

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра неорганической и физической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

Андреев О.В.

18 июля 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

Нефтегазогенерационный потенциал пород Приуральской нефтегазоносной
области

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения

Галенко
Евгения
Олеговна

Научный руководитель
канд. хим. наук, доцент

Русейкина
Анна
Валерьевна

Рецензент
канд. геол.-минерал. наук, доцент
кафедры геологии месторождений
нефти и газа Института геологии
и нефтегазодобычи ФГБОУ ВО
«ТИУ»

Заватский
Михаил
Дмитриевич

г. Тюмень, 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Литературный обзор	5
1.1. Диагенез, катагенез и метаморфизм органического вещества	5
1.1.1. Диагенез.....	6
1.1.2. Катагенез	7
1.1.3. Метагенез и метаморфизм.....	9
1.2. Пути изменения состава керогена и седиментационной обстановки .	10
1.3. Метод пиролитической деструкции ОВ.....	18
1.4. Определение условий преобразование биомассы. Биомаркеры.....	23
2. Экспериментальная часть.....	27
2.1. Методики исследования.....	27
2.1.1. Методика проведения исследования содержания органического углерода ($C_{орг}$).....	27
2.1.2. Методика проведения пиролитических исследований.....	29
3. Результаты исследования	31
3.1. Результаты пиролитических исследований	31
3.2. Результаты хроматографических исследований образцов нефти	53
4. Обсуждение результатов	57
Выводы	63
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	64
ПРИЛОЖЕНИЯ	71

ВВЕДЕНИЕ

Газ и нефть причисляются к категории важных полезных ископаемых, которые определяют как энергетический, так и экономический потенциал страны. Большая доля добываемой нефти (80-90%) перерабатывается в разнообразные виды топлива, масла и пластичные смазки, парафины, церезины, мазут, битум, кокс. Также важно использование нефти в качестве сырья для органического синтеза.

Эффективность поисково-разведочных работ на нефть и газ в значительной мере предопределяется достоверностью регионального, зонального и локального прогнозов нефтегазоносности. Методологическую базу прогнозов нефтегазоносности как при построении теоретических схем и методов прогноза, так и при конкретных прогнозных оценках, в свою очередь, составляют либо общие, либо увязанные с реальной геологической историей конкретных бассейнов и зон схемы генерации, миграции и аккумуляции углеводородов (УВ). При их построении важнейший блок исходной информации образуют данные: о нефтегазопроизводящих свитах, типе и концентрации органического вещества (ОВ) в них, степени его зрелости и генерационном потенциале (ГП) [1, 2, 6-8, 11, 13, 19, 24-26, 29, 30, 33, 48].

Комплекс геохимических методов, используемых для решения этих задач, необычайно широк и непрерывно обогащается и расширяется. Он включает в себя классические методы определения концентрации органического углерода (C_{org}), экстракции, газожидкостной хроматографии, химические методы выделения и изучения керогена, так же инструментальные методы, позволяющие изучать структуру ОВ и его компонентов на молекулярном и атомном уровне: ИК, ЭПР, ЯМР и масс-спектрометрию или комбинации этих методов. В последние годы широкое применение получил метод, в основу которого положена пиролитическая деструкция ОВ и последующее изучение продуктов пиролиза. При этом

среда, в которой осуществляется пиролиз, и методы изучения продуктов пиролиза в зависимости от задач исследования могут существенно различаться [1].

В западном районе Западной Сибири залежи нефти и газа находятся в основном в юрских и в небольшом количестве в неокотских отложениях, а также незначительный объем УВ-флюидов сосредоточен в залежах доюрского комплекса. Доюрский нефтегазоносный (ДК) комплекс Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (НГБ) и особенно его западная часть сейчас, несмотря на многолетнее изучение, остается недостаточно изученным объектом. Лишь в некоторых случаях проводились целенаправленные поиски месторождений углеводородного сырья в этих отложениях.

В связи с острой проблемой восполнения минерально-сырьевой базы крупнейшего нефтегазодобывающего региона России, необходимо подробное изучение доюрского и юрского комплексов, содержащих залежи нефти и газа как, собственно, в самих резервуарах, так и в верхних частях на контакте с мезозойскими отложениями.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в изучении нефтегенерационного потенциала пород Приуральской нефтегазоносной области методом пиролитической деструкции ОВ.

Для реализации данной цели необходимо решить несколько задач:

1. Осуществить пробоподготовку образцов пород выбранных месторождений.
2. Исследовать содержание $C_{орг}$ в образцах пород.
3. Провести пиролиз образцов пород.
4. Построить и проанализировать катагенетические кривые (на модифицированной диаграмме Ван Кревелена) по полученным данным и сделать заключение о генерационном потенциале пород и о возможных условиях генерации углеводородов.

1. Литературный обзор

1.1. Диагенез, катагенез и метаморфизм органического вещества

Физико-химическую трансформацию ОВ, протекающую в период геологического развития осадочных бассейнов, нельзя рассматривать как изолированный процесс. Ее обуславливают такие же факторы, какие приводят к изменениям в составе твердой неорганической фазы и поровых вод в осадках: биологическая активность на ранней стадии, а затем температура и давление. На разных этапах эволюции осадка осуществляются взаимодействия между его органической и неорганической составляющими. Природа органического вещества и его концентрация способны влиять на направленность изменений минеральной фазы сразу же за осадением [2]. Со своей стороны, минеральный состав и текстурные особенности породы могут в той или иной степени определять состав и распределение жидкой органической фазы в недрах [3].

Схема эволюции органического вещества с момента отложения и до начала метаморфизма представлена на рис. 1.

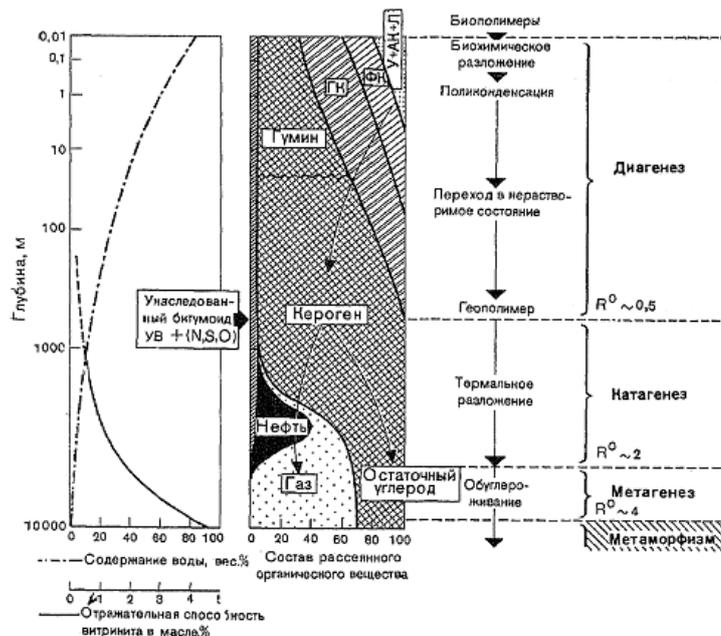


Рис. 1. Общая схема эволюции ОВ с момента его отложения до начала метаморфизма [2].

1.1.1. Диагенез

Осадки, отложившиеся в субаквальных обстановках, содержат огромное количество воды (пористость глинистого ила, находящегося на глубине 5 см от поверхности дна, достигает примерно 80 % т. е. вода составляет 60% общего веса осадка), отмерший органический материал (совместно аллохтонный, автохтонный и переработанный), минеральную часть и разнообразные живые микроорганизмы. Появление подобной смеси обусловлено наложением различных седиментационных процессов и взаимодействием компонентов самого разного генезиса; эта смесь неравновесна и поэтому не отличается стабильностью, даже если в ней отсутствуют микроорганизмы [2].

Под диагенезом понимается процесс, в течение которого система приближается к равновесной, в условиях неглубокого захоронения, и который приводит к консолидации осадка. Этот процесс происходит в интервале глубин, составляющем первые сотни метров. В некоторых случаях он может увеличиваться до 2000 м, что определяется скоростью осадконакопления и погружения накапливающихся отложений. В интервале глубин, отвечающем диагенезу, температура и давление возрастают незначительно и трансформации протекают в мягких условиях.

Одним из основных агентов трансформации ОВ в раннем диагенезе является микробиальная активность. Аэробные микроорганизмы, которые живут в самом верхнем слое осадков, усваивают свободный кислород. Чтобы получить необходимый им кислород, анаэробы восстанавливают сульфаты. В процессе разложения органического вещества выделяется энергия, само же вещество разлагается до CO_2 , NH_4 и воды. В песках из-за их высокой проницаемости и, соответственно беспрепятственной их аэрации, обычно осуществляется полное разложение органики, в илах — частичное. Одновременно фиксируется резкое падение Eh и небольшое повышение pH. Некоторые твердые компоненты осадка, например органогеннодетритусовые формы CaCO_3 и SiO_2 , растворяются, достигают насыщения и переосаждаются

вместе с аутигенными минералами, такими как сульфиды, железа, меди, цинка и свинца, сидерит и др.

В органическом материале, находящемся в осадке, также протекают изменения, приводящие его к равновесному состоянию. Микробы начинают разрушать первичные биологические полимеры (белки, углеводы) уже в процессе осаждения и раннего диагенеза. Входящие в них компоненты постепенно встраиваются в новые поликонденсированные структуры (геополимеры) — предшественники керогена. При массовом накоплении остатков высших растений, сравнимом с поступлением минерального вещества, то формируется торф, а после бурые угли. Наиболее важным углеводородом, образующимся при диагенезе, является метан. Кроме того, за счет органического вещества в течение более поздних стадий в диагенезе продуцируются CO_2 , вода и некоторое количество тяжелых соединений с гетероатомной структурой [2].

По общему мнению, диагенез осажденного органического вещества завершается в диапазоне глубин, характеризующемся снижением количества извлекаемых гуминовых кислот до минимального уровня и удалением большей части карбоксильных групп. Последнее совпадает с границей между бурыми и каменными углями согласно классификации марок углей, приведенной в *International Handbook of Coal Petrology*, 1971. Этой границе отвечает отражательная способность витринита 0,5%.

Количественно описать процесс разрушения органического вещества с образованием низко- и высокомолекулярных соединений можно, основываясь на кинетике химических реакций по принципу деполимеризации макромолекулы керогена [4].

1.1.2. Катагенез

Последовательное накопление осадков в бассейнах, испытывающих прогибание, приводит к захоронению ранее отложившихся горизонтов в недра, где они находятся под нагрузкой толщи пород мощностью в несколько

километров, что приводит к значительному повышению температуры и давления. Тектонические процессы также этому способствуют. Для обозначения этой стадии литогенеза используется термин катагенез, предложенный Н. Б. Вассоевичем [5] и употреблявшийся впоследствии Н. М. Страховым [3]. Изменения температуры возможны в пределах от 50 до 150 °С, при этом обусловленное нагрузкой вышележащих осадков геостатическое давление составляет от 300 до 1000—1500 бар. Такое нарастание температур и давлений вновь делает систему неравновесной, что приводит к новым изменениям.

Состав и структура минеральных фаз сохраняются, некоторые преобразования затрагивают главным образом глинистую фракцию. Главным видом неорганических изменений по-прежнему является уплотнение пород: вода продолжает выделяться, существенно понижаются проницаемость и пористость, соленость поровых вод обычно повышается и может приблизиться к уровню насыщения [2].

ОВ подвергается значительным изменениям: в ходе последовательной эволюции керогена продуцируется сначала нефть, после чего, на более позднем этапе, «жирный газ» и конденсат; и с нефтью и с конденсатом ассоциируются значительные количества метана. Породы, содержащие ОВ в концентрированной форме, проходят через различные стадии преобразования, обозначаемые марками углей, и также продуцируют углеводороды, главным образом метан.

О завершении катагенеза свидетельствует полное исчезновение из керогена алифатических углеродных звеньев и начавшееся упорядочение основных слагаемых керогена. Последнее отвечает отражательной способности витринита около 2,0 %, что по разным классификациям угля означает переход к антрацитам.

В связи с тем, что эти изменения в составе органического материала являются коренными, а дальнейшее преобразование сопровождается лишь генерацией ограниченного количества метана, а не нефти, этот уровень, по-

видимому, отражает некий естественный рубеж. Поэтому предлагается провести здесь дополнительную границу, отвечающую завершению катагенеза, и назвать последующую стадию метагенезом.

1.1.3. Метагенез и метаморфизм

Последняя стадия эволюции осадочных образований, называемая метаморфизмом, проявляется в глубоких прогибах и геосинклинальных зонах. Здесь температура и давление становятся очень высокими. К тому же породы испытывают гидротермальное воздействие и влияние магматических тел. Однако с позиций нефтяной геологии определенный интерес представляет лишь стадия, предшествующая метаморфизму, которая описывалась по-разному и обозначалась как ранний метаморфизм, эпиметаморфизм, анхиметаморфизм и т. д. Поскольку здесь речь идет об органических составляющих породы, эту предшествующую метаморфизму стадию называют метагенезом ОВ [2].

В описываемых условиях большая часть минералов подвергается значительной трансформации: глинистые минералы утрачивают межслоевую воду и приобретают более высокую степень окристаллизованности, окислы железа, содержащие структурированную воду (гётит), переходят в безводные окислы (гематит). Под влиянием давления происходит значительное растворение и перекристаллизация, например образование кварцита, что может привести к исчезновению первичных текстурных признаков породы. Последняя попадает в такие температурные условия, которые ведут к метагенезу ОВ. На этой стадии в его состав входят только метан и остаточный углерод, начинающий обретать некоторую упорядоченность, характерную для кристаллов. Угли трансформируются в антрацит.

В условиях полного метаморфизма получают развитие породы зеленосланцевой и амфиболитовой фаций. Уголь трансформируется в метаантрацит, отражательная способность которого превышает 4 %. Компоненты остаточного керогена претерпевают графитизацию.

1.2. Пути изменения состава керогена и седиментационной обстановки

При проведении бассейнового моделирования важными геохимическими параметрами, необходимыми для оценки количества сформированных нефтегазоматеринской породой углеводородов, являются тип и количество ОВ, степень реализации начального генерационного потенциала. Сейчас для приобретения подобной информации преимущественно применяется метод пиролиза в инертной атмосфере, а также молекулярная и изотопная масс-спектрометрия [6].

Различия, унаследованные от периода формирования осадка, сохраняются в значительной мере и в древних слабо погруженных отложениях, но становятся все менее заметными с увеличением глубины захоронения. Однако они могут проявляться даже по прошествии долгого времени и в широком диапазоне глубин, а именно до верхней границы той зоны, в которой образование газа связано с термальной деструкцией.

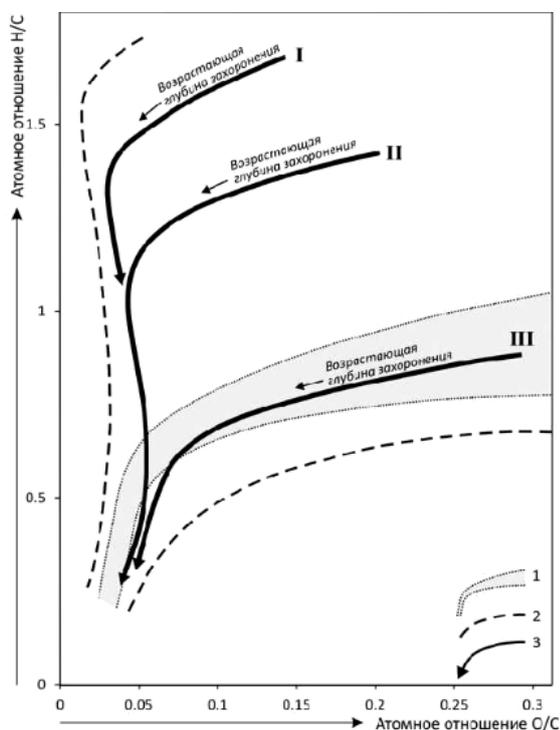


Рис.2. Основные типы ОВ (I, II, III) и их эволюционные кривые. 1 — основная тенденция изменения состава гумусовых углей; 2 — границы поля, ОВ; 3 — эволюционные кривые основных типов ОВ [2].

Повсеместно наблюдающиеся атомные соотношения трех основных элементов (С, Н, О) отображены на графике (рис. 2.), где по одной оси отложены величины атомного отношения Н/С, а по другой — величины отношения О/С. Этот график является полезной иллюстрацией к классификации типов ОВ. Образцы ОВ из одной и той же толщи, залегающей на разных глубинах, обычно группируются вдоль кривой, которая называется эволюционной кривой керогена. Для близких обстановок накопления характерны одинаковые эволюционные кривые. Начальные точки на графике определяются различными значениями отношения водорода к кислороду, которое обусловлено природой исходного органического материала и условиями седиментации. Кривые сходятся в нижней части диаграммы, которая отвечает образцам из глубоко погруженных толщ, где ОВ по составу приближается к чистому углероду. Такой вид диаграмм впервые был использован Ван Кревеленом для характеристики углей и процесса углефикации (рис. 3.).

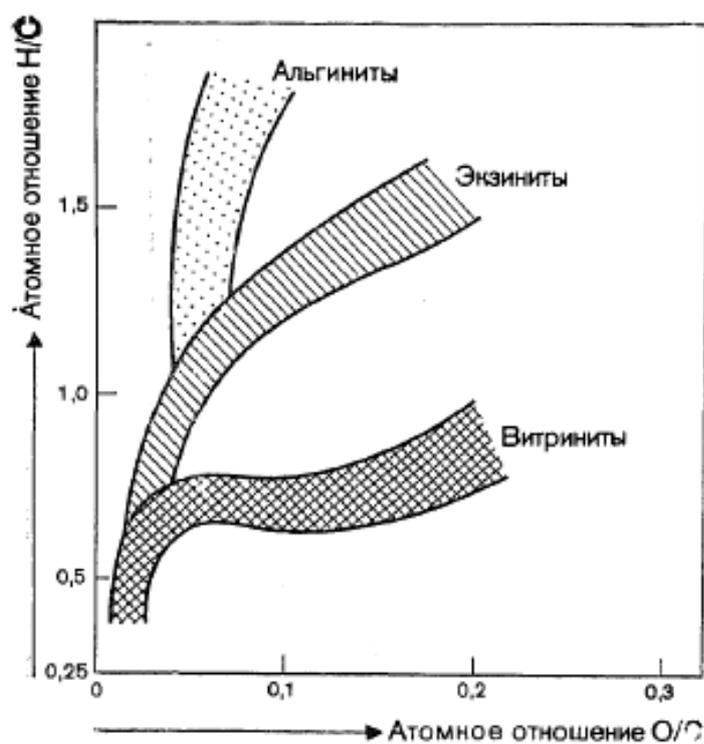


Рис.3. Эволюционные кривые групп мацералов по Ван Кревелену.

Крайние типы рассеянного органического вещества отвечают, с одной стороны, ОВ (тип I), который обогащен алифатическими структурами и соответственно водородом, как в некоторых водорослевых образованиях, с другой стороны, ОВ (тип III), который содержит большое количество полиароматических ядер и кислородных групп наподобие органического материала — производного наземных растений (рис. 2.).

Тип I является ОВ, имеющим высокое начальное атомное отношение Н/С (приблизительно 1,5 или более) и низкое значение отношения О/С (в общем меньше 0,1). Такой тип ОВ состоит в существенной степени из липидного материала, например, содержит алифатические цепочки. Если ОВ подвергнуть пиролизу при 550—600° С, он продуцирует более широкую гамму летучих и/или экстрагируемых соединений, чем ОВ другого состава, а также большее количество нефти [2].

Высокое содержание липидов, видимо, является следствием избирательного накопления водорослевого материала или далеко зашедшего биологического разложения ОВ в процессе осадконакопления (состоящего не из липидов или микробных восков). К первому источнику относятся обогащенные органикой отложения, представленные главным образом водорослями. Прежде всего, это отложения, формирование которых было связано с жизнедеятельностью озерных *Volvococcus* и близких к ним форм, например богхеды Отён и Кампин, торбанит из Шотландии, куронгит из Южной Австралии и соответствующие им морские образования наподобие тасманита из Тасмании. Ко второму источнику относится рассеянное ОВ, которое в значительной степени подверглось переработке микроорганизмами. ОВ в таком случае является производным смеси измененных и собственно микробных липидов. Условия, приводящие к его образованию, чаще всего реализуются в озерных обстановках. Горючие сланцы из Колорадо, Юты и Вайоминга (горючие сланцы Грин Ривер) представляют собой совокупность водорослевых и микробных липидов. Кероген типа I менее распространен в сравнении с другими его типами [2].

ОВ типа II обычно характерно для морских осадков, содержащих производное смеси остатков фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов (бактерий), накапливавшееся в восстановительной обстановке. При пиролизе этот тип ОВ дает меньше продуктов в сравнении с типом I. Однако с ним связано формирование горючих сланцев. Также следует отметить, что сейчас для ОВ типа II, представленного сапропелевыми микрокомпонентами, выделено еще и три подтипа [7].

При пиролизе нижнетоярских глин Парижского бассейна выход углеводородных продуктов составляет приблизительно 60 % от исходного веса органического материала. Рассеянные формы ОВ этого типа являются источником углеводородов для большого числа нефтяных и газовых залежей: девонские отложения и меловая группа Колорадо Западной Канады, палеозойские отложения Северной Африки, кайнозойские нефтематеринские горизонты Западной Африки. Некоторые специалисты [8, 9, 10, 11, 12] также относят исходное ОВ пород баженовской свиты к типу II. И. В. Гончаров и др. [13] отнесли ОВ баженовской (марьяновской) свиты юго-восточных районов Западной Сибири к пограничному (между I и II) типу. А.Э. Конторович с соавторами в работе [12] выделил в составе баженовской свиты два типа пород: углеродисто-глинисто-кремнистые баженовиты, сильно обогащенные аквагенным ОВ типа II, и аргиллиты с повышенным содержанием ОВ типа III, которое также имеет аквагенную природу, но значительно окислено в процессе диагенеза. Ритмическое переслаивание пород этих типов обусловлено изменением динамики поступления речных вод в морской бассейн: аргиллиты образовывались при увеличении роли терригенной седиментации по сравнению с биогенной. В более поздней работе [10] авторы признают участие в породах баженовского горизонта по периферии бассейна (в гольчихинской, яновстанской, марьяновской свитах) террагенного и смешанного ОВ [14].

Водородный индекс стандартного ОВ типа II составляет 300-600 мг УВ/г $C_{орг}$. Генерационный потенциал баженовской свиты часто значительно

превосходит стандарт ОВ: при пиролитических исследованиях фиксируется водородный индекс до 700 мг/г и более [10, 11, 13, 15]. Часть имеющихся в НАЦ РН пиролитических данных также выше этого значения. Одно из возможных объяснений таких значений генерационного потенциала состоит в отмечаемом специалистами присутствии в ОВ баженовской свиты не только планктоно и бактериогенного аквагенного ОВ морского происхождения [9, 10, 16], но и водорослевой органики (бурые, диатомовые, перидиниевые одноклеточные водоросли [17]) также морского происхождения, отличающейся очень высокими значениями водородного индекса.

Представляется, что для решения вопроса о присутствии в баженовской свите ОВ III-го типа и определении ее природы (террагенное ОВ или аквагенное типа II, но сильно окисленное) необходимы специальные палеонтологические и геохимические исследования. Как минимум необходимо выполнить хроматомасс-спектрометрический анализ экстрактов из пород скважин с проблемным типом ОВ для получения молекулярных параметров, характеризующих вклад аквагенного и террагенного ОВ (соотношение регулярных стеранов C_{27} , C_{28} , C_{29}) и параметров (отношение изопреноидов пристан/фитан), определяющих окислительно-восстановительную обстановку осадконакопления [10, 13].

Тип III отвечает ОВ, характеризующемуся сравнительно низкими начальными значениями отношения Н/С (обычно менее 1,0) и высокими исходными значениями атомного отношения О/С (достигающими 0,2 или 0,3). ОВ такого типа в существенной степени сложено полиароматическими ядрами, а также гетероатомными кетонowymi и карбоксильными кислотными группами, но не содержит сложноэфирных группировок [18]. Кислород, не входящий в карбонильные группы, возможно, находится в виде эфирных связей. Из второстепенных компонентов в состав ОВ входят алифатические группы. Они представлены небольшим количеством длинных цепочек, унаследованных от восков высших растений, метильными группами и

другими короткими звеньями. Этот тип ОВ, не связанный с горючими сланцами, обладает меньшим потенциалом (в сравнении с типами II и III) для генерации нефти, но вмещающие породы могут быть газопроизводящими в случае погружения на достаточно большие глубины. При пиролизе этого типа ОВ также выделяется мало продуктов [2].

ОВ III-го типа происходит от наземных растений и включает многочисленные легко идентифицируемые растительные остатки. В осадках захоранивается либо сам растительный органический материал, либо продукты его изменения в виде почвенных гуминовых кислот. Микробиальному разложению в бассейне седиментации обычно препятствуют высокая скорость накопления осадков и быстрое захоронение, поэтому этот тип ОВ довольно широко распространен в мощных осадочных толщах континентальных окраин. ОВ типа III встречается, в верхнемеловых отложениях бассейна Дуала и в нижней пачке глин Менивилл. В некоторых случаях ОВ сначала претерпевает сильное изменение за счет окисления на суше, затем выносится в виде частиц (типа инертинита) и гуминовых почвенных кислот и откладывается вновь. Такой тип ОВ отличается особенно низкими значениями Н/С. Некоторые образцы могут даже не попадать в основное поле ОВ на диаграмме Ван Кревелена (рис. 2.).

Существует пиролитический аналог (псевдодиаграмма) диаграммы Ван Кревелена, которую получают двумя способами. Первый предложен Ж. Эспиталье [2] и заключается в том, что образцы трех основных типов ОВ разной степени зрелости были подвергнуты пиролизу, полученные значения водородного и кислородного индексов нанесены на диаграмму в осях HI – OI, осреднение точек каждого типа ОВ позволило получить кривые эволюции этих типов керогена. Однако у разных авторов эти графики существенно различаются (рис. 4). Отличаются даже очень похожие по форме диаграммы Тиссо и Вельте и предложенная Dembicki H. Jr. [19]. Примерно совпадает (для типов ОВ I и II) с диаграммой Тиссо и Вельте диаграмма, используемая в Коми НЦ Уро РАН [20]. Диаграммы для III типа

ОВ различаются у всех вышеперечисленных авторов. Среди этих вариантов диаграмм наибольшее доверие вызывает диаграмма, приведенная Б. Тиссо и Д. Вельте, поскольку описан способ ее получения [14].

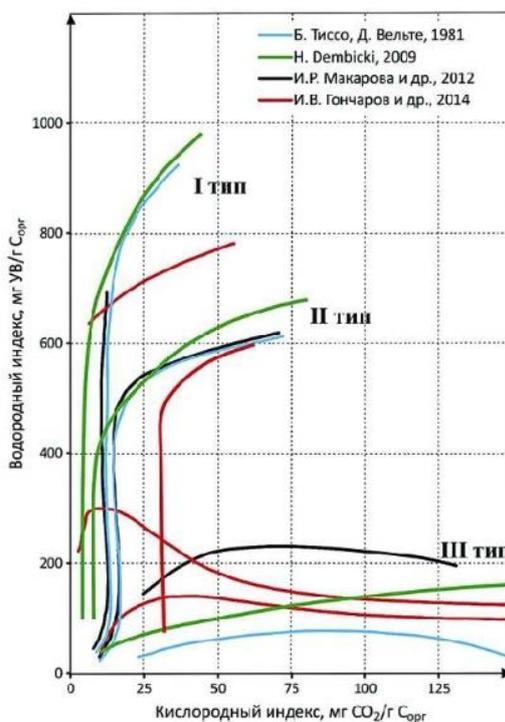


Рис.4. Эволюционные кривые керогенов типов I, II и III на псевдодиаграмме Ван Кревелена по данным разных авторов [2, 13, 14, 19, 20].

Второй вариант получения псевдодиаграммы основан на приводимых Тиссо [2] со ссылкой на Ж. Эспиталье данных о корреляции получаемых при пиролизе керогенсодержащей породы водородного и кислородного индексов с атомными отношениями Н/С и О/С. Р. Тайсон [21] в соответствии с линейными уравнениями регрессии $HI = f(H/C)$, $OI = f(O/C)$ наносит на диаграмму Ван Кревелена вторую пару осей HI–OI, получая тем самым диаграмму Ван Кревелена в этих осях (рис. 5). Однако в этом варианте тоже не все гладко: кривая эволюции керогена I типа частично выходит за нулевое значение кислородного индекса, что противоречит физическому смыслу величин. По-видимому, это преобразование систем координат должно выполняться с разворотом осей HI–OI относительно осей Н/С–О/С.

Соответствующие расчеты можно было бы выполнить при наличии полученных на одних образцах параллельных замеров атомных соотношений Н/С, О/С и пиролитических параметров HI, OI [14].

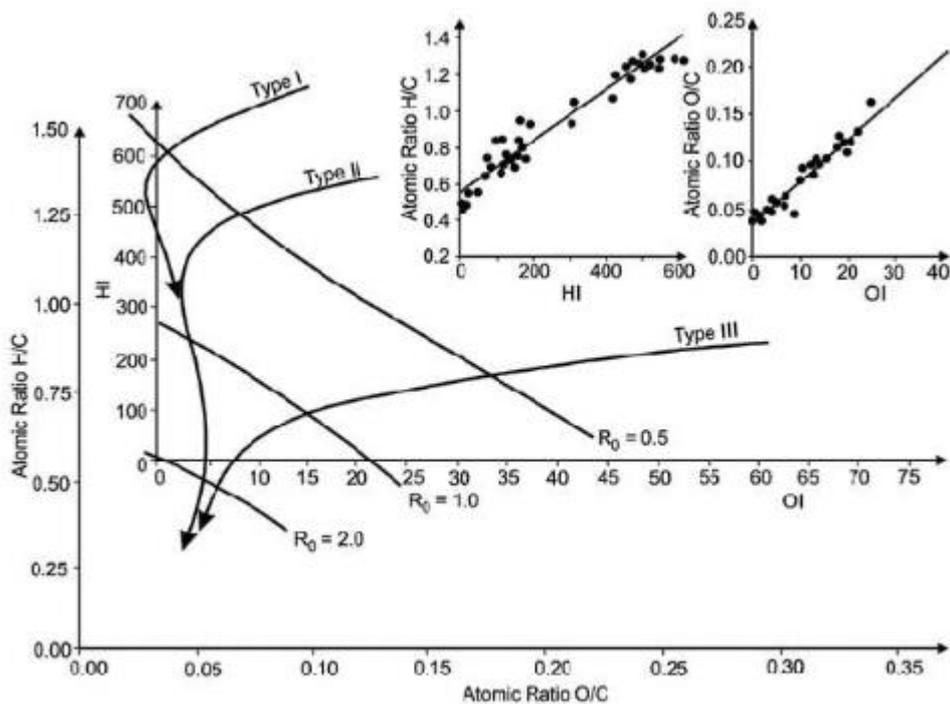


Рис.5. Преобразование осей диаграммы Ван Кревелена по Р. Тайсону [21].

Однако сейчас часто для определения типа ОВ (и, отчасти, степень его термической зрелости) используют модифицированные диаграммы Ван Кревелена в осях HI – T_{\max} [8, 12, 15, 22, 23, 24, 25] (Рис.6.).

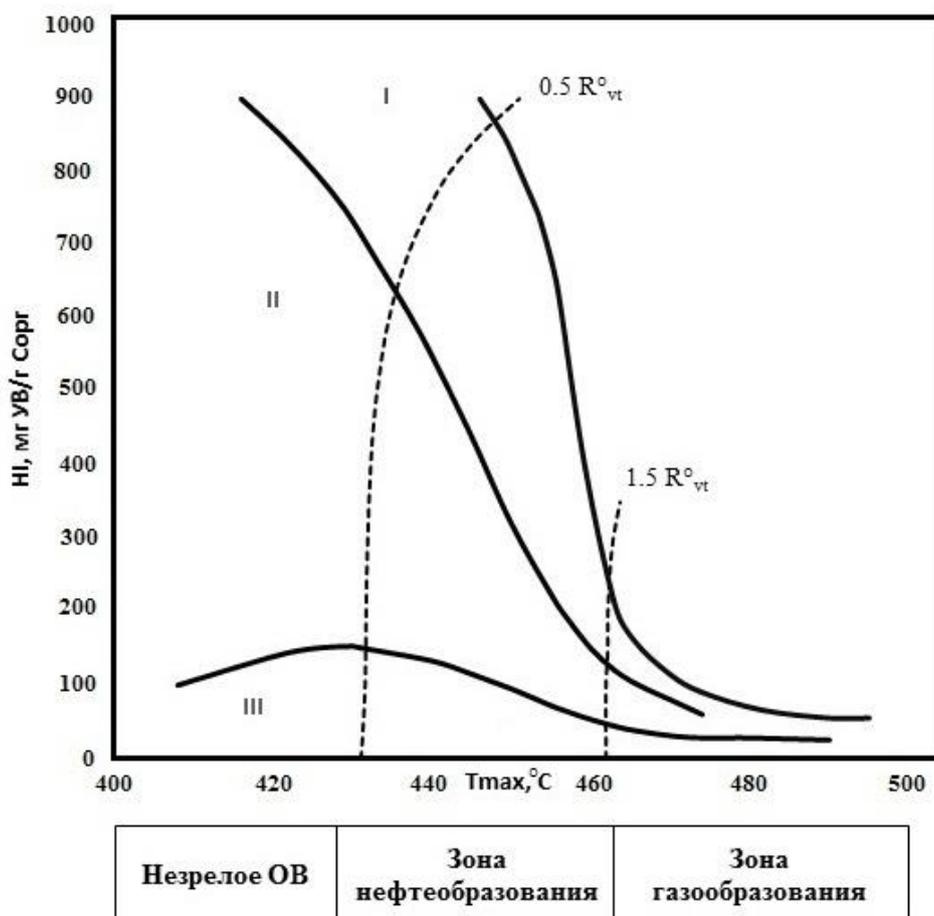


Рис.6. Общий вид модифицированной диаграммы Ван Кревелена в осях HI – T_{max} .

1.3. Метод пиролитической деструкции ОВ

Характеристика ОВ осадочных пород является одной из важнейших задач органической химии. И в настоящее время для оценки нефтегенерационных свойств различных типов осадочных пород широко используются пиролитические методы. Особое значение эти методы приобретают при оценке перспектив нефтегазоносности прибортовых районов Западно-Сибирского бассейна, сравнительно слабо изученных этими методами, к которым можно отнести, в частности, Приуральскую нефтегазоносную область (НГО).

Среди многих методов пиролиз методом Rock-Eval широко признан учеными в качестве полезного инструмента, так как получаемые аналитические результаты могут обеспечить быстрый, простой и

экономичный способ различной оценки исходных пород [26, 27]. Первый такой пироанализатор «Rock-Eval 1» был разработан во Французском институте нефти и изготовлен фирмой Жирдель Инк. Общий вид такого пиролизатора приведен на рис. 7.

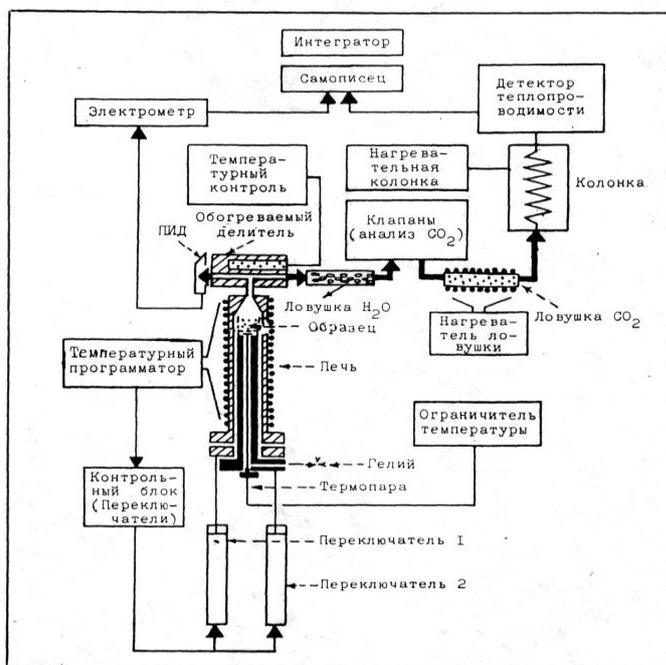


Рис. 7. Общая схема прибора, применяемого для пиролиза по методу «Рок-Эвал».

Этот метод пиролиза рассеянного органического вещества (РОВ) в потоке инертного газа при программируемом режиме нагрева с последующим определением содержания УВ в продуктах пиролиза с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД) основан на физическом процессе – десорбции УВ с поверхности твердого тела при повышении температуры, согласно температурам кипения единичных углеводородных соединений, находящихся в исследуемой смеси. Так как ископаемое ОВ содержит два основных компонента – растворимую в органических растворителях битумоидную составляющую и нерастворимую часть – кероген, то при постоянном увеличении температуры образца осадочной породы в токе инертного газа существуют два пика выделения УВ: первый («низкотемпературный») в интервале от комнатной температуры

до 300-350 °С за счет УВ, имеющихся в породе в свободном или адсорбированном виде («нефтяной» компонент ОВ), и второй («высокотемпературный»), обычно в интервале 350-600 °С, пик за счет десорбции УВ, формирующихся в процессе деструкции керогена («керогеновый» компонент ОВ) [1].

В классический аналитический цикл применения пиролиза входит нагревание образца в изотермическом режиме при 300 °С в течение 3 мин, вследствие которого из образца выделяются газообразные и жидкие УВ (пик S_1), последующий нагрев в диапазоне температур 300-650 °С со скоростью 30 °С/мин приводит к выделению УВ, которые образуются при крекинге керогена и гетероциклических соединений (пик S_2).

Сумма S_1 и S_2 позволяет количественно оценить суммарный генетический потенциал нефтематеринских отложений. Б. Тиссо и Д. Вельте предлагали классифицировать породы по величине генетического потенциала:

- 1) менее 2 мг/г породы (менее 0.2 % вес.) – нефтематеринская порода, обладающая небольшим генетическим потенциалом;
- 2) от 2 до 6 мг/г (0.2-0.6 % вес.) – нефтематеринская порода с умеренным генетическим потенциалом;
- 3) более 6 мг/г породы (более 0.6 % вес.) – нефтематеринская порода с высоким генетическим потенциалом [2].

Тип ОВ и его качество характеризуют водородным индексом HI (hydrogen index - отношение количества УВ, составляющих пик S_2 к содержанию $C_{орг}$ в образце (мг УВ/г $C_{орг}$)) и кислородным индексом OI (oxygen index - отношение количества CO_2 (пик S_3) к $C_{орг}$ (мг CO_2 /г $C_{орг}$)). Единицей измерения продуктов пиролиза является мг/г породы [28].

T_{max} - температура, при которой выход УВ максимален (максимальная интенсивность пика S_2). $T_{max} < 430$ °С - зона незрелого керогена; 430 °С $< T_{max} < 465$ °С - основная зона нефтеобразования, нефтяное окно; $T_{max} > 465$ °С - главная зона газообразования, газовое окно.

PI (Production Index) = $S_1/(S_1+S_2)$ - степень выработанности керогена, учитывается в коэффициенте, значения которого 0,1-0,4 - соответствуют условиям главной зоны нефтеобразования (ГЗН) (при отсутствии миграции) и поэтому служат относительной мерой катагенеза [28].

Для нефтегазонасыщенного коллектора характерны высокие значения S_1 , а для нефтяных нефтегазоматеринских пород (НГМП) - высокие значения S_2 .

Поскольку значения HI исходных пород уменьшаются с увеличением термической зрелости за счет генерации УВ, пути изменения водородного индекса с T_{max} были использованы для измерения качества (типа ОВ) исходных пород. Водородный индекс характеризует интенсивность генерации УВ исходной породы на данный момент, а T_{max} характеризует степень катагенетического преобразования ОВ. Связь между HI и T_{max} также демонстрирует кинетическое поведение исходных пород, что часто выражается как коэффициент превращения углеводородов [29].

Скорость генерации углеводородов исходной породы определяется кинетикой преобразования керогена и обычно выражается как коэффициент трансформации (TR), который измеряет степень термического разложения керогена или преобразования. Существует множество способов оценки коэффициента трансформации [30, 31, 32, 33].

Метод пиролизической деструкции позволяет получать данные для определения кинетики процесса нефтегазообразования образцов горных пород. Существует два типа экспериментов для получения данных: с использованием одной скорости нагрева и фиксированного частотного коэффициента [34, 35, 36], и эксперименты, в которых применяются различные скорости нагрева для вычисления частотного коэффициента [37, 38, 39]. О том, какой именно из типов экспериментов более достоверен, споры ведутся учеными вплоть до настоящего времени.

Кинетические характеристики ОВ важны для оценки ресурсов, лучшего понимания термического созревания исходных пород и состава

углеводородов [40, 41, 42, 43], а также являются существенными в моделировании нефтяных систем и бассейнов [44, 45].

Конструкция прибора, размер термопары, ориентация и вес образца могут влиять на приемлемый верхний предел скорости повышения температуры пиролиза. Осторожность необходима при работе со скоростями нагрева 30-50 °С/мин, так как такой нагрев может привести к ошибкам определения температуры вследствие нарушения теплообмена между печью, образцом и термопарой. Летучие соединения могут замедлять выход пиролизата при самых низких скоростях нагрева, в зависимости от эффективности газового цикла. Рекомендуется использовать минимум три скорости повышения температуры пиролиза, охватывающие, по крайней мере, 20-кратное изменение при сравнительно низких скоростях, таких как 1, 5 и 25 °С/мин. Произведение скорости нагрева и размера образца не должно превышать ~ 100 мг °С / мин. [37].

Предполагается, что тепловые изменения ОВ в исходных породах могут быть описаны с помощью набора последовательных, независимых и параллельных реакций первого порядка следующим уравнением Аррениуса: уравнение Аррениуса связывает константу скорости химической реакции (К) с температурой (Т, К), где E_a – энергия активации и R – универсальная газовая постоянная. Для реакций первого порядка А имеет размерность s^{-1} . Универсальный частотный фактор основан на среднем значении для 259 горных пород определенных из литературы, в которой были оптимизированы E_a и А [34].

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

Предположение о независимых параллельных реакциях первого порядка может быть упрощено [46], так как генерация нефти включает в себя сложные радикальные реакции крекинга, в которых свободные радикалы играют ключевую роль, а также кислотный термолиз и карбониевые реакции ионов с альфа-олефинами [47].

1.4. Определение условий преобразование биомассы. Биомаркеры

Метод пиролиза Rock-Eval делает возможной оценку современного генерационного потенциала материнских пород (S_2), характеризующегося содержанием органического вещества ($C_{орг}$) и его качеством (HI). Но для установления количества генерированных УВ также необходимо знать исходный генерационный потенциал породы ($S_{2исх}$) или ОВ (HI_0) либо провести оценку степени реализации породой исходного генерационного потенциала. Вычисление закономерностей изменения HI_0 в пределах распространения, например, баженовской свиты является нелегкой задачей, потому как на существенной части Западной Сибири ОВ пород баженовского горизонта (и не только) по уровню катагенеза вступило в фазу нефтеобразования [48] и в той или иной степени израсходовало свой исходный генерационный потенциал. При этом HI_0 зависит от многочисленных факторов, главными среди них являются: состав исходных биопродуцентов, количество попадающего в осадки ОВ и условия аэробного и анаэробного преобразования биомассы.

Неучастие или участие наземных биопродуцентов в образовании ОВ баженовской свиты достаточно легко регистрируется по ряду молекулярных параметров.

УВ и близкородственные им соединения известны в составе многих живых организмов: большинство из них было обнаружено в современных и древних осадках, а также в нефти. Была установлена связь многочисленных типов УВ или соединений со схожим углеродным скелетом, которые находятся в современных осадках, с живыми организмами. Например, Эрдман изучил липиды, стеролы и каротиноиды в дельтовых осадках Миссисипи, на соляных маршах и в морских осадках у берегов Южной Калифорнии. В современных осадках района Педерналес в дельте реки Ориноко были обнаружены насыщенные и ароматические углеводороды. Отмечалось присутствие насыщенных УВ, в том числе стеранов, тритерпанов и полициклических ароматических соединений, в осадках Мексиканского

залива. Эмери исследовал газообразные и жидкие углеводороды в осадках у берегов Южной Калифорнии. Блхомер и др. выделили из современных морских осадков пристан, проследили его через трофическую цепь от зоопланктона к фитопланктону и доказали его происхождение от фитольной цепи хлорофилла. После этого многие авторы изучили углеводороды различного типа или близкородственные с ними соединения в молодых осадках [2].

Рассматриваемые вещества могут образоваться в процессе метаболизма наземных (в основном растений), морских пелагических (главным образом планктона), морских бентосных (водоросли, бактерии и другие микробы) или населяющих озера организмов. Так как углеродный скелет молекул сохраняется, можно легко установить, к какому из нескольких основных структурных типов: стероидам, циклическим или ациклическим терпеноидам — они принадлежат. Эти соединения переходят в осадок прямо из живых организмов, не претерпев каких-либо химических изменений или со следами весьма незначительных изменений, которые происходят главным образом при диагенезе молодых осадков и заключаются в утрате функциональных групп, повышении устойчивости молекулы за счет гидрогенизации, ароматизации и т. д.

В глубоких недрах биомолекулы не только разрушаются под воздействием температур, но разбавляются вновь образованными углеводородами, происхождение которых связано с разрушением ОВ. Однако идентификация наиболее устойчивых наследованных молекул остается возможной и по прошествии значительного времени в широком диапазоне глубин, т. е. в древних осадках и нефтях. Силвермен и Вольте показали посредством изотопных измерений и определения направления оптического вращения, что фракция нефти, выкипающая между 400 и 500°C (соответствует молекулярным весам углеводородов от 350 до 450), заключала эти реликтовые молекулы, которые находились здесь в самых высоких концентрациях. В их числе, в частности, были тетра- и пентациклические

структуры с 26—35 атомами углерода, а также алканы с молекулярными весами того же порядка [2].

Подобные УВ называются углеводородами-биомаркерами (биометки или хемофоссилии) – это ископаемые молекулы органических соединений, наследовавшие химическую структуру и многие элементы стереохимии от липидного комплекса живых организмов животного и растительного происхождения [49, 50, 51, 52]. УВ-биомаркеры используются для корреляции нефть-нефть, нефть-материнская порода, для выделения генетических типов ОВ, а также определения степени преобразованности ОВ (керогена).

Для изучения биомаркеров в ОВ пород из образцов керна извлекаются битумоиды методом холодной экстракции хлороформом [53]. Далее исследуется групповой состав полученных битумоидов. Особо внимательно изучается ОВ в породах на молекулярном уровне с помощью методов газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В отделенной насыщенной фракции битумоидов изучается состав и распределение УВ-биомаркеров (нормальные алканы, изопреноиды, стераны и терпаны), аналогично в составе ароматической фракции исследуется наличие и распределение фенантронов, метилфенантронов, моно- и триароматических стероидов и серусодержащих соединений (дибензотиофенов и метилдибензотиофенов) [51].

К примеру, в экстрактах разреза «классической» баженовской свиты и ее аналогов холестаны доминируют над этилхолестанами, что однозначно может указывать на преобладание морских биопродуцентов во время накопления ОВ битуминозных пород во всем баженовском горизонте [54, 55]. От срока нахождения биомассы в водной толще, обогащенной кислородом, зависят аэробные потери. Наименьшее окисление ОВ протекает на промежутках, где зона сероводородного заражения наиболее сильно приближена к фотическому слою. Соотношение процентного содержания пристана и фитана Pg/Ph может служить косвенной мерой аэробных потерь.

Ранее была предложена схема изменения $P_{г}/P_{h}$ в нефтях Западной Сибири [56, 57]. Соответственно, получаемые новые данные согласно результатам исследования экстрактов пород не противоречат ей и отображают палеогеографию бассейна. Стоит отметить, что в центре бассейна отношение $P_{г}/P_{h}$ составляет 0,6–1,0, а на периферии (район Ванкора) – около 2,0.

В заключение необходимо отметить, что для эффективного изучения нефтегазогенерационного потенциала пород юрского и доюрского комплекса требуется информация о нефтегазопроизводящих свитах, концентрации и типе ОВ в них, степени его зрелости и генерационном потенциале, как остаточном, так и исходном. Для получения всех этих данных необходим комплексный разносторонний подход с использованием современных методик и аппаратного комплекса.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики исследования

2.1.1. Методика проведения исследования содержания органического углерода ($C_{орг}$)

Общее содержание $C_{орг}$ в породе определяется в порошкообразной пробе (0.25 мг). Для этого от общего содержания образца отквартовывается навеска порядка 5 г, но не менее 1 г, которая подвергается в дальнейшем декарбонатизации.

Удаление карбонатного материала производится обработкой порошка 10 % соляной кислотой, которая приливается к образцу порциями до полного прекращения реакции. После этого жидкость с осадком, при постоянном помешивании, подвергается кипячению в течение 30 мин. (происходит разложение карбонатов магния, марганца и железа). По окончании разложения карбонатов производится отмывка образца водой и отфильтровывание жидкости (фильтр предварительно взвешивается и закрепляется за конкретным образцом).

Отмытый осадок вместе с фильтром (вес которого известен) выдерживается не менее 12 часов в условиях комнатной температуры с целью доведения до воздушно-сухого состояния. Затем осадок и фильтр взвешиваются.

Количество нерастворимого остатка (Н.О.) = $b/a \cdot 100\%$, где a – вес породы до разложения ее в кислоте, b – вес породы после ее разложения в кислоте в граммах (г).

Определение содержания $C_{орг}$ в осадочных породах производится с использованием анализатора АН-7529 путем высокотемпературного нагрева (800-900⁰С) в токе кислорода после удаления карбонатов.

После настройки анализатора на работу, производится калибровка прибора путем анализа стандартного образца. Для калибровки используется

сахароза с содержанием $C_{орг}$ – 42.2%. Для точной калибровки прибора достаточно 2-3 анализов.

Проведение анализа: навеска нерастворимого остатка породы берется на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Ее величина зависит от предполагаемого содержания $C_{орг}$ в пробе, которое с достаточной точностью можно оценить по цвету образца.

Проба помещается во взвешенную, прокаленную и пронумерованную лодочку, вес которой доведен до постоянного значения. Пробы серой и более темной окраски (предполагается высокое содержание $C_{орг}$) присыпаются в лодочке золой от предыдущих анализов для предотвращения вспышки органического вещества в раскаленной печи.

После этого образец помещается в печь. Время сжигания образца составляет от 1.5 до 5.0 минут в зависимости от содержания $C_{орг}$ и величины навески.

После окончательной установки значений на индикаторе «С %» снимают показания. Показания индикатора фиксируют содержание углерода в нерастворимом остатке породы.

Чтобы пересчитать содержание углерода на исходную породу, необходимо результат умножить на величину Н.О. и разделить на 100%:

$$C_{орг} = C * Н.О. / 100\%$$

Чувствительность метода определения $C_{орг}$ зависит от точности замера CO_2 и в среднем составляет 0.002%.

Воспроизводимость колеблется от 0.2 до 0.002%.

При работе с осадочными породами приняты следующие пределы относительных ошибок:

- при содержании $C_{орг}$ 0.03-0.09% - 30%;
- при содержании $C_{орг}$ 0.1-0.2% - 10%;
- при содержании $C_{орг}$ 0.3-1.0% - 7%;
- при содержании $C_{орг}$ 1.0-3.0% - 5%;

- при содержании $C_{орг}$ 3.0-5.0% - 3%.

2.1.2. Методика проведения пиролитических исследований

Метод пиролиза основан на физическом процессе – десорбции УВ с поверхности твердого тела при повышении температуры в соответствии с индивидуальными температурами кипения.

Конструктивно он представляет собой автоматизированную систему, состоящую из микropечи, в которую с помощью штока вводится тигель с исследуемым веществом массой от 2 до 10 мг, датчиков по ионизации в пламени (ПВД), блока подготовки и регулировки потоков газа, усилителя постоянного тока, блока клапанов.

Продукты пиролиза выносятся потоком газа-носителя из области нагрева и на выходе из реактора поступают в делитель потока, из которого одна часть направляется в ПВД, регистрирующий УВ-компоненту.

Изучение нефтегенерационных свойств образцов, отобранных из разновозрастных отложений Приуральской НГО, осуществлялось на программно-аппаратурном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Аналитический цикл прибора включает (рис.8.) нагрев до 300°C со скоростью 500°C/мин, затем нагрев образца в изотермическом режиме при 300 °C в течение 3 мин., в результате которого из него выделяются газообразные и жидкие УВ (пик S_1). Дальнейший нагрев в интервале температур 300-650 °C со скоростью 25 °C/мин. приводит к выделению УВ, образовавшихся при крекинге керогена (пик S_2).

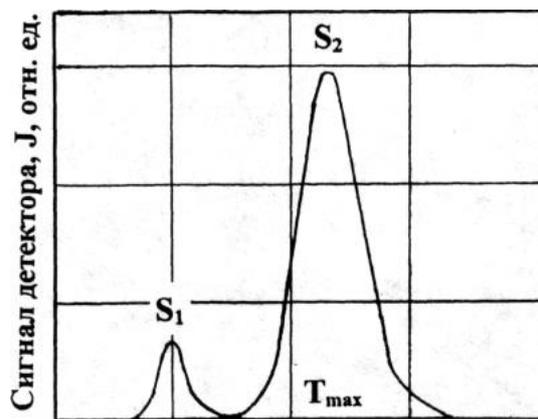


Рис.8. Схематическая пирограмма, показывающая образование ОВ с выделением УВ в процессе нагрева.

Температура максимальной интенсивности выхода УВ (T_{\max}) используется для оценки степени катагенетического преобразования ОВ: в незрелых породах она составляет около 425°C , в нефтегенерирующих – $435-460^{\circ}\text{C}$, при T_{\max} более 460°C формируется газовая зона метаморфических пород.

Основные технические характеристики пиролитической установки следующие:

- используется фракция дробления породы 0.50-0.25 меш.;
- возможность нагрева от комнатной температуры до 700°C ;
- скорость нагрева – от $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$;
- относительная погрешность единичного определения составляет 13.5% при чувствительности, равной 4 мкг УВ.

3. Результаты исследования

Глава изъята автором

4. Обсуждение результатов

В рассматриваемой нефтегазоносной области в разрезе осадочного чехла главными нефтематеринскими толщами являются даниловская и тюменская свиты. Причём в составе тюменской свиты генераторами нафтидов являются аргиллиты, обогащенные углистым материалом и угли в большей или меньшей степени глинистые.

Как показали результаты выполненных исследований, породы даниловской свиты из-за близости суши в значительной степени разбавлены терригенным материалом, поэтому содержание $C_{орг}$ в них в среднем составляет всего 2-4 %, в редких случаях достигая 7-10 %. Более того, судя по всему, аноксидная обстановка не имела широкого распространения в накапливавшихся осадках, поэтому ОВ, присутствовавшее в их составе, окислялось и разлагалась аэробными микроорганизмами. Всё это привело к тому, что их нефтематеринские свойства в результате оказались невысокими. Так величина их НІ в среднем варьирует в пределах 200-400 мг УВ/г $C_{орг}$, редко достигая значений 600-700 мг УВ/г $C_{орг}$.

Тюменские отложения гораздо богаче $C_{орг}$, чем даниловские, из-за присутствия в их составе углистых аргиллитов и глинистых углей. Содержание $C_{орг}$ в этих отложениях изменяется в широких пределах – от 1-2 до 80-88 %. Величина их НІ в среднем составляет 200-450 мг УВ/г $C_{орг}$, в редких случаях достигая значений 600-700 мг УВ/г $C_{орг}$. То есть практически не отличается от величины этого же параметра в образцах, отобранных из даниловской свиты.

Выше уже отмечалось, что угли, отобранные из кровельной части тюменской свиты 2-го месторождения, характеризуются высокими нефтегенерационными свойствами, что вероятнее всего, объясняется их мацеральным составом. Действительно, исследование мацерального состава этих углей показало, что в их состав входят витринитизированные талломы морских водорослей, довольно многочисленные лейптенитовые компоненты, представленные спорами, пылью, смоляными тельцами и кутикулами

(прил. 12, рис. 21 а). Совместное нахождение остатков морской и континентальной растительности позволяет предположить, что рассматриваемые угли относились к паралическому типу и представляют собой прибрежно-морские отложения, накапливавшиеся в мангровых зарослях. Именно из-за довольно высокого содержания в этих углях мацералов, относящихся к витринитовым и особенно лейптинитовым группам они характеризуются довольно высокими нефтегенерационными свойствами.

Напротив, угли, залегающие глубже, образовались уже преимущественно из остатков континентальной растительности. Мацералов лейптинитовой группы в них мало, а основная масса ОВ представлена витринитизированной гелефицированной массой со значительной примесью мацералов фюзинитовой группы (прил. 12, рис. 21 б, в).

Угли, входящие в состав тюменской свиты характеризуются довольно пёстрым мацеральным составом и различными типами раннедиагенетического преобразования. Так в составе углистого аргиллита, отобранного из тюменской свиты 4-го месторождения, присутствуют многочисленные тонкие прослойки гелефицированного, местами окисленного (фюзинитизированного) витринита (прил. 12, рис. 21 г).

Угли и углистые аргиллиты, встреченные в составе тюменской свиты 1-го месторождения, также заметно отличаются друг от друга как мацеральным составом, так и степенью преобразования. Так углистые аргиллиты, отобранные из верхней части разреза, сложены преимущественно мацералами фюзинитовой группы, гелефицированными витринитовыми компонентами и довольно многочисленными лейптинитовыми мацералами (споры, пыльца, смоляные тельца и т.п.), а глинистые угли, залегающие глубже, состоят преимущественно из слоистой гелефицированной массы витринита с небольшой примесью мелких лейптинитовых компонентов и фюзинитизированных частиц (прил. 12, рис. 21 д, е, соответственно).

Таким образом, можно заключить, что разнообразие нефтегенерационных свойств углей и углистых аргиллитов, в первую очередь определяются их мацеральным составом.

Помимо типичных нефтематеринских пород, обогащенных ОВ, исследованы также аргиллиты с низкой концентрацией $C_{орг}$ и породы, слагающие ДК, в которых так же содержание ОВ не превышает десятых и даже сотых долей процентов. Нафтиды, присутствующие в породах, слагающих кровельную часть ДК, скорее всего, эмигрировали в них из перекрывающих юрских отложений.

Несомненный интерес представляет оценка удельного количества нафтидов, генерируемых ОВ, входящим в состав даниловской и тюменской свит, например, из 1 м^3 породы первой и второй свит. Выполним оценочные расчёты, принимая следующие условия:

1. Даниловская свита: средний удельный вес пород свиты – 2300 кг/м^3 (вычислено с учетом минеральной плотности, исходя из вещественного состава, и пористости породы).

2. Тюменская свита: средний удельный вес глинистого угля – 1500 кг/м^3 . При этом условно объединяем углистые глины и глинистые угли вместе. Принимаем, что в среднем на 1 погонный метр тюменской свиты, приходится 1 пропласток глинистого угля или углистого аргиллита толщиной 0.05 м . Тогда вес глинистого угля в 1 м^3 тюменских отложений составит $0.05\text{ м}^3 \times 1500\text{ кг/м}^3 = 75\text{ кг}$.

С учетом принимаемых условий, вычислена средняя масса нафтидов, содержащихся в 1 м^3 пород даниловской и тюменской свит каждого месторождения (без учета их эмиграции). Результаты представлены в таблице 16.

Таблица 16.

Результаты расчета средней массы нафтидов, образовавшихся в исследованных образцах пород даниловской и тюменской свит в расчёте на 1 м^3

Свита / м-е	Удельная масса образовавшихся нафтидов, кг/м ³ породы						
	1 м-е	2 м-е	3 м-е	4 м-е	5 м-е	6 м-е	7 м-е
Даниловская	0,5	2,4	1,7	12,0	1,5	0,3	4,4
Тюменская	0,2	3,7	0,3	0,4	0,4	0,1	-
Сумма	0,7	6,1	2,0	12,4	1,9	0,4	4,4

Самое большое удельное количество нафтидов образовалось в отложениях даниловской и тюменской свит в пределах 4-го, 2-го и 7-го месторождений. Среднее удельное содержание имеющихся в них нафтидов составляет 12,4, 6,1 кг и 4,4 кг/м³, соответственно.

Таким образом, несмотря на то, что нефтегенерационный потенциал даниловских аргиллитов гораздо меньше, чем глинистых углей и углистых глин, входящих в состав тюменской свиты, последние, вследствие их небольшой удельной (линейной) мощности в расчёте на погонный метр разреза тюменских отложений, как правило, генерируют меньше нафтидов, чем даниловские аргиллиты. Поэтому, логично предположить, что основным генератором нафтидов является всё-таки даниловская, а не тюменская свита. Понятно, что в разрезе тюменской свиты соотношение количества и толщин углистых аргиллитов и глинистых углей варьируют, но в среднем полученные оценки вряд ли сильно изменятся.

По термической преобразованности самым зрелым является ОВ, присутствующее в разрезе 4-го месторождения (среднее значение $T_{\text{макс}}$ – 445 °С). К менее зрелым относится ОВ, присутствующее в осадках 2-го, 3-его и 7-го месторождений. Большая часть образцов, извлеченных из скважин этих месторождений, находится в «зоне нефтеобразования». Средние значения $T_{\text{макс}}$ – 434 °С, 435 °С и 432 °С соответственно. ОВ, присутствующее в составе отложений 1-го, 5-го и 6-го месторождений причисляются к наименее термически зрелым, так как большая часть образцов, отобранных из скважин данных месторождений, находится в зоне «незрелого» ОВ. Средние значения $T_{\text{макс}}$ образцов этих месторождений составляют – 431°С, 430°С и 431°С соответственно.

Наибольшим нефтегенерационным потенциалом обладают образцы пород, извлеченных из скважин месторождений 2-го, 3-го и 5-го. Средние значения S_2 – 92,7 мг УВ/г, 108,3 мг УВ/г и 134,3 мг УВ/г породы соответственно.

Нефти Приуральской НГО, отобранные из скважин 4-го и 5-го месторождений, обладают обычными (среднестатистическими) физико-химическими свойствами и явно не выделяются, по каким-либо параметрам, среди других нефтей Западной Сибири. Они характеризуются невысоким содержанием гетеросоединений и особенно содержащих серу, что свидетельствует об умеренно восстановительной среде, в которой происходило накопление исходного органического вещества.

Судя по соотношению нормальных алканов можно заключить, что исходной органической массой для образования нефтей рассматриваемой области послужили преимущественно морские и лагунные водоросли (включая сапропель), в большей или меньшей степени, переработанные микроорганизмами. О том же свидетельствует довольно высокая концентрация в нефтях циклических УВ, особенно нафтеннов. Значения отношения Pr/Ph близки к единице, что также свидетельствует о преимущественно восстановительных условиях среды, в которой отлагалось исходное ОВ.

В целом все рассмотренные нефти имеют близкий состав и, по-видимому, относятся к одному классу и образовались из исходного ОВ юрского возраста. Нефти, имеющие в качестве материнского ОВ таковое палеозойского возраста, в Приуральской НГО пока встречены не были.

Выводы

1. Большинство изученных образцов относится к потенциально нефтегазоматеринским породам.
2. Установлено, что в образцах, отобранных из отложений, вскрытых различными скважинами на месторождениях 2, 3, 4, 5 и 6 присутствует ОВ преимущественно II типа.
3. Выявлено, что в образцах, отобранных из отложений, вскрытых скважинами на территории 1-го и 7-го месторождения, содержат ОВ II-го и III-го типа.
4. Среди изученных разрезов отложения, вскрытые в пределах 4-го месторождения, выделяются максимальной степенью катагенетического преобразования, среднее содержание в них подвижных УВ составляет 12,0 кг. Также отмечается высокое среднее содержание нафтидов в отложениях, вскрытых в пределах 7-го и 2-го месторождений, - 6,1 кг и 4,4 кг соответственно.
5. Наибольшим нефтегенерационным потенциалом обладают образцы пород, отобранные из скважин месторождений 2-го, 3-го и 5-го месторождений.
6. Показано, что нефти Приуральской НГО, отобранные из скважин, пробуренных в пределах 4-го и 5-го месторождений, обладают обычными (среднестатистическими) физико-химическими свойствами и явно не выделяются, по каким-либо параметрам, среди других нефтей Западной Сибири.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические рекомендации по применению пиролитических методов моделирования в органической геохимии/Сост.: В.Н. Меленевский, ред: А.Э. Конторович; СНИИГГиМС, Новосибирск, 1991, 48 с.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир. – 1981. – 503 с.
3. Страхов Н. М., Основы теории литогенеза, М., Изд-до АН СССР, 1962.
4. Гончаров И.В., Фадеева С.В., Самойленко В.В. и др. Генерационный потенциал органического вещества пород баженовской свиты юговостока Западной Сибири (Томская область). – Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 11. – С. 1216.
5. Вассоевич П. БО терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза, Л., Гостоитохиздат, 1957, 150—175.
6. Типы и катагенез органического вещества баженовской свиты и ее возрастных аналогов/И. В. Гончаров [и др.] // Нефтяное хозяйство, 2016. т.№ 10.-С.20-25.
7. Данилов В.Н. Основные результаты изучения органического вещества и УВ-флюидов Адакской площади / В.Н. Данилов, Л.В. Огданец, И.Р. Макарова и др. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2011. – Т.6. - №2. –С.27.
8. Зубков М.Ю., Меленевский В.Н., Кос И.М., Медведев Н.Я. Нефтегенерационные свойства различных типов пород, слагающих верхнеюрские отложения Маслиховского месторождения // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. – Ханты-Мансийск. – 2000. – Т 1. – С. 15261.
9. Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Малышев Н.А. и др. Историко-геологическое моделирование процессов нефтидогенеза в мезозойско-кайнозойском осадочном бассейне Карского моря. – Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 8. – С. 11791226.

- 10.Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В. и др. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде. – Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 8. – С. 9721012.
- 11.Лопатин Н.В., Емец Т.П. Нефтегенерационные свойства баженовской свиты на территории Ханты-Мансийского автономного округа // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. – Ханты-Мансийск. – 1999. – С. 116123.
- 12.Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Занин Ю.Н. и др. Литология, органическая геохимия и условия формирования основных типов пород баженовской свиты. – Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 11. – С. 14771491.
- 13.Гончаров И.В., Фадеева С.В., Самойленко В.В. и др. Генерационный потенциал органического вещества пород баженовской свиты юговостока Западной Сибири (Томская область). – Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 11. – С. 1216.
- 14.[Электронный ресурс] Волков В.А., Олейник Е.В., Оксенойд Е.Е., Солопахина Л.А. К вопросу о типе органического вещества пород баженовской свиты URL: <http://www.oilnews.ru/28-28/k-voprosu-o-tipe-organicheskogo-veshhestva-porod-bazhenovskoj-svity/>
- 15.Самойленко В.В. Геохимия органического вещества баженовской свиты юговостока Западной Сибири и генетически связанных с ним флюидов. – Автореф. дис. к.г. м.н. – Томск. – 2011. – 22 с.
- 16.Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В. Катагенез органического вещества пород баженовской свиты юго-востока Западной Сибири (Томская область). – Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 10. – С. 32-37.
- 17.Куликова Н.К., Раевская Е.Г., Шурекова О.В. Альгофлора в формировании органического вещества высокоуглеродистой волжскоберриасской баженовской свиты Западной Сибири //Водоросли в эволюции биосферы /

- Материалы I палеоальгологической конференции. 25-28 февраля 2013 г. – М.: ПИН РАН. – 2013. – С. 5962.
18. Robin P. L. Characterisation des kerogenes of do leur evolution par spectroscopie infrarouge, Thesis, Univ. Louvain, 1975.
19. Dembicki H. Jr. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals // AAPG Bulletin, v. 93, no. 3 (March 2009), pp. 341356.
20. Макарова И.Р., Отмас А.А., Суханов А.А. Новые данные о составе органического вещества доманикоидных отложений силура Калининградской области. – Вестник института геологии Коми НЦ Уро РАН. – 2012. – № 12 (216).
21. Tyson R.V. Sedimentary organic matter: Organic facies and palynofacies. Chapman and Hall, London, 1995, 615 pp.
22. Козлова Е.В., Калмыков Г.А., Ганичев Д.И., Балущкина Н.С. Формы нахождения углеводородов в породах баженовской свиты. – Геофизика. – 2015. – № 3. – С. 1522.
23. Т.М. Парфенова, А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.Н. Меленевский. КЕРОГЕН КУОНАМСКОЙ СВИТЫ КЕМБРИЯ (северо-восток Сибирской платформы). Геология и геофизика, 2010, т. 51, № 3, с. 353—363
24. Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2005. 254 с.
25. Зубков М.Ю., Дерягина О.И., Скрылев С.А., Худорожков В.Г. Литолого-пиролитическая характеристика и реконструкция условий образования нижнекембрийских отложений Беряамбинской площади (Красноярский край). Горные ведомости. Тюмень. № 10 (65). 2009. с. 16-39.
26. Chen, Z., C. Jiang, D. Lavoie, and J. Reyes, 2016, Model-Assisted Rock-Eval Data Interpretation for Source Rock Evaluation: Examples from Producing and Potential Shale Gas Resource Plays: International Journal of Coal Geology, v. 165, p. 290-302.

27. Chen, Z., and C. Jiang, 2016, A Revised Method for Organic Porosity Estimation Using Rock-Eval Pyrolysis Data: Example from Duvernay Shale in the Western Canada Sedimentary Basin: American Association of Petroleum Geologist Bulletin, v. 100/3, p. 405-422.
28. [Электронный ресурс] Наука и технологии // Разведка и разработка. Пиролиз Rock-Eval. 21 мая 2015 г. URL: <https://neftegaz.ru/science/view/1116-Piroliz-Rock-Eval>.
29. Justwan, H., Dahl, B., 2005. Quantitative hydrocarbon potential mapping and organofacies study in the Greater Balder area, Norwegian North Sea. In: Dore, A.G., Vinino, A. (Eds.), Petroleum Geology, Northwest Europe and Global Prospective e Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference, pp. 1317-1329.
30. Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, J.L., Vandenbroucke, M., 1993. Screening techniques for source rock evaluation. In: Bordenave, M.L. (Ed.), Applied Petroleum Geochemistry, pp. 217-278.
31. Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E., Pollastro, R.M., 2007. Unconventional shale gas systems: the Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale gas assessment. In: Hill, R.J., Jarvie, D.M. (Eds.), AAPG Bulletin Special Issue: Barnett Shale, 90 (4), pp. 475-499.
32. Modica, C.J., Lapierre, S.G., January 2012. Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation: example from the Mowry shale in the powder river Basin of Wyoming. AAPG Bull. 96 (no. 1), 87-108.
33. Peters, K.E., Walters, C.C., Mankiewicz, P.J., March 2006. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. AAPG Bull. 90 (no. 3), 387-403.
34. Waples, D. W., and V. S. Nowaczewski, 2013, Source-rock kinetics, accessed February 6, 2015.
35. Waples, D. W., A. Vera, and J. Pacheco, 2002, A new method for kinetic analysis of source rocks: Development and application as a thermal and organic

- facies indicator in the Tithonian of the Gulf of Campeche, Mexico (abs.): 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Cartagena, p. 296–298.
36. Waples, D. W., J. E. Leonard, R. Coskey, S. Safwat, and R. Nagdy, 2010, A new method for obtaining personalized kinetics from archived Rock-Eval data, applied to the Bakken Formation, Williston Basin (abs.): AAPG International Convention, Calgary, AAPG Search and Discovery Article #90108, accessed January 31, 2015.
37. Kenneth E. Peters, Alan K. Burnham, Clifford C. Walters. Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating ramp open-system pyrolysis // AAPG Bulletin 99(04). 591-616. April 2015.
38. Dieckmann, V., 2005, Modelling petroleum formation from heterogeneous source rocks: The influence of frequency factors on activation energy distribution and geological prediction: *Marine and Petroleum Geology*, v. 22, p. 375–390.
39. Chen, Z., and C. Jiang, 2015, A Data Driven Model for Studying Kerogen Kinetics with Unconventional Shale Application: Examples from Canadian Sedimentary Basins: *Marine and Petroleum Geology*, v. 67, p. 795-803.
40. Dieckmann, V., Fowler, M., Horsfield, B., 2004. Predicting the composition of natural gas generated by the Duvernay formation (Western Canada sedimentary basin) using a compositional kinetic approach. *Org. Geochem.* 35, 845 - 862.
41. Esemé, E., 2006. Oil Shales: Compaction, Petroleum Generation and Expulsion. Ph.D. dissertation. Aachen University.
42. Lehne, E., Dieckmann, V., 2007. The significance of kinetic parameters and structural markers in source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens, the Duvernay formation (WCSB). *Fuel* 86, 887-901.
43. Kuhn, P.P., 2013. Integrated Geochemistry and Basin Modeling Study of the Bakken Formation, Williston Basin. Ph.D thesis. University of Berlin, p. 241.
44. Kuhn, P.P., di Primio, R., Hill, R., Lawrence, J.R., Horsfield, B., 2012. Three-dimensional modeling study of the low-permeability petroleum system of the Bakken formation. *AAPG Bull.* 96, 1867-1897.

45. Romero-Sarmiento, M.-F., Ducros, M., Carpentier, B., Lorant, L., Cacas, M.-C., Pegaz- Fiornet, S., Wolf, S., Rohais, S., Moretti, E., 2013. Quantitative evaluation of TOC, organic porosity and gas retention distribution in a gas shale play using petroleum system modeling: application to the Mississippian Barnett shale. *Mar. Pet. Geol.* 45, p.315-330.
46. Stainforth, J. G., 2009, Practical kinetic modeling of petroleum generation and expulsion: *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, p. 552–572.
47. Kissin, Y. V., 1987, Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 2445–2457.
48. Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. – 331 с.
49. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. – 2nd ed. Cambridge University Press. New York. 2005, 1621 p.
50. Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: СО РАН, ЯФ, 2003. - 160 с.
51. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н. Фенантрены, ароматические стераны и дибензотиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии// *Геология и геофизика*, 2004, т.45, №7, с.873-883.
52. Конторович А.Э. Эволюция нафтидогенеза в истории Земли// *Геология и геофизика*, 2004а, т. 45, № 7, с. 784-802.
53. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие)/ Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темялко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984.-432с.
54. Геохимические особенности ОВ пород баженовского горизонта в различных районах Западной Сибири/В.В. Самойленко, И.В. Гончаров, Н.В. Обласов [и др.]// *Черные сланцы: геология, литология, геохимия*,

- значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, 23-25 июля 2015 г. / под ред. Сафронов А.Ф. – Якутск: Ахсаан, 2015. – С. 182-186.
55. Huang W.-Y. Sterols as ecological indicators/ W.-Y. Huang, W.G. Meinschein // *Geochim. Et Cosmochim. Acta*. 1979. – V.43. - №7. – 739-745 p.
56. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
57. M.A. Rashid Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador Shelf. *Chemical Geology*, Volume 25, Issues 1–2, April 1979, Pages 109-122.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица 8.

Групповой состав образцов нефти 4-го месторождения, пласт ЮК₈₋₉, 5-го месторождения, пласт Т₂.

№ п/п	Месторождение	Пласт	Навеска нефти, г	Групповой состав, в % на навеску нефти							Насыщенные УВ/ароматические УВ	Смоли/асфальтеновые компоненты	Углеводородный состав, %	
				углеводороды			СМОЛЫ			асфальтеновые компоненты			насыщенные УВ	ароматические УВ
				насыщенные	ароматические	сумма	бензолные	спиртобензолные	сумма					
1	4-е	ЮК8-9	0,0835	52,62	31,07	83,69	6,99	8,35	15,34	0,97	1,69	15,80	62,88	37,12
2	5-е	Т ₂	0,0989	53,88	38,57	92,45	0,20	6,56	6,76	0,80	1,40	8,50	58,28	41,72

Распределение нормальных алканов в образцах нефти из месторождений Приуральской НГО

№ п/п	Месторождение	Пласт	в % на сумму																					
			C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
1	4-е	ЮК 8-9	3,45	7,78	9,72	10,06	9,02	8,72	7,90	7,14	6,35	5,30	4,82	4,09	3,39	2,51	1,95	1,70	1,56	1,25	1,01	0,78	0,58	0,41
2	5-е	T ₂	1,90	6,27	9,06	9,58	9,10	8,58	7,90	7,32	6,76	5,52	5,24	4,49	3,79	2,94	2,23	1,99	1,73	1,41	1,15	0,96	0,71	0,58

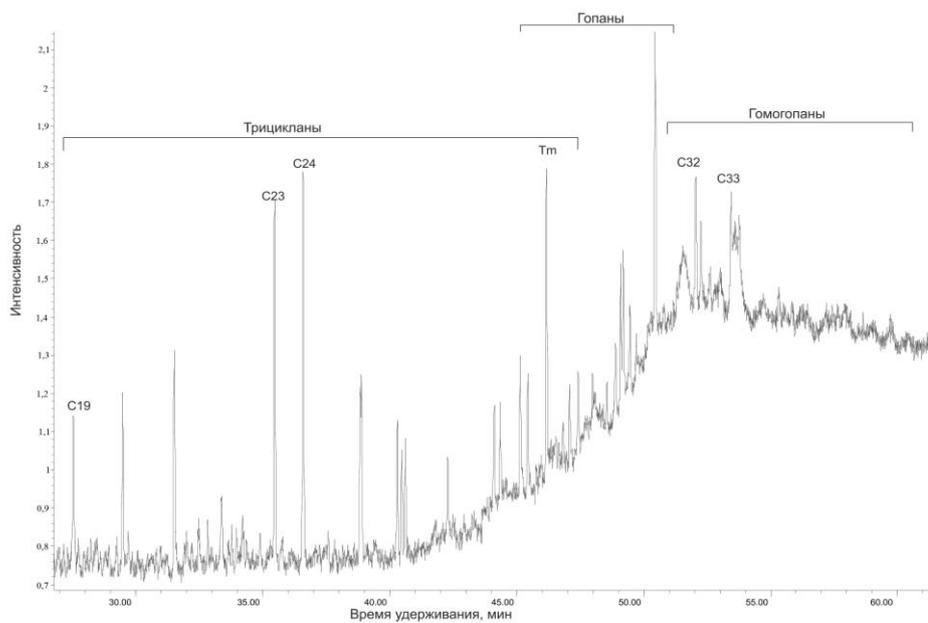
№ п/п	Месторождение	Пласт	в % на сумму				
			C ₃₆	C ₃₇	C ₃₈	C ₃₉	C ₄₀
1	4-е	ЮК 8-9	0,23	0,13	0,08	0,03	0,01
2	5-е	T ₂	0,31	0,20	0,16	0,06	0,04

Распределение ациклических изопреноидных углеводородов в образцах нефти из месторождений Приуральской НГО

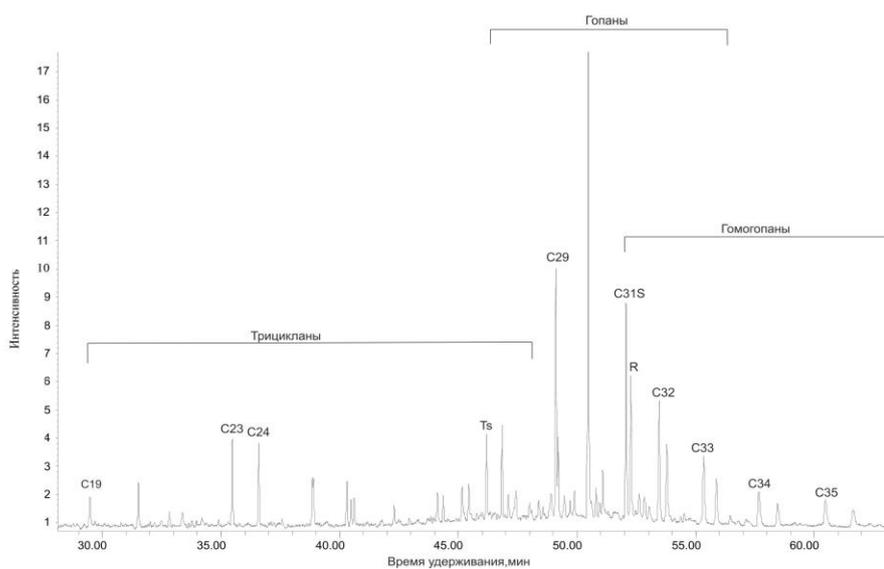
№ п/п	Месторождение	Пласт	в % на сумму											
			C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C _{16(2,6,10)}	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
1	4-е	ЮК8-9	0,02	0,02	2,80	3,45	18,09	27,18	25,62	5,55	1,81	4,29	5,38	5,79
2	5-е	T ₂	0,01	0,02	0,50	1,69	18,21	30,78	27,79	5,63	2,00	3,92	3,98	5,48

Соотношения нормальных и изопреноидных углеводородов в образцах нефти из месторождений Приуральской НГО.

№ п/п	Месторождение	Пласт	Соотношения нормальных и изопреноидных алканов					Ki
			Pr / Ph	Pr / n-C ₁₇	Ph / n-C ₁₈	n-C ₂₇ / n-C ₁₇	CPI	
1	4-е	ЮК8-9	1,06	0,30	0,31	0,25	1,01	2,76
2	5-е	T ₂	1,11	0,43	0,41	0,31	1,03	3,13

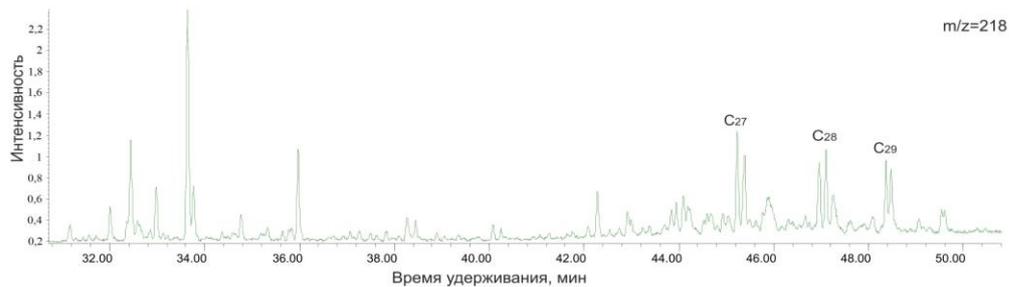
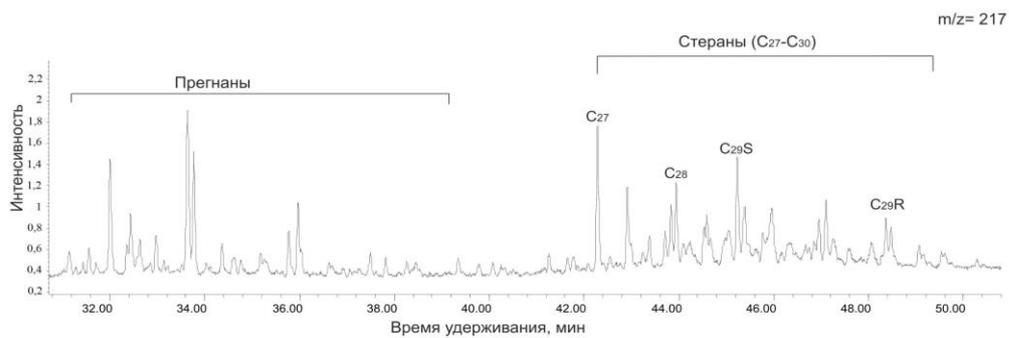


а

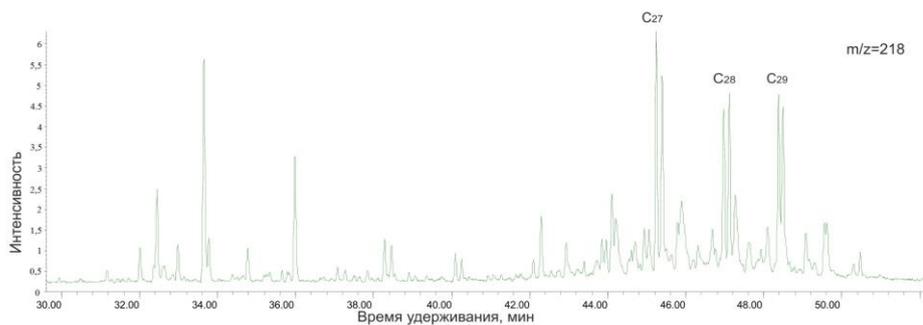
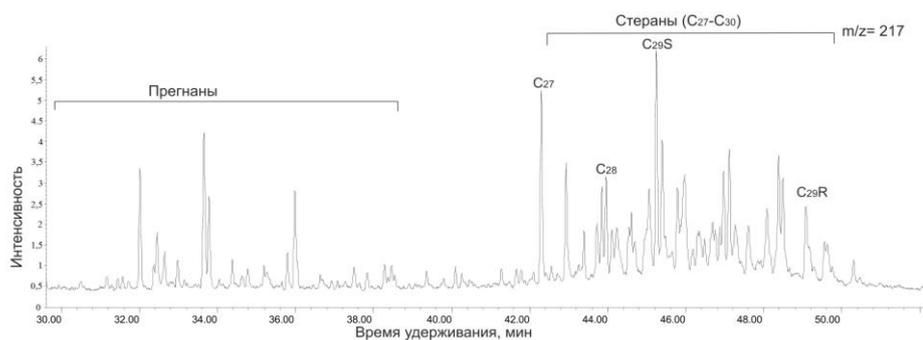


б

Рис. 18. Фрагменты масс-хроматограмм терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции образцов нефти из 4-го (а) и 5-го (б) месторождений.



а



б

Рис. 19. Масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$, $m/z=218$) насыщенной фракции образцов нефти 4-го (а) и 5-го (б) месторождений.

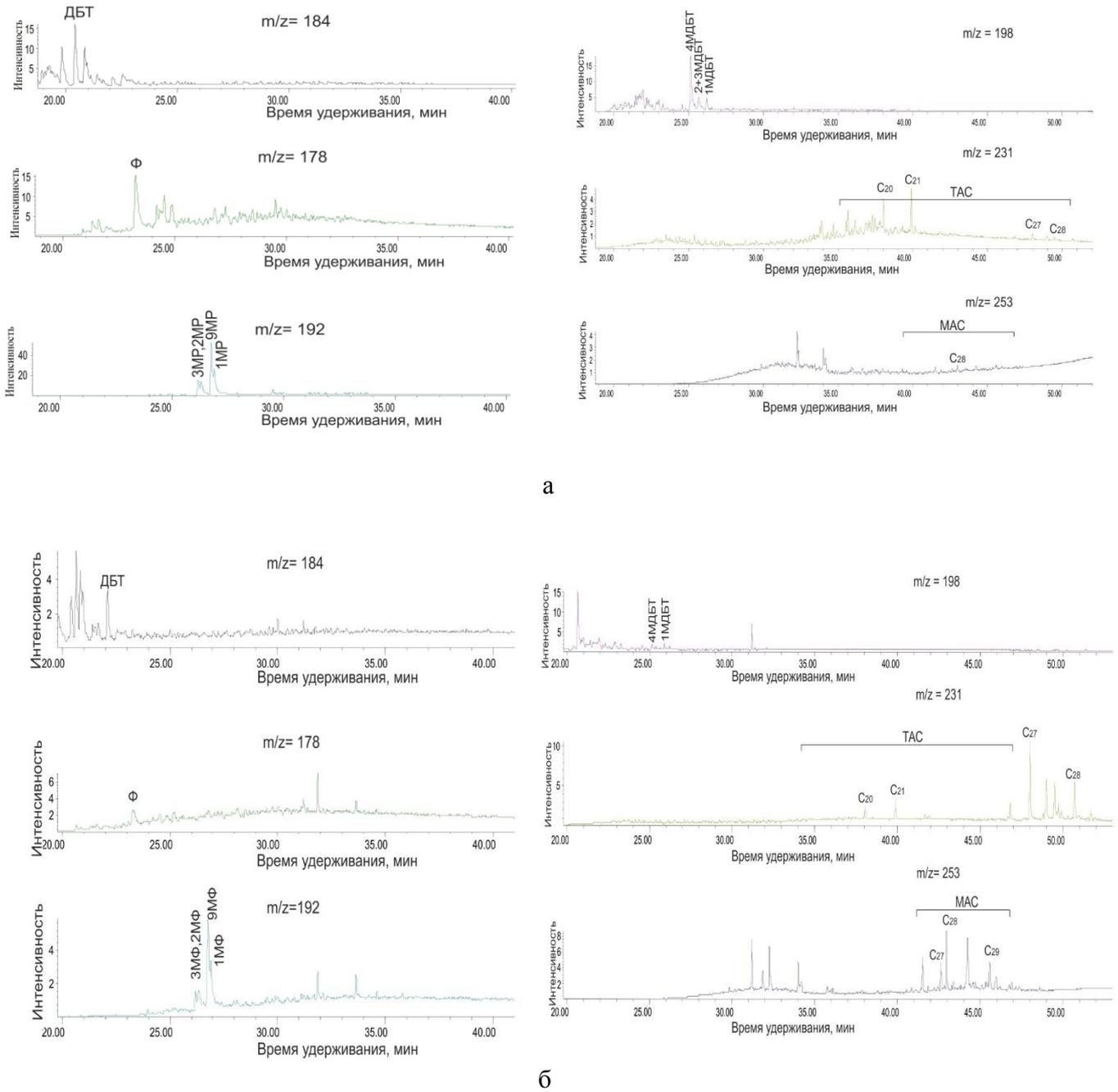


Рис. 20. Масс-хроматограммы ($m/z=184,178,192,198,231,253$) ароматической фракции образцов нефти 4-го (а) и 5-го (б) месторождений.

Распределение стеранов в образцах нефти из месторождений Приуральской НГО

№ п/п	Месторождение	Пласт	В % от суммы стеранов				C_{29}/C_{27}	C_{29}/C_{28}	В % на $SC_{27}-C_{29}$		
			C_{27}	C_{28}	C_{29}	C_{30}			C_{27}	C_{28}	C_{29}
1	4-е	ЮК8-9	35,49	34,52	25,43	4,56	0,72	0,74	37,19	36,17	26,64
2	5-е	T ₂	35,61	31,35	26,80	6,24	0,75	0,85	37,98	33,44	28,59

Распределение групп терпанов в образцах нефти из месторождений Приуральской НГО

№ п/п	Месторождение	Пласт	В % на сумму терпанов						% OI	% Ga	гопаны/ гомогопаны	гопаны/ моретаны
			Гопаны	Гомогопаны	Гопаны+ Гомогопаны	Моретаны	Трицикланы	Тетрацикланы				
1	4-e	ЮК8-9	22,87	9,38	32,24	0,59	64,23	2,95	0,29	0,13	2,44	39,07
2	5-e	T ₂	35,05	36,14	71,19	4,03	23,00	1,78	0,04	0,18	0,97	8,69

Распределение гопанов в нефтях из месторождений Приуральской НГО

№ п/п	Месторождение	Пласт	В % на сумму гопанов и гомогопанов									Ts/Tm	C ₃₅ /C ₃₄
			C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅		
1	4-е	ЮК8-9	24,61	0,50	19,26	26,78	18,26	6,55	2,89	0,82	0,33	9,43	0,40
2	5-е	T ₂	8,83	0,12	15,35	25,08	20,63	12,02	8,28	5,35	4,33	0,89	0,81

Состав ароматической фракции образцов нефти из месторождений Приуральской НГО

№ п/п	Месторождение	Пласт	В % на сумму ароматических углеводородов				ТАС/МАС	Ф/ДБТ	ДБТИ=2+3МДВТ/ДВТ	ФИ=2МР/Р	ТАСИ=(ТАСC20+ТАСC21)/ТАС	1МР/Р	3МР/Р	9МР/Р	4МДБТ/ ДБТ	2МФ/ 1МФ	(2МФ+3МФ)/(1МФ+9МФ)
			Ф	ДБТ	МАС	ТАС											
1	4-е	ЮК8-9	73,52	21,83	0,68	3,96	5,78	3,37	1,16	0,47	0,80	0,78	0,53	1,79	5,75	0,61	0,39
2	5-е	T ₂	16,40	3,72	33,63	46,25	1,38	4,41	0,72	1,00	0,11	1,12	0,60	3,57	5,10	0,90	0,34

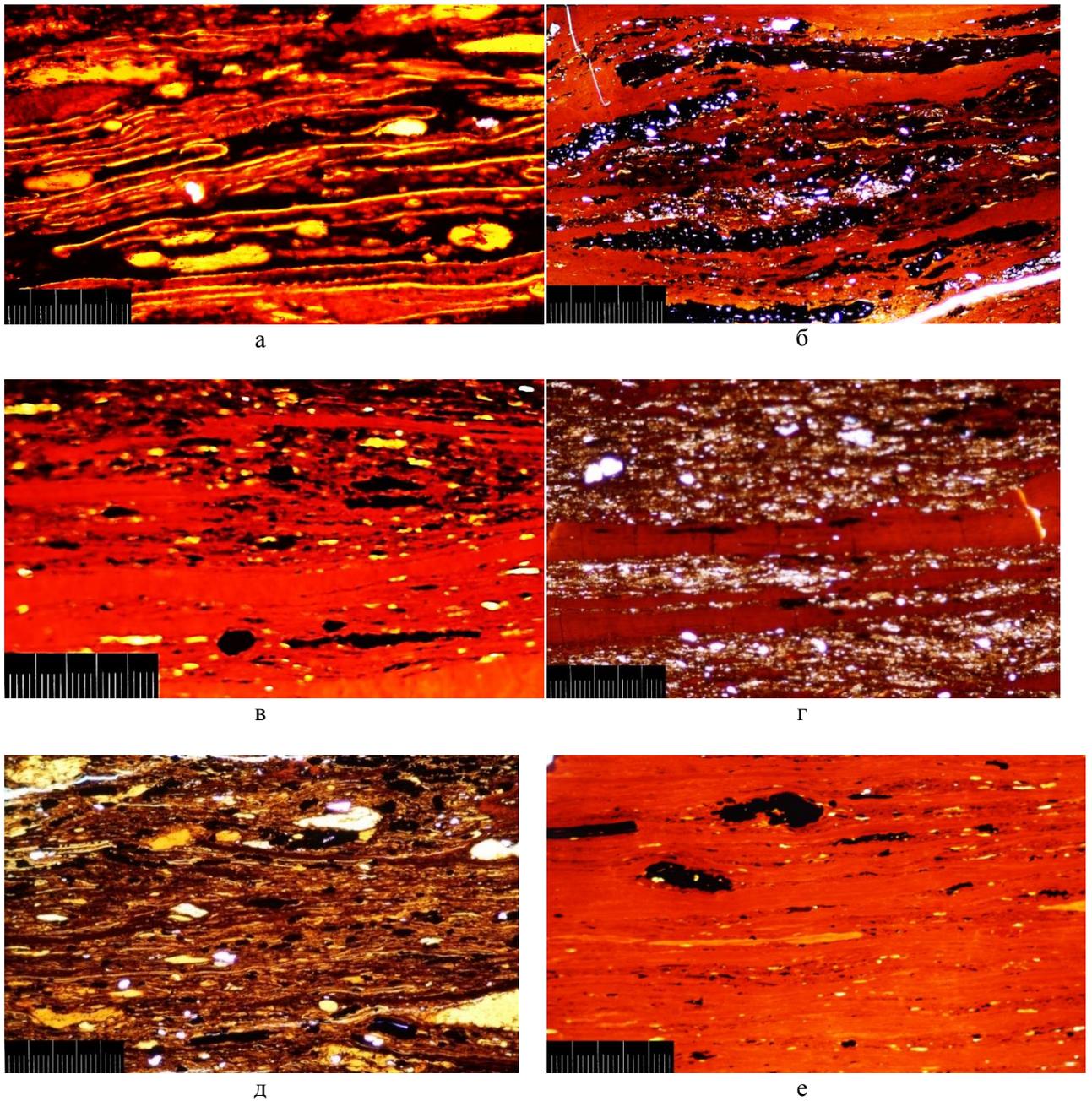


Рис. 21. Фотографии прозрачных петрографических шлифов различных типов углей, отобранных из отложений тюменской свиты 2-го (а-в), 4-го (г) и 1-го (д, е) месторождений.