

УДК 550.4

DOI 10.25205/978-5-4437-1312-0-69-71

## Опыт изучения гипергенного изменения керогена

М.Т. Деленгов<sup>1</sup>, Н.П. Фадеева<sup>1</sup>, М.А. Большакова<sup>1</sup>, Е.В. Козлова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва

**Аннотация.** В нефтегазовой геологии широко применяются результаты исследований образцов, отобранных в местах их естественного обнажения. При этом необходимо учитывать, что в поверхностных условиях горные породы подвергаются воздействию экзогенных факторов, а это сказывается на свойствах и характеристиках отложений. В данной работе акцентируется внимание на воздействие гипергенных процессов на органическое вещество нефтегазоматеринских толщ. Проведенные исследования показали изменение элементного состава керогена при длительном хранении. При интерпретации данных была предпринята попытка наметить общие закономерности изменения органического вещества в гипергенезе. Обозначены неопределенности, требующие дальнейшего изучения и более глубокой проработки.

**Ключевые слова:** кероген, окисление органического вещества, нефтегазоматеринская толща, элементный состав керогена

## The weathering effect on kerogen study experience

M. T. Delengov<sup>1</sup>, N. P. Fadeeva<sup>1</sup>, M. A. Bolshakova<sup>1</sup>, E. V. Kozlova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow

<sup>2</sup>Skolkovo Institute of science and technology, Moscow, Russian Federation

**Abstract.** Geologists widely use the results of outcropped samples studies. It should be taken into account that in surface conditions rocks are exposed to exogenous factors, which affects the properties and characteristics of organic matter, so to get initial source rocks correction. In this paper, attention is focused on the hypergenic effect on the source rocks organic matter. Change in the elemental composition of kerogen during long-term storage is shown. an attempt to outline the general rules of organic matter changes in hypergenesis was made. The uncertainties that require further study are indicated.

**Key words:** kerogen, organic matter oxidation, source rocks, elemental composition of kerogen

### Введение

Активные процессы окисления в зоне гипергенеза не только изменяют минеральную часть пород и формируют профили выветривания, но и воздействуют на органическое вещество (ОВ), содержащиеся в осадочных горных породах. Обобщение опубликованных данных позволяет определить общие закономерности деградации органического вещества, подвергнувшегося выветриванию в разных климатических зонах. К ним можно отнести закономерное уменьшение содержания органического углерода от поверхности до глубин 2–3 метра,

устойчивость атомного отношения Н/С, которое не зависит от глубины и степени гипергенного воздействия. А также увеличение атомного отношения О/С от глубин 2–3 метра к поверхности [3, 5, 6].

К основным факторам, влияющим на деградацию органического вещества, относится климатическая обстановка, скорость эрозии, гидрология территории, уровень поверхности грунтовых вод. Не менее важным параметром является литологический состав, текстурные и структурные характеристики породы. Существенными неопределенностями остаются вопросы значимости влияния состава (типа) и катагенетической преобразованности (зрелости) фоссилизированного органического вещества пород. Кроме того, недостаточно изучено влияние временного фактора на органическое вещество при его окислении.

Цель данной работы — установить направление и характер вторичных изменений нерастворимой части органического вещества при взаимодействии с воздухом (и другими факторами выветривания).

### **Объект и методы исследования**

Материалом для данной работы послужили образцы керогена (6 штук). Все исследуемые образцы относятся к ОВ докембрийских пород Лено-Тунгусского нефтегазоносного бассейна. Выделение керогена осуществляли в 1970–80-х гг. Для каждого образца имеются данные об элементном составе, полученные сразу после выделения (около 50 лет назад). Образцы хранились в плотно закрытых бьюксах в атмосферных условиях.

В 2020 году для выявления изменения ОВ в процессе хранения был проведен повторный анализ элементного состава на анализаторе CHN628S фирмы LECO в лаборатории Центра добычи углеводородов Сколковского института науки и технологий. Дополнительно были проведены пиролитические исследования по методу Rock-Eval с использованием приборов HAWK (фирмы Wildcat Technology) и Rock-Eval 6 (Vinci) со стандартной программой изучения нефтематеринских свит. Кроме того, образцы керогена исследовались на газовом хроматографе Agilent 8890 с пиролитической приставкой. Хроматограф оснащен масс-селективным детектором 5977В с высокоэффективным источником ионизации Inert Plus.

### **Результаты**

Атомное отношение Н/С по результатам элементного анализа, проведенного около 50 лет назад и современных исследований, показывают близкие значения, расхождение не более 20 %. При выполнении работы предполагалось установить увеличение содержания кислорода, связанное с окислением образцов во время хранения (непродолжительного относительно геологического времени). Сравнение данных показывает накопление кислорода в органическом веществе, атомное отношение О/С увеличилось минимум на 17 %, максимум на 70 %.

Для установления степени окисленности/восстановленности был рассчитан коэффициент сО, предложенный В. С. Веселовским [2]. Данная величина может быть определена в эквивалентах элементов, не занятых водородом на один эквивалент углерода. Полному окислению свободного углерода соответствует сО = +1, а полному восстановлению сО = -1 [1]. По результатам, полученным 50 лет назад коэффициент имеет отрицательные значения, и свидетельствует о восстановленности органического вещества. Значения коэффициента сО, рассчитанные по результатам современных исследований показывают увеличение окисленности ОВ с течением времени во всех образцах. В трёх образцах наблюдается смена знака данного параметра, что свидетельствует о сильной степени воздействия атмосферного кислорода на эти образцы.

Результаты исследований были нанесены на диаграмму Ван-Кревелена. Точки отвечающие современным замерам имеют смещение в направлении увеличения содержания кислорода и неоднозначного изменения количества водорода относительно данных старых исследований. В целом данный тренд совпадает с изменениями, описанными Б. Дюраном при исследовании изменения элементного состава ОВ тоарских сланцев с глубиной в обнажениях Парижского бассейна [4].

Интересными оказались результаты пиролитических исследований. В образцах керогена наблюдается довольно высокий пик  $S_1$ , отвечающий свободным углеводородам, сорбированным на ОВ. Анализ керогена на газовом хроматографе с пиролитической приставкой показал четкое нефтяное распределение алкановых углеводородов нормального строения от  $C_9$  до  $C_{26}$ . Принимая во внимание проведенную экстракцию керогена после его выделения в 1970–80-х гг, сложно объяснить полученные результаты. Среди причин можно предположить: неполное растворение свободных углеводородов в процессе экстракции, термическую деструкцию керогена в камере пиролиза или (что довольно сложно себе представить) перераспределение связей в выделенном керогене в процессе хранения. Для более или менее правдоподобных выводов необходимо провести дополнительные исследования и расширить выборку образцов.

### **Заключение**

Проведенные исследования показали изменения соотношений О, Н и С в керогене в процессе хранения, выраженные в уменьшении содержания органического углерода и накоплении кислорода в ОВ. В целом, полученные данные не противоречат результатам исследований изменения элементного состава ОВ осадочных горных пород при выветривании в естественных обнажениях, описанным в немногочисленных публикациях. Авторы отдают себе отчет в крайне маленькой выборке исследуемых образцов и планируют её увеличение. Кроме того, исследование предполагает расширение методического подхода к изучению окисленного керогена.

### **Список литературы**

1. Богородская Л.И. Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация // Л.И. Богородская, А.Э. Конторович, А.И. Ларичев — Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005. — 254 с.
2. Веселовский В.С. Испытание горючих ископаемых / В.С. Веселовский — М.: Госгеолгиздат, 1951. — 335 с.
3. Радченко О.А., Опыт геохимического исследования выветрелых горючих ископаемых высокой степени метаморфизма на материалах Южной Ферганы / Карпова И.В., Чернышева А.С. // Труды ВНИГНИ. — Новая сер — выпуск 57 — Геохимический сборник (2-3). — Москва, 1951. — С. 176–197.
4. Durand, B. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. — Editions Technip, Paris, 1980. — 515 p.
5. Lo, H. B. Detection of natural weathering of Upper McAlester coal and Woodford Shale, Oklahoma, U.S.A / H. B. Lo, B. J. Cardott // Organic Geochemistry — 1995. — V.22. — P. 73–83. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)90009-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90009-8)
6. Petsch, S. T. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter / S. T. Petsch, R. A. Berner, T. I. Eglinton // Organic Geochemistry — 2000. — V.31. — P. 475–487. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00014-0)