на горячую массу, S^c_{00011} — сера (в %).

Этот процесс обычно проходит с поглощением тепла, следовательно, на кривой ДТА в этом месте должен быть эндотермический эффект. На приведенной кривой его нет вследствие значительного увеличения теплопроводности вещества угля после деструкции и перехода его в пластическое состояние. Необходимо учесть, что в этой области температур происходит вторичное газовыделение в связи с затвердеванием пластичной массы угля. И, наконец, при температурах 700—800° С идет снова эндотермический процесс роста конденсированных углеродистых сеток с одновременным отщеплением водорода. Последнее преобразование так же, как и многие предыдущие, зависит в температурном отношении от степени углефикации ОВ. Следовательно, по отражению этих процессов на кривых нагревания угля можно судить о степени его преобразованности.

Морфологический анализ термоаналитических характеристик углейэталонов выявил общую закономерность повышения температуры максимума экзотермического эффекта с возрастанием степени углефикации ОВ (см. рис. 33). Форма кривой ДТА существенно меняется в этой серии при переходе через стадию жирных углей (кривая ІІІ ПЖ), что является доказательством структурных преобразований на этой стадии. Граница этих изменений выявляется также ядерно-магнитным резонансом и другими методами, о чем сообщали А.Э. Канторович и С.Н. Белецкая на объединенном совещании рабочих групп комиссии по проблеме "Генезис нефти и газа и закономерности размещения их месторождений и районов нефтегазонакопления".

Это явление может быть связано с хорошо известным технологам фак-

| Техническ | ий анадиз | Элем | лентный ан | нализ | Отражатель- ная способ- | Выход биту моида (раст | |
|--------------------|---|-------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| S ^c общ | Толщина пластичес- кого слоя, мм | C ² ,% | H ² , % | Теплота сгорания, кал | ность витринита | ворение бензолом), % | |
| 1,2 | _ | 78,6 | 5,1 | 7943 | 73 | 0,5 | |
| 1,0 | 10 | 82,4 | 5,2 | 8271 | 82 | 0,8 | |
| 0,8 | 16 | 87,8 | 4,3 | 8616 | 87 | 0,4 | |
| 0,6 | 16 | 89,6 | 4,7 | 8490 | 95 | 0,3 | |
| 0,6 - | 9 0 | 90,9 89,5 | 4,4 4, 0 | 8648 8556 | 103 112 | 0,2 0,15 | |

том, что длиннопламенные угли вообще не обладают пластическими свойствами, в то время как угли средних стадий метаморфизма проявляют наилучшие пластические свойства. И.М. Глущенко объясняет это явление тем, что у длиннопламенных углей длинные боковые цепи, а также циклические периферийные кольца, отщепляясь от ядра молекулы, образуют вещества, неустойчивые при высоких температурах. В результате их разрушения образуются вещества с низкими молекулярными массами, покидающие реакционную зону в виде газов. С повышением стадии метаморфизма уменьшаются размеры отщепляющихся боковых групп элементарных структурных единиц угля и вследствие этого образуются вещества более стабильные. Часть их составляет жидкоподвижную фазу пластической массы. Макромолекулы же углей высоких стадий метаморфизма имеют сильно конденсированную ядерную часть и короткие боковые группы атомов, в результате отщепления которых не образуются вещества, находящиеся при температуре процесса разложения в жидком состоянии. Последнее хорошо иллюстрируется кривыми ДТА эталонных углей (см. рис. 33): кривая VI Т не похожа по форме на кривые углей средней стадии метаморфизма.

Закономерности в термоаналитических характеристиках ярче выступают, если установить графическую зависимость термических реакций от степени преобразованности ОВ. Для этого нами был построен график, где абсцисса характеризовала отражательную способность угля-эталона, а ордината — температуры его термических реакций и окончание процесса выгорания органического вещества (см. рис. 10). Таким образом, записав

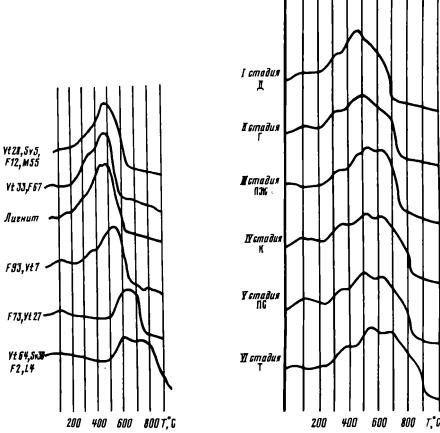


Рис. 32. Кривые ДТА углей разного компонентного состава

Vt — витринит; Sv — семивитринит; F — фюзенит; L — лейптинит; М — минеральная часть

Рис. 33. Кривые ДТА углей-эталонов (запись в условиях умеренного окиспения)

термоаналитическую характеристику какого-нибудь витринитового угля, переносим на график температуры кульминаций термических реакций и окончания экзотермического процесса и, опустив из этих точек перпендикуляр на абсциссу, определяем отражательную способность угля. Но надо оговориться, что этим методом могут быть определены стадии метаморфизма лишь существенно витринитовых углей. Для кузнецких углей разработанный способ определения стадии углефикации по термическим реакциям оказался эффективным (кривые на рис. 34).

Затем этим же методическим приемом были обработаны угли Донбасса. При сравнении кривых ДТА донецких углей с кривыми углей-эталонов Кузбасса выяснилось, что кульминация экзотермических эффектов и окончания реакчии выгорания донецких углей не укладываются в пределы какой-либо определенной стадии углефикации, а испытывают некоторый разброс.

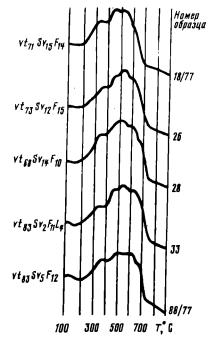
Рис. 34. Кривые ДТА витринитовых углей Кузбасса

Условные обозначения см. рис. 32

Мы предприняли попытку построить график, подобный уже описанному, исходя из термоаналитических характеристик углей-эталонов Донбасса, но угли, полученные нами для этой цели, оказались не эталонами.

Очевидно, причину несоответствия графика углефикации реакциям, обозначенным на кривых ДТА донецких углей, надо искать в различном петрографическом составе углей Кузбасса и Донбасса: донецкие угли по петрографическому составу значительно проще (см. табл. 16). На это обстоятельство указывал и И.И. Аммосов.

В результате проведенных исследований установлено: 1. Термоаналитические характеристики утлей в значительной степени зависят от пет-



рографического их состава. Причем наиболее информативными являются кривые ДТА витринитовых углей. 2. Дифференциально-термические кривые витринитовых углей способны ориентировать нас с помощью графика углефикации в определении степени преобразованности ОВ угля. 3. Для каждого месторождения необходимо составлять график углефикации по углямэталонам этого месторождения.

Электронномикроскопическая характеристика концентрированного органического вещества (углей)

На растровом электронном микроскопе (РЭМ) *JSM-2* (Джеол, Япония) исследована коллекция эталонных углей Кузбасса различных марок по степени преобразованности.

1. Образец угля марки Д — І стадия преобразованности. Шахта Журинка. Уголь неоднородный, основная масса (матрица породы) представлена углем с примесью минеральной части в виде мелких включений, рассеянных спорадически по всему объему породы. Уголь имеет на одних участках прямоугольные сколы в виде ступеней, на других, имеющих более однородное строение, — скол раковистого типа. На общем сером фоне наблюдаются пятна и линэочки более темного (черного) тона почти без минеральных примесей, но с более светлыми прослоями на отдельных участках — это, видимо, витринитовые компоненты угля. Встречаются линзочки со слоистой текстурой, а также участки с сетчатой текстурой, образованной выпуклыми жилками, видимо, отпечатками прожилков листа (табл. VII, д, ув. 1000). Фактура самого вещества матрицы свидетельствует об относитель-

но невысокой плотности вещества, а витринитовые компоненты являются аморфными и также имеют невысокую плотность вещества.

2. Образец утля марки Г — II стадия преобразованности. Шахта Чертинская-2. Снимки с РЭМ отражают тонкослоистую текстуру угля. При этом видно, что слоистость обусловлена: 1) послойным распределением включений минеральных компонентов, 2) тончайшими прерывистыми, часто волнистонитевидными (на сколе, перпендикулярном наслоению) включениями фрагментов утля, видимо, листьев. На отдельных участках наблюдаются более темные пятна сложных контуров с четкими или размытыми границами, наложенными на слоистость. Это, видимо, участки, пропитанные смолистыми компонентами, являющимися продуктами природного крекинга этого утля. На отдельных участках породы наблюдаются трещины, перпендикулярные наслоению, и обособленные трещинами включения растительных остатков типа таломов и, возможно, спор. Включения подобного типа встречаются довольно часто, они имеют неоднородную структуру (табл. VII, е, ув. 3000).

На отдельных участках образцов наблюдается невыдержанная ступенчатость скола. На снимках видно, что как углистая, так и минеральная составляющая пород уже претерпели перекристаллизацию. О перекристаллизации ОВ свидетельствуют поры. Фактура вещества плотнее, чем у угля марки Д, видны рассланцевание и на отдельных участках скола — мелкие столбчатые отдельности (в торцовых частях — при отрыве волокон).

Встречаются отдельные участки с раковистым сколом, на котором видно, что фактура вещества недостаточно плотная и однородная. Минеральные компоненты здесь в большей своей части представлены аутигенным каолинитом, который образует как обособленные монокристаллы в виде псевдогексагональных пластин, так и сростки из пластин, стоящих на ребре и ориентированных под разными углами по отношению друг к другу. При малых увеличениях эти сростки выглядят как пятна или глобулы, при больших — как ежи. Степень раскристаплизации каолинита различна.

- 3. Образец угля марки ПЖ III стадия преобразованности. Шахта Капитальная. Уголь также характеризуется споистой текстурой. Но споистость в этом образце двоякая. Имеются прослои со сливной структурой ОВ, в которой послойно распределены включения минеральных компонентов преимущественно каолинитового состава. Фактура основной массы ОВ в этих прослоях все еще недостаточно плотная. На относительно однородных участках косого скола образца наблюдается занозистый характер поверхности. На других участках - основная масса ОВ с поверхности несколько аморфна. Иногда встречаются включения типа спор с ячеистой скульптурой. В этом же образце имеются прослои, сложенные углефицированным растительным детритом типа фюзенита со слоистой текстурой. В плане фрагменты растительного детрита имеют сложную конфигурацию с четкими контурами и порами, образованными самой скульптурой клетчатки. Фактура вещества плотнее, чем в прослоях сливного типа (табл. VIII, a, ув. 1000). На других участках, при косом сколе, наблюдаются другие детали строения - столбчатость, прорастание отростков одного "ствола" в другой (табл. VIII, б, ув. 1000).
- 4. Образец угля марки K IV стадия преобразованности. Шахта Коксовая-1. Основная масса ОВ в угле довольно однородна, достаточно плотная,

хрупкая, о чем свидетельствует характер сколов и остроугольность отдельных частиц. На некоторых участках наблюдается тонкая параплельная споистость, где встречаются фрагменты структуры растительных компонентов. Минеральная примесь распределена неравномерно — в виде отдельных скоплений, пятен, где наблюдаются кристаллы различных размеров и форм, в том числе и достаточно хорошо окристаллизованные. Эти участки имеют поры — результат перекристаллизации, отторжения из основной массы ОВ. И тут же уже после отторжения на этих участках скопления минерального вещества продолжалась перекристаллизация или раскристаллизация минерального вещества, иногда, видимо, из раствора, так как наблюдаются и аутигенные кристаллики с четкими формами, диагностировать которые не представляется возможным. От участков скоплений минеральных частиц часто отходят разнонаправленные трещины (табл. VIII, в).

- 5. Образец угля марки ПС V стадия преобразованности. Шахта Анжерка-9/15. Уголь характеризуется неравномерными ступенчатыми, а также столбчатыми сколами, хрупкостью. Фактура вещества довольно плотная. Вещество перекристаллизовано об этом свидетельствуют поры и скопления в результате перераспределения в процессе перекристаллизации минеральных включений. Наблюдается горизонтальная (вернее, параллельная) споистость, обусловленная послойным распределением невыдержанных линзочек и слойков с нарушениями и изгибами. Имеются включения минеральных компонентов изометричной формы. Широко развиты поры результат перекристаллизации (табл. VIII, г, ув. 1000).
- 6. Образец угля марки T VI стадия преобразованности. Шахта им. С. Орджоникидзе. Уголь перекристаллизован сильнее, чем предыдущие, что выражается в более четкой дифференциации органического и минерального вещества. При перекристаллизации происходит самоочищение органического вещества, отторжение и перекристаллизация минеральной примеси, ее локализация. При перекристаллизации органического вещества упорядочивается его структура, уплотняется его видимая фактура, и, как результат этой перестройки, образуется обилие пор. Это видно как на плоскости наслоения, так и на других сколах (табл. VIII, д, ув. 1000). Другой участок отражает жесткость и хрупкость угля, о чем свидетельствует типичный раковистый скол, характерный для углей высокой стадии преобразованности (табл. VIII, е, ув. 1000).

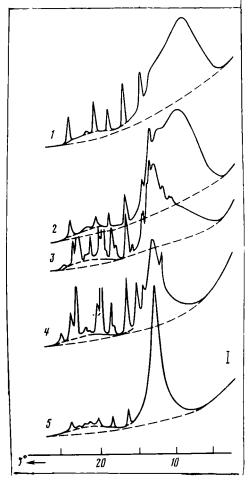
В целом, по снимкам с РЭМ наблюдается изменение структуры углей при увеличении стадии преобразованности органического вещества, которое выражается в следующих признаках: 1) от угля марки Д к Т происходит постепенное увеличение плотности вещества и локальной однородности; 2) наблюдается перекристаллизация органического вещества, при которой происходит вытеснение (самоочищение) минеральной примеси, и, в свою очередь, ее перекристаллизация. О процессах перекристаллизации свидетельствует последовательное увеличение количества пор от низших стадий преобразованности углей к высшим, а также вытеснение минеральной примеси и ее локализация: вначале наблюдается спорадическое распределение, а на последних стадиях преобразованности распределение сгустковое и послойное, ориентированное, видимо, перпендикулярно направлениям главных напряжений; 3) в связи с изменением плотности ОВ изменяется и характер поверхности сколов, так как ОВ становится более хрупким.

ИЗУЧЕНИЕ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Рентгенографическое исследование рассеянного органического вещества пород

Как известно, основным источником углеводородов является рассеянное органическое вещество, запасы которого составляют колоссальную величину $-3.8 \cdot 10^{15}$ т [Дегенс, 1967].

Генерация углеводородов из РОВ происходит в процессе литогенеза. Количество и состав новообразованных подуктов зависит как от исходного вещества РОВ, так и от степени его катагенетической преобразованности. Получение надежных данных по степени преобразованности РОВ (стадия графитизации) необходимо, чтобы определить зоны катагенеза и таким образом прогнозировать нефтегенерационный потенциал нефтегазоматеринских отложений. В настоящее время стадии катагенеза РОВ устанавливают либо петрографическим методом по отражательной способности витринита, либо по балансовым расчетам, в которых учитываются



возможные изменения элементного состава концентратов РОВ при последовательном увеличении градаций катагенеза.

Однако процесс выделения из породы концентратов РОВ является процессом длительным, сложным и трудоемким. В связи с этим ПО ограниченному количеству образцов необходимо получить отправные данные, являющиеся основой для подсчета как количества УВ, выделенных из удельного объема пород нефтегазоматеринских толщ, так и для определения общего количества УВ, генерированных в очагах нефтегазообра-

Рис. 35. Дифрактометрические кривые концентратов нерастворимой части рассеянного органического вещества

 $1-\bar{p}$. Мая, Алдано-Майский прогиб, возраст R_2 ml, мергель (C=82,2%; H=7,4%; зола — 6,4%; $H/C_{aT}=1,08$; $C_T=36\%$; B_3), $2-\bar{p}$. Мая, глинистый известняк (C=86,6%; H=7,3%; зола — 4,5%; H/C=1,02); $3-\bar{c}$ скв. Куюмбанская, глубина 2252-2255 м, возраст C_1 (C=74,2%; H=4,5%; зола — 14%; H/C=0,73; $C_T=55\%$; K_2); $4-\bar{c}$ скв. Талнах 21, глубина 885-895 м, возраст S_1 (C=74,4%; H=4,4%; зола — 8%; H/C=0,71; $C_T=90\%$; K_4-A_1); $5-\bar{p}$. Нижняя Тунгуска, Туруханское поднятие, возраст R_2 nt, глинистый известняк (C=79,6%; H=2,7%; зола — 3,5%; H/C=0,40; $C_T=100\%$; A_4)

зования. Полученные результаты имеют важное значение при прогнозировании территорий на нефть и газ. Естественно, точность расчетов значительно повышается, если используются прямые рентгенографические способы определения степени преобразованности (стадии графитизации) концентратов РОВ. Методика определения стадий графитизации концентратов РОВ та же, что и для определения стадий графитизации углей.

Отличительной особенностью концентратов РОВ является их высокая зольность, главной составляющей которой является пирит. В случае высокого содержания пирита необходимо применять второй способ, и главным критерием в этом случае будет являться концентрация графитоподобной фазы $C_{\rm r}$.

На рис. 35 приведены типичные дифракционные спектры концентратов РОВ разных регионов, возраста и различной степени графитизации. Из анализа дифрактограмм следует, что с ростом катагенетической преобразованности содержание графитоподобной фазы постепенно увеличивается и главный максимум этой фазы (3,5 Å) становится все более четко выраженным. Выделенные по данным элементного анализа величины соотноше-С/Нат также имеют тенденцию к уменьшению с увеличением степени катагенеза. Однако определение стадий катагенеза РОВ может привести к существенным ошибкам по данным элементного анализа. В этом отношении очень нагляден пример с образцами 3, 4. Последние, обладая близким элементным составом и соотношениями С/Н, равными соответственно 0,63 и 0,71, по рентгенографическим данным на шкале катагенетической преобразованности стоят далеко друг от друга. Так, обр. 3 обладает стадией графитизации, соответствующей К, в то время как обр. 4 отличается весьма значительной степенью графитизации К₆-A₁. Выполненные исследования концентратов РОВ рентгенографическим методом позволяют определять с достаточной надежностью стадии катагенеза РОВ. Дальнейщие исследования будут направлены на поиски путей рентгенографического исследования РОВ пород без промежуточной стадии, заключающейся в получении концентратов РОВ, что требует также достаточно трудоемкой подготовки образцов к исследованию.

Термографическое исследование рассеянного органического вещества пород

Экспериментальным материалом для изучения рассеянного органического вещества термоаналитическим методом послужили концентраты, полученные из пород тюменской, баженовской и абалакской свит Западной Сибири, имеющих высокую стадию преобразованности, а также из нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказыя, находящихся в средней и низкой стадии преобразованности.

Сравнительный морфологический анализ термоаналитических характеристик концентратов РОВ из пород скв. 1 Талинской площади показал принадлежность РОВ из обр. 6,8 (глубина 2677—2633 м) к типу инертинитов, органическое вещество которого мало способно к образованию жидких углеводородов (рис. 36). К этому же типу относится и РОВ из обр. 46 (глубина 2590—2600 м), 52 (глубина 2580—2590 м), 54 (глубина 2574—2580 м) Пальяновской площади, скв. 51. В последних трех образ-

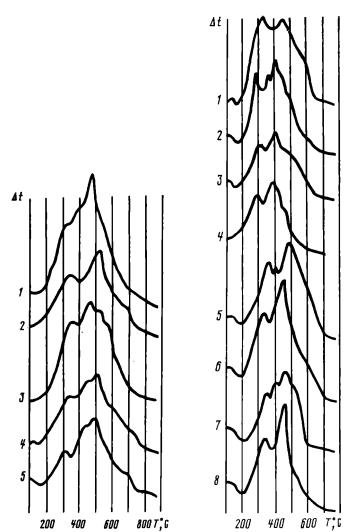


Рис. 36. Кривые ДТА концентратов РОВ тюменской свиты: Талинская, скв. 1, обр. 6-1, 8-2; Пальяновская, скв. 51, обр. 54-3, 52-4, 46-5

Рис. 37. Кривые ДТА концентратов РОВ баженовской свиты: Тълинская, скв. 1, обр. 21-1, 22-2, 24-3; Ханты-Мансийская, скв. 3, обр. 2-4; Салымская, скв. 49, обр. 244-5, 245-6, 240-7, Салым, скв. 125, обр. 2-8

цах, учитывая осложнения высокотемпературного эффекта кривой ДТА, предполагается примесь витринита (III тип), экзинита (II тип), что свидетельствует о неоднородности органического вещества этих пород и сохранении некоторой способности его к нефтеобразованию. Все описанные выше образцы РОВ отобраны из пород тюменской свиты. Анализ морфологических признаков кривых ДТА РОВ из пород баженовской свиты свидетельствует об их неоднородности (рис. 37). Термоаналитические особенности РОВ из обр. 21 (глубина 2416 м) из скв. 1 Талинской пло-

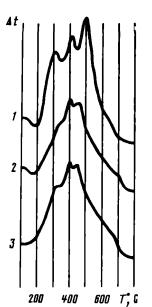


Рис. 38. Кривые ДТА концентратов РОВ абалакской свиты: Ханты-Мансийская, скв. 3, обр. 5-1, 9-2, 17-3

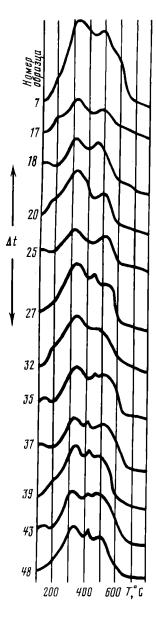


Рис. 39. Кривые ДТА концентратов РОВ из пород нижнего майкопа Журавская площадь 67

щади близки к типу II — субколлоидальному органическому веществу, способному генерировать жидкие углеводороды в больших количествах. Образец 22 (глубина 2414,5 м) из той же скважины по типу РОВ относится к III типу, в котором преобладает витринит, менее способный к нефтеобразованию, чем II тип. Образец 24 из той же скважины (глубина 2400 м) и обр. 2 (глубина 2662—2679 м) из скв. 3 Ханты-Мансийской площади относятся к инертиниту с примесью витринита, что свидетельствует о невысокой способности к образованию жидких углеводородов.

Образцы же РОВ пород Салымской площади из скв. 49, 245 (глубина 2811—2835 м), 244 (глубина 2821—2835 м), 240 (глубина 2821,1—2835,8 м), а также 2 (глубина 2801,2—2811,2 м) из скв. 125 по форме кривых ДТА с уверенностью можно отнести к І типу — инертиниту, утратившему почти полностью способность генерировать углеводороды.

Что касается пород абалакской свиты, то анализ термоаналитических характеристик концентратов РОВ, выделенных из них (Ханты-Мансийская площадь, скв. 3, обр. 5, глубина 2788—2794 м; обр. 9, глубина 2822—2832 м; обр. 17, глубина 2842—2850 м), свидетельствует об их принадлежности к I типу, дополненному примесью витринита, что позволяет сделать заключение о низкой способности этого органического вещества к генерации жидких углеводородов (рис. 38).

Совершенно другим по качеству оказывается, с точки зрения предлагаемой методики, РОВ нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья (рис. 39). Кривая ДТА обр. 7 (глубина 1884 м) скв. 67 Журавской площади типична для РОВ ІІІ типа, в котором преобладает витринит со средней способностью к генерации жидких углеводородов. Образцы 17 (глубина 2072 м), 18 (глубина 2072,5 м), 20 (глубина 2074 м), 25 (глубина 2079 м), 32 (глубина 2085 м) из той же скважины показали менее четкие термоаналитические характеристики концентратов РОВ, но, учитывая их термогравиметрические кривые, можно определить принадлежность выделенных РОВ к тому же, ІІІ типу. Нечеткость характеристик здесь зависит от малых количеств концентрата.

Анализируя кривые ДТА обр. 27 (глубина 2080,5 м), 35 (глубина 2090 м), 37 (глубина 2094 м), 43 (глубина 2104 м), 48 (глубина 2113 м) и привлекая к анализу термогравиметрические кривые, находим сходство их с эталонами кривых II типа, РОВ которого еще не прошло главную фазу нефтеобразования, что объясняет наличие в отложениях легкой нефти. Проведенные исследования РОВ позволяют сделать выводы: 1) получение информации о составе рассеянного органического вещества и его генерационном потенциале термоаналитическим методом возможно только при получении концентратов рассеянного органического вещества из образцов этих пород; 2) по термоаналитическим характеристикам с учетом данных термогравиметрических кривых можно определить степень его преобразованности; 3) для низкой степени преобразованности морфология пика при 460°С дает возможность охарактеризовать соотношение субколлоидального (экзиниты) и клеточно-растительного (витринит) типов POB.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное изучение структуры порового пространства коллекторов и покрышек, а также концентрированного и рассеянного органического вещества позволило сделать следующие выводы.

При всем разнообразии состава промышленных коллекторов нефти и газа их постседиментационная история, формирование и сохранение коллекторского потенциала существенным образом зависят от текстурных особенностей пород, присутствия глинистых минералов и органического вещества. Поликомпонентность осадочных пород приводит к образованию текстурной неоднородности, на границах которой создаются ослабленные зоны, являющиеся в терригенных и карбонатных породах дополнительными путями миграции углеводородов, а для глинистых пород — практически единственными путями миграции.

Структура порового пространства пород является компонентом их текстурного облика. Изменение объема и формы порового пространства происходит под влиянием цементации пород глинистыми минералами, отрицательное влияние которых зависит не только от их количества, но и главным образом от формы распределения, а также от минерального состава, постседиментационного преобразования и аутигенного глинообразования. Эффективный диаметр поровых каналов изменяется также в результате сороции глинистыми минералами цемента углеводородов нефти. Способность глинистых и других минералов сорбировать углеводороды оказывает благоприятное влияние на фильтрационные свойства пород, способствуя гидрофобизации поверхности компонентов пород с высокой сорбщонной емкостью. Минералы, сорбировавшие органические ионы или радикалы, менее способны к пластическим деформациям, что также оказывает положительное влияние на сохранение их фильтрационных параметров при изменении термодинамических параметров.

Разработана методика получения числовых характеристик структуры порового пространства коллекторов, заполненного глинистыми и другими минералами, обладающими высокими сорбционными свойствами. Методика заключается в изучении ненарушенных сколов пород под растровым электронным микроскопом для установления взаимоотношения породообразующих и цементирующих частей породы, а затем эти фотографии обсчитываются на вычислительном устройстве Квантимет-720.

Для глинистых и глинисто-карбонатных коллекторов типа баженовской свиты и доманикового горизонта показана ведущая роль в формировании их полезной емкости ослабленных зон, возникающих на границах разных по текстуре участков. Ослабленные зоны отчетливо фиксируются на фотографиях шпифов пород (мезоуровень) и снимках с РЭМ (микроуро-

вень). Ориентация и протяженность этих зон подсчитываются также на Квантимете-720.

Выполнено комплексное изучение концентрированного органического вещества гумусовой (угли разного состава и степени преобразованности) и сапропелевой природы, а также рассеянного органического вещества пород, значительно обогащенных РОВ. Показано, что термоаналитические характеристики углей в значительной степени зависят от их петрографического состава. Наиболее информативными для определения стадий преобразованности являются дифференциально-термические кривые витринитовых углей. Установлена графическая зависимость термических реакций от степени преобразованности органического вещества углей. Показана необходимость построения для углей каждого месторождения своей кривой зависимости термоаналитических характеристик от степени преобразованности.

По данным изучения углей в РЭМ выявлено, что с увеличением степени преобразованности углей постепенно растет плотность их вещества и ло-кальная неоднородность, органическое вещество перекристаллизовывается.

Разработан новый способ рентгеновского определения стадий катагенеза природных углеродистых веществ, включая и концентраты РОВ, в котором углеродистую систему рассматривают как сумму рассеяния от паракристаллитов (когерентное) и неорганизованного углерода (комптоновское). В основе определения степени совершенства кристаллической структуры углей, т.е. стадий преобразованности, лежит соотношение интенсивностей когерентной и комптоновской составляющих.

Установлено, что термоаналитические характеристики РОВ дают более надежную информацию о его составе и генерационном потенциале, чем те же характеристики, полученные при термографическом изучении пород с РОВ.

Показана ведущая роль текстурной неоднородности в формировании порового пространства глинистых, карбонатных и гидрохимических пород-покрышек. Оценена роль терригенных минералов и органического вещества в формировании экранирующего потенциала пород-покрышек.

ЛИТЕРАТУРА

Авдусин П.П., Цветкова М.А. О структуре поровых пространств песчаных коллекторов нефти. — Нефт. хоз-во, 1938, № 6, с. 24-27.

Берето Я.А. Влияние пород-покрышек на размещение газовых и газонефтяных залежей Бухарской ступени. — Нефтегазовая геология и геофизика, 1972,№ 9, с. 13—15.

Бочко Р.А., Кузьмин В.А. Исследование морфологии пор и трещин породколлекторов с помощью электронной микроскопии. — В кн.: Особенности строения и формирования сложных колпекторов. М.: ВНИГНИ, 1982, вып. 239, с. 109—120.

Глущенко И.М. Термический анализ твердых топлив. М.: Металлургия, 1968. 178 с.

Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 299 с.

Дубовик В.И., Четверикова О.П. Количественный метод рентгеноструктурного анализа концентратов рассеянного органического вещества. — Тр. ВНИГНИ, 1976, вып. 196, с. 5—17.

Калинко М.К. Соленакопление, образование соляных структур и их влияние на нефтегазоносность. М., 1974. 120 с. (ТР. В НИ ГНИ; Вып. 127).

Клубова Т.Т. Литолого-минералогическая характеристика меловых глин Западно-Сибирской низменности. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 76 с.

Клубова Т.Т. О текстурных особенностях пород, экранирующих нефтегазовые залежи. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1968, т. 43, № 4, с. 142-143.

Клубова Т.Т. Механизм взаимодействия глинистых минералов и органического вещества в осадочных породах. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1970, с. 204—217.

Клубова Т.Т. Роль текстур и органического вещества в формировании прочностных свойств глинистых по-

род. — В кн.: Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них. М.: Изд-во МГУ, 1972, с. 36—44. (Тр. Междунар. симпоз.: Вып. 1).

Клубова Т.Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. М.: Недра, 1973. 256 с.

Клубова Т.Т. Особенности миграции нефти через глинисто-карбонатные породы. — В кн.: Породы-коллекторы и миграция нефти. М.: Наука, 1980, с. 92—97.

Клубова Т.Т., Климушина Л.П. Особенности постседиментационной истории глин баженовской свиты, определяющие их коллекторские свойства. – В кн.: Изучение коллекторов нефти и газа, залегающих на больших глубинах. М.: Недра, 1977, с. 48—50. (Тр. МИНХиГП; Вып. 123—124).

Клубова Т.Т., Климушина ЛЛ. Условия образования и существования коллекторов баженовской свиты. – В кн.: Стратиграфия и литология нефтегазоносных отложений молодых платформ СССР. М., 1979, с. 107—117. (Тр. ИГиРГИ; Вып. 21).

Клубова Т.Т., Суркова Г.И. Постседиментационная история нефтегазоносных формаций карбона Волго-Уральской провинции. – В кн.: Нефтегазоносность Русской платформы и сопряженных краевых прогибов. М., 1979, с. 54-63. (Тр. ИГиРГИ; Вып. 20).

Конышева Р.А., Розникова А.П. Строение отложений баженовской свиты Салымской площади: (По данным растрового электронного микроскопа и электронно-вычислительного устройства Квантимет-720). — В кн.: Проблемы геологии нефти. М.: ИГиРГИ, 1977а, вып. 13, с. 76—89.

Конышева Р.А., Розникова А.П. Применение растрового электронного микроскопа и электронно-вычислительного устройства Квантимет-720 для изучения структуры порового пространства осадочных пород. — В кн.: Проблемы геологии нефти. М.: ИГиРГИ, 19776, вып. 13, с. 35-39.

Корж М.В. Петрографо-минералогическая характеристика юрских отложений Салымского района Западно-Сибирской низменности. — В кн.: Геология и нефтегазоносность центральной части Западно-Сибирской низменности. М.: Наука, 1968, с. 34—41.

Коцеруба Л.А. Методы насыщения пород-коллекторов окращенными смолами. М.: Недра, 1977, 95 с.

Куликова Н.Г. Изучение структуры порового пространства карбонатных коллекторов. — Нефтегазовая геология и геофизика, 1965, № 7, с. 19–22.

Максимова С.В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 100 с.

Павлова Н.Н. Деформационные и коллекторские свойства горных пород. М.: Недра, 1975. 240 с.

Розанов Ю.А. Экспериментальные исследования деформаций горных пород при высоких давлениях и температурах до 200° С. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 66, с. 88—90.

Розникова А.П. Изучение структуры порового пространства пород-коллекторов нефти и газа с помощью электронновычислительного устройства Квантимет-720. — В кн.: 1-Всесоюз. конф. "Статистические свойства микроструктур". М., 1978, с. 228—229.

Розникова А.П., Черников О.А. К методике изучения структуры порового пространства песчано алевритовых пород-коллекторов нефти и газа с помощью электронно-вычислительного устройства Квантимет-720. — В кн.: Литологические исследования пород-коллекторов в связи с разведкой и разработкой нефтяных месторождений. М.: ИГиРГИ, 1975, с. 10—18.

Савченко В.П. Формирование, разведка и разработка месторождений газа и нефти. М.: Недра, 1977. 414 с.

Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.375 с.

Саркисян С.Г., Процветалова Т.Н. Некоторые петрографические особенности битуминозных аргиллитов марьяновской свиты. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1964, № 2, с. 61—63. Степанов А.И., Терещенко Ю.А. О природе аномально высоких пластовых давлений на Салымском месторождении. — Докл. АН СССР, 1973, т. 212, N^9 2, c. 456-459.

Сурков Г.И. О некоторых постседиментационных преобразованиях карбонатных коллекторов нефти. — В кн.: Проблемы геологии нефти. М.: Недра, 1971, вып. 2, с. 143–152.

Суркова Г.И., Розникова А.П. Опыт использования электронно-вычислительного устройства Квантимет-720 для определения степени преобразованности известняков. — В кн.: Миграция углеводородов и условия формирования коллекторов нефти. М.: Наука, 1982, с. 126—128.

Тюрин В.И. Машинный анализ микроструктур пород-коллекторов при петрофизических исследованиях. — В кн.: Геология, геохимия и геофизика Волго-Уральской области. М., 1973, с. 12–15.

Хендин Дж., Хагер Р. Экспериментальная деформация осадочных пород под действием всестороннего давления; опыты при высокой температуре. М.: ВНИИГаз, 1963. 71 с.

Хендин Дж., Хагер Р. Экспериментальная деформация осадочных пород в условиях всестороннего (ограничивающего) давления; опыты при комнатной температуре на сухих образцах. М.: ВНИИГаз, 1966. 20 с.

Чепиков К.Р., Ермолова Е.П., Орлова Н.А., Суркова Г.И. Постседиментационные преобразования пород-коллекторов. М.: Наука, 1972. 90 с.

Юрель Г.Н. Механизм трещинообразования в карбонатных породах в условиях сложных объемно напряженных состояний. — В кн.: Оценка параметро в карбонатных коллекторов и геометризация залежей нефти в различных геотектонических условиях на территории СССР: Тез. докл. Всесоюз. совещ. Пермь, 1978, с. 65 −66.

Rodrigues R., Quadros L.P., Scofield A.L. Caracterização da matéria orgânica das rochas sedimentares por análise térmica diferencial e termogravimétrica. — Boletim tecnico da Petrobrás, 1979, N 22, N 1, p. 3-20.

ПОЯСНЕНИЯ К ФОТОТАБЛИЦАМ

Таблица І

- a органическое вещество первого типа. Алгуховская, скв. 12, глубина 2800—2806 м. Ув. 8 Х5, ник. ||
- δ графит по органическому веществу первого типа. Поповка, скв. 29, глубина 1608-1612 м. Ув. 120, ник. ||
- θ анатаз по органическому веществу первого типа. Сысконсынынская, скв. 273, глубина 1573—1577 м. Ув. 12×12.5, ник. |
- г сидерит по органическому веществу первого типа. Арлан, скв. 7, глубина 1882—1885 м. Ув. 120. ник. ∥
- ∂ пирит по органическому веществу первого типа. Омск, скв. 1-Р, глубина 857—863, 7 м. Ув. 80, ник. ||
- e пирит по тонкодисперсному органическому веществу первого типа из баженовской свиты. Салым, скв. 32, глубина 2740, 37—2749, 42 м. Ув. 8 \times 5, ник. ||

Таблица II

- a органическое вещество второго типа. Алясовская, скв. 20, глубина 1228,3—1230,3 м. Ув. 120, ник. \parallel
- δ образование каолинита по гидрослюде под влиянием органического вещества второго типа. Арлан, скв. 7, глубина 1870—1874 м. Ув. 120, ник. ||
- e органическое вещество третьего типа. Горбатовская, скв. 52, глубина 2058—2062 м. Ув. 3 \times 8, ник. \parallel
 - г микрофото с РЭМ исходного образца монтмориллонита. Ув. 300
- ∂ микрофото с РЭМ образца монтмориллонита после реакции с бурым углем. Vp. 300
- e- микрофото с РЭМ образца монтмориллонита после реакции с синезелеными водорослями. Ув. 300

Таблииа III

- a- песчаник кварцевый. Ново-Елховское месторождение. скв. '3600, глубина 1892.4—1894,6 м. Пласт Д $_1$. Ув. 100
 - 6 электронограмма каолинита совершенной структуры
- σ электронное микрофото каолинита совершенной структуры. Арлан, скв. 7, обр. 41
 - г электронограмма каолинита несовершенной структуры
- ∂ электронное микрофото каолинита несовершенной структуры. Арлан, скв. 6, обр. 30
- e- песчаник полимиктовый. Месторождение Самотлор, скв. 1544, глубина 2062—2067 м. Пласт БВ $_{\rm B}$, Ув. 300

Таблица IV

- a- песчаник полимиктовый. Месторождение Кюрсангля, скв. 100, глубина 4100—4105 м, апт-альб. Ув. 100
- σ микротекстуры пород доманикового горизонта, образованные распределением карбонатных частиц вокруг линзообразного выделения аутигенного кремнезема. Бураевская площадь, скв. 48, обр. 27, глубина 1862,2—1868,7 м. Ув. 1000
- в микротекстуры пород доманикового горизонта, образованные распределением микрозернистого кальцита вокруг крупного кристалла кальцита. Бураевская плошадь, скв. 55, обр. 17-А, глубина 1856,6—1960,9 м. Ув. 1000

- e ослабленные зоны в отложениях доманикового горизонта. Бураевская площадь, скв. 55, обр. 17-Б, глубина 1856,6—1860,9 м. Ув. 300
- ∂ ослабленные зоны в отложениях доманикового горизонта. Бураевская плошаль, скв. 48, обр. 27, глубина 1862,2—1868,7 м. Ув. 100
- e- поры в известняке, образованные в результате перекристаллизации. Коробчеевское месторождение, естественное обнажение, Башкирия. Ув. 300

Таблица V

- a линзообразная форма выделения аутигенного кремнезема в породах баженовской свиты. Салым, скв. 118, глубина 2780,1—2787,1 м. Ув. 1000
- б равномерное выделение (глобулы и оторочки зерен) аутигенного кремнезема в породах баженовской свиты. Салым, скв. 118, глубина 2766,7-2771,7 м. Ув. 1000
- s мезотекстуры пород баженовской свиты. Салым, скв. 125, глубина 2847,8—2869,2 м. Ув. 3 \times 5, ник.
- ε мезотекстуры пород баженовской свиты. Салым, скв. 32, глубина 2749,42—2764.07 м. Ув. 3 \times 5, ник. \parallel
- δ микротекстуры пород баженовской свиты. Салым, скв. 60, глубина 2869,35—2875 м. Ув. 1000
- e микротекстуры пород баженовской свиты. Салым, скв. 93, глубина 2928—2933 м. Ув. 1000

Таблица VI

- a покрышка газового пласта II на севере Тюменской области. Горная, скв. 314, глубина 1656,7—1659,7 м, тутлеймская свита. Ув. 12 \times 8, ник. \parallel
- σ покрышка залежей терригенного девона Волго-Уральской области. Приволжская, скв. 1, глубина 2804—2807 м. Ув. 3 \times 8, ник. \parallel
- e- покрышка залежей терригенного девона Волго-Уральской области. Баженовская, скв. 3, глубина 3565—3565,4 м. Ув. 3 \times 5, ник. \parallel
- г покрышки залежей терригенного девона Волго-Уральской области. Александ ровская, скв. 28, глубина 2497-2499 м. Ув. 3×8, ник. ∥
- δ покрышки залежей неокома Западной Сибири. Пойкинская, скв. 51, глубина 2366—2370 м. Ув. 3,7 \times 5, ник. \parallel
- e покрышки залежей неокома Западной Сибири. Быстринская, скв.121, глубина 2331—2335 м. Ув. 3.7 \times 5, ник. \parallel

Таблица VII

- a- мезотекстуры карбонатных пород покрышек. Уратьминская, скв. 745, глубина 893,7-897,3 м. Ув. 3,7 \times 5, ник. \parallel
- σ мезотекстуры карбонатных пород-покрышек, Северо-Елтанская, скв. 895, глубина 1739,9—1743,6 м. Ув. 3,7 \times 8, ник. \parallel
- в микротекстура глины известковистой, видна переориентировка глинистых частиц рядом с кристалликами кальцита и углефицированными обрывками растительности. Ямашинская, скв. 508, глубина 1720,4—1723 $\mathfrak P$ м. Ув. 1000
- г микротекстура известняка микрозернистого; видно расположение микрокристалликов кальцита вокруг крупного кристалла. Уратьминская, скв. 756, глубина 1118,3–1122,4 м. Ув. 300
 - ∂ уголь марки Д І стадия катагенеза. Кузбасс, шахта Журинка. Ув. 1000
 - e уголь марки Г − II стадия катагенеза. Кузбасс, шахта Чертинская. Ув. 3000

Таблица VIII

- а уголь марки ПЖ III стадия катагенеза. Кузбасс, шахта Капитальная. Ув. 1000
- б уголь марки ПЖ III стадия катагенеза. Кузбасс, шахта Капигальная. Ув. 1000
- в уголь марки К IV стадия катагенеза. Кузбасс, шахта Коксовая. Ув. 3000
- г уголь марки ПС V стадия катагенеза. Кузбасс, шахта Анжерка. Ув. 1000
- δ уголь марки T VI стадия катагенеза. Куэбасс, шахта им. С. Орджоникидзе. Ув. 1000
- e уголь марии: Т VI стадия катагенеза. Кузбасс, шахта им. С. Орджоникидзе. Ув. 1000

ОГЛАВЛЕНИЕ

| Введение | 3 |
|---|----|
| Глава 1 | |
| Методика исследований | 5 |
| пород | 5 |
| Методы изучения органического вещества пород | 21 |
| Глава 2 | |
| Результаты изучения структуры порового пространства пород-коллекторов | |
| комплексом методов | 33 |
| | 33 |
| Терригенные коллекторы полимиктовые | 38 |
| | 40 |
| • | 45 |
| Глава 3 | |
| Результаты изучения пород-покрышек комплексом методов | 56 |
| | 56 |
| | 60 |
| | 63 |
| Глава 4 | |
| | 67 |
| | 57 |
| ••• | 34 |
| | |
| Заключение | 39 |
| Литература | 91 |
| Пояснения к фототаблицам | 3 |

Т.Т. Клубова, Ю.М. Королев, А.П. Розникова и др.

ПОРОВОЕ ПРОСТРАНСТВО И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО КОЛЛЕКТОРОВ И ПОКРЫШЕК

Утверждено к печати Ордена Трудового Красного Знамени Институтом геологии и разработки горючих ископаемых

Редактор М.А. Яценко

Художник Л.В. Гладышева

Художественный редактор Л.В. Кабатова

Технический редактор О.В. Аредова

Корректор М.П. Тарасова

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 31391

Подписано к печати 26.12.85. Т — 17285 Формат 60Х90 1/16. Бумата для глубокой печати Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная Усл.печ.л. 6,0 + 0,5 вкл. Усл. кр.-отт. 6,6 Уч.-изд.л. 7,5. Тираж 650 экз. Тип. зак. 1045. Цена 1р. 10к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука" 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

> Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука" 199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12