

Общество с ограниченной ответственностью
«НОВАТЭК НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»

На правах рукописи

Пономарев Андрей Александрович

**ЛАБОРАТОРНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ГЕОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ И
ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ НЕФТИ НА ПРИМЕРЕ
БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ**

1.6.11 – Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых
месторождений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
кандидат геолого-минералогических наук
Александров Вадим Михайлович

Тюмень – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПРИРОДНЫЕ ГЕОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ И ГИПОТЕЗА ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	14
1.1. Природные геомагнитные поля – геологические процессы и их характеристика	14
1.2. Основы теории генерации углеводородов преимущества и недостатки биогенной теории	17
1.3. Концепция формирования залежей по И.И. Нестерову – биогенная <i>in situ</i>	23
1.4. Выводы.....	28
ГЛАВА 2. ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО И СВЧ ИЗЛУЧЕНИЙ НА КОЛЛЕКТОРСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНЫХ АРГИЛЛИТОВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ	31
2.1. Лабораторное моделирование термического воздействия на черные аргиллиты баженовской свиты в атмосферных условиях.....	35
2.2. Лабораторное моделирование СВЧ-воздействия на черные аргиллиты баженовской свиты в атмосферных условиях	47
2.3. Сравнительная характеристика СВЧ и теплового воздействия на породы баженовской свиты Гыданского полуострова	57
2.4. Выводы.....	62
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ НЕФТИ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ	63
3.1. Исследование влияния электромагнитного поля частотой 50 Гц на геохимические характеристики нефти баженовской свиты	68

3.1.1. Методика и результаты исследования экспериментальных образцов нефти методом газовой хроматографии.....	71
3.1.2. Методика и результаты исследования экспериментальных образцов методом изотопной масс-спектрометрии с определением изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$	80
3.1.3. Методика и результаты исследования образцов методом ЭПР-спектрометрии	85
3.2. Эксперимент по нагреву черных аргиллитов баженовской свиты в постоянном магнитном поле напряженностью 50 мТ и без магнитного поля ...	94
3.2.1. Исследование влияния магнитного поля на процессы генерации нефти	96
3.2.2. Исследование влияния магнитного поля на процессы геохимической эволюции нефти	106
3.3. Выводы.....	114
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ НЕФТИ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ	116
4.1. Принцип действия пиролиза и основные геохимические показатели при исследованиях горных пород	117
4.2 Результаты и анализ данных пиролиза по экспериментальным образцам..	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В связи с ростом численности населения нашей планеты, а также развитием мировой экономической системы, спрос на нефть в ближайшие десятилетия будет только расти. По данным Института энергетических исследований Российской академии наук и Аналитического центра при Правительстве Российской Федерации (Прогноз развития энергетики Мира и России до 2040 года) рост потребления жидких видов топлива в Море по базовому сценарию с 2020 года по 2040 год составит порядка 10% и достигнет 5000 млн.т/год.

Это обуславливает необходимость сохранения и увеличения темпов добычи нефти. В настоящее время большинство нефтяных месторождений в России истощены, коэффициент обводненности продукции на некоторых из них достигает 90-97%. Согласно Энергетической стратегии России на период до 2030 года, актуальными задачами для недропользователей являются ввод в разработку месторождений, в том числе нетрадиционных видов углеводородного сырья – тяжелой (высоковязкой) нефти и природных битумов; внедрение современных технологий увеличения коэффициента извлечения нефти, а также новых методов геологоразведочных работ для разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и наращивания ресурсной базы является актуальной задачей.

В основе данной работы лежит утверждение, что совершенствование теории формирования месторождений углеводородов (УВ) будет способствовать развитию инновационных технологий увеличения нефтеотдачи и КИН, а также новых подходов в геологоразведочных работах. Диссертация посвящена развитию идей И.И. Нестерова, которые базируются на концепции экзотермических процессов радикальных реакций при формировании залежей нефти. В дополнение к этому выдвинута гипотеза о дискретности геомагнитного поля и его влиянии не только на процессы генерации, но и на процессы геохимической эволюции нефти,

что продемонстрировано в лабораторно-экспериментальной части работы. Геоманнитное поле Земли менялось на протяжении всей геологической истории, в частности, за счет инверсий и экскурсов геомагнитных полюсов.

Полученные результаты являются крайне важными с позиции дополнения современной биогенной теории формирования залежей УВ. Они демонстрируют, что в магнитном поле, предположительно из-за наличия парамагнитных центров (ПМЦ) в нефти, битумоиде и органическом веществе (ОВ) реакции крекинга УВ могут протекать в обход классическим законам термодинамики (при более низких температурах). Экспериментальные данные получены при исследованиях нефти и керн бажендовской свиты, которые богаты ОВ и ПМЦ.

Степень разработанности темы. Геологии, нефтеносности и разработке залежей нефти бажендовской свиты Западной Сибири были посвящены работы многих исследователей – Ф.Г. Гурари, А.Н. Гусевой, Ф.К. Салманова, И.И. Нестерова, Г.Р. Новикова, А.А. Трофимука, А.В. Тяна, В.М. Добрынина, Т.В. Дорофеева, Е.А. Гайдебуровой, И.Ф. Гурари, В.Г. Елисеева, Ю.В. Желтова, О.Г. Зарипова, М.Ю. Зубкова, Ю.Н. Карогодина, Л.П. Климужиной, Т.Т. Клубовой, А.Э. Конторовича, Б.В. Корнева, О.Г. Краснова, Н.А. Крылова, А.Р. Курчикова, В.Г. Мартынова, Н.Я. Медведева, Р.И. Медведского, В.Н. Меленевского, В.И. Москвина, А.А. Нежданова, В.Н. Нестерова, В.С. Мелик-Пашаева, Г.Э. Прозоровича, Б.Н. Пьянкова, А.П. Соколовского, Г.М. Таруца, Е.А. Теплякова, А.Я. Хавкина, Э.М. Халимова, И.Н. Ушатинского, М.В. Дахновой, В.С. Славкина и многих других. Существенный вклад в исследование бажендовской свиты в 70–80-е годы XX века был внесён научными школами ВНИГРИ, ИГИРГИ, СНИИГТиМС, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ИГГ АН СССР, ЗапСибНИГНИ, а также рядом других научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений. В XXI веке вопросами нефтеносности и разработке залежей в бажендовской свите продолжили заниматься такие организации как ВНИГНИ, ЦРН им. В.И. Шпильмана, ИННГ СО РАН, ПАО «ГЕОТЕК СЕЙСМОРАЗВЕДКА», ПАО «НОВАТЭК», ПАО «Газпромнефть», ПАО

«Роснефть», ПАО «Сургутнефтегаз», ПАО «ЛУКОЙЛ», ЗапСибНИИГГ, МГУ им. М.В. Ломоносова, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ТИУ и другие.

За последнее десятилетие проведено огромное количество работ, направленных на разведку и разработку залежей нефти в баженовской свите. Этими вопросами занимались такие ученые как А.Э. Конторович, А.Р. Курчиков, В.Н. Бородкин, Н.В. Пронина, А.П. Вайтехович, Г.А. Калмыков, В.Ф. Гришкевич, М.Ю. Зубков, В.Г. Эдер, А.Г. Калмыков, А.В. Ступакова, Е.А. Костырева, И.С. Гутман, В.Д. Немова, М.А. Маркин, С.И. Грачев, И.А. Санникова, Ю.А. Карпов, Л.М. Бурштейн, Е.Е. Оксенойд, И.В. Гончаров, Е.В. Пономарева, И.С. Сотнич, А.А. Нежданов, Е.А. Качкина, Е.А. Олейник, Н.С. Балущкина, Е.В. Козлова и другие. И, если вопросы поиска залежей относительно изучены, то вопросы разработки этих залежей и создания новых залежей за счет использования тепловых и волновых МУН вызывают дискуссии.

В данной работе представлены новые материалы и выводы по следующим направлениям:

- Лабораторное моделирование влияния теплового и электромагнитного – СВЧ-воздействия на коллекторские свойства черных аргиллитов баженовской свиты.

- Лабораторное моделирование влияния низкочастотного электромагнитного и теплового в комплексе с магнитным воздействием на геохимические характеристики нефти, битумоида и целостной породы баженовской свиты.

- Масштабирование результатов лабораторных экспериментов (микро-масштаба) до природных (макро-масштабов) с помощью поиска аналогий в природе с целью выработки новых рекомендаций для поиска залежей нефти в баженовской свите на региональном и поисковом этапе геологоразведочных работ.

- Обоснование актуальности развития представлений об изменении свойств углеводородов баженовской свиты под воздействием электромагнитных полей для создания эффективных промышленных технологий разработки залежей.

Целью работы является развитие биогенной теории формирования месторождений нефти, а также изучение влияния геомагнитных полей на процессы генерации и геохимической эволюции нефти.

Задачи исследований исходят из основной цели и могут быть сформулированы следующим образом:

1. Литературный обзор по темам: поисковые критерии нефтеносности баженовской свиты, современные технологии разработки залежей нефти в баженовской свите, теория формирования и разработки залежей нефти в баженовской свите по И.И. Нестерову.

2. Оценка экспериментальных возможностей имеющейся в распоряжении лабораторной базы.

3. Планирование и проведение лабораторных экспериментов по моделированию влияния тепловых и магнитных воздействий на образцы баженовской свиты.

4. Исследование экспериментальных образцов широким комплексом современных лабораторных методов: компьютерная рентгеновская микротомография (микро-КТ), газовая хроматография, изотопная масс-спектрометрия, ЭПР-спектрометрия и другие.

5. Анализ и статистическая обработка полученных результатов.

6. Обобщение полученных результатов в контексте технологий совершенствования представлений о биогенной теории формирования месторождений УВ.

Научная новизна

1. Впервые представлена гипотеза влияния геомагнитных полей в результате инверсий и экскурсов на процессы генерации и геохимической эволюции нефти, которая подтверждена результатами лабораторного моделирования.

2. Впервые экспериментальным путем установлено, что постоянное магнитное поле (напряженность 50 мТ) в комплексе с температурным воздействием (270 °С) увеличивает выход легких УВ при пиролизе НАWK.

3. Впервые зафиксировано, что в результате воздействия на нефть переменным электромагнитным полем частотой 50 Гц происходит изотопное фракционирование ^{13}C в нормальных алканах, а также биомаркерах: пристан и фитан.

4. Впервые в результате эксперимента по нагреву при постоянном магнитном поле и температурном воздействии установлено, что в битумоиде образцов, прогретых в магнитном поле, наблюдается снижение нефтяной фракции УВ (площадь нефтяного горба значительно меньше), геохимические характеристики ОЕР и СРІ также показали статистически значимые отличия.

5. Впервые проведен сравнительный анализ влияния теплового и СВЧ-воздействий на различные литотипы баженовской свиты (на примере Салымского месторождения и Гыданского полуострова), зафиксированы изменения в структуре пустотного пространства. Сделан вывод, что в результате деформации горных пород при тектонических процессах (сжатии или растяжении), появившееся СВЧ-излучение может оказывать влияние на УВ.

Теоретическая значимость работы связана с развитием концепции И.И. Нестерова о радикальных реакциях при формировании месторождений УВ. В дополнение к этой концепции представлена новая гипотеза о влиянии геомагнитных инверсий и экскурсов на процессы формирования залежей УВ. В общей совокупности развитие и проверка этих гипотез служат развитию биогенной теории формирования залежей УВ.

Практическая значимость работы заключается в том, что в будущем, основываясь на понимании фундаментальных процессов формирования залежей УВ, появится возможность воссоздания процессов генерации УВ техногенным путем и/или активации энергетического потенциала закупоренных УВ (изолированных в капиллярах обводненных месторождений), что приведет к повышению КИН.

Представленные в работе результаты исследований были использованы в отчете по гранту РФФИ № 18-35-00070 по теме: «Исследование

электрофизического воздействия на нефтегазогенерационный потенциал и коллекторские свойства керогеносодержащих низкопроницаемых горных пород, на примере керна баженовской свиты» (руководитель проекта – А.А. Пономарев).

Методы исследований и фактический материал

На первом этапе, для обоснования актуальности работы и планирования экспериментов, был использован литературный анализ. Оценка влияния тепловых и магнитных воздействий на характеристики образцов баженовской свиты проводилась с помощью экспериментального метода сравнительного анализа. В работе представлено несколько экспериментов:

1. Лабораторное моделирование влияния СВЧ-излучения на коллекторские свойства пород баженовской свиты.

2. Лабораторное моделирование влияния термического воздействия на коллекторские свойства пород баженовской свиты.

3. Лабораторное моделирование влияния термического воздействия в магнитном поле на геохимические характеристики пород баженовской свиты.

4. Лабораторное моделирование влияния низкочастотного электромагнитного поля на геохимические характеристики нефти баженовской свиты.

5. Лабораторное моделирование влияние геомагнитных полей на процессы генерации УВ из ОВ.

Образцы после экспериментов исследовались комплексом высокотехнологичных и современных методов анализа: газовой хроматографией, изотопной масс-спектрометрией, ЭПР-спектрометрией, микро-КТ и другими. Статистическая обработка результатов анализов проводилась по методу t-критерия Стьюдента, в результате которой были получены статистически значимые выводы об изменениях в характеристиках экспериментальных образцов. Последующий литературный анализ позволил оценить влияние тепловых и магнитных воздействий на характеристики образцов баженовской свиты и сформулировать выводы по проведенным исследованиям.

Материалом для проведения исследований являлись:

1. Черные плотные аргиллиты баженовской свиты (скв. № 301, Салымская площадь, интервал отбора 3005-3008 м);
2. Нефть баженовской свиты (скв. № 308-Р, Салымская площадь, интервал отбора 2873-2940 м);
3. Образцы керна (6 литотипов) баженовской свиты Гыданского полуострова – материал предоставлен ООО «НОВАТЭК НТЦ».

Основные защищаемые положения

1. Термическое и СВЧ воздействия на керн баженовской свиты в значительной степени изменяют структуру пустотного пространства. Трансформация пустотного пространства связана с крекингом ОВ, а также литолого-геохимическими характеристиками пород. СВЧ-излучение может возникать в зонах с дизъюнктивными нарушениями при тектонической активности региона, способствуя генерации УВ.

2. Низкочастотное электромагнитное поле и постоянное магнитное поле в комплексе с термическим воздействием обуславливают распад сложной нефтенной фракции нефти и битумоида, обеспечивая статистически значимые изменения в геохимических параметрах, при этом концентрация ПМЦ асфальтенов не меняется. Разрыв высокоэнергетических связей -С-С- нефтенной фракции объясняется каталитическими свойствами ПМЦ при взаимодействии с магнитным полем, которые обуславливают химические реакции, противоречащие законам классической термодинамики (в обход энергетического барьера разрыва связей -С-С-).

3. Постоянное магнитное поле оказывает влияние на процессы генерации УВ (увеличение легких фракций УВ) при прогреве дезинтегрированных образцов при температуре 270°C. Геохимические параметры S1, S3, PI и др., полученные в результате пиролиза, в образцах, прогретых в магнитном поле, имеют большие значения, нежели в дублерах без магнитного поля.

Личный вклад автора заключается в выполнении исследований:

1. Планирование и частичное участие в проведении эксперимента по воздействию низкочастотным электромагнитным полем частотой 50 Гц и напряженностью 0,8 Тл на нефть баженовской свиты.

2. Планирование и проведение эксперимента по прогреву до температур 310°C черных аргиллитов баженовской свиты в постоянном магнитном поле напряженностью 50 мТл и без магнитного поля.

3. Планирование и проведение эксперимента по прогреву до температуры 500°C черных аргиллитов баженовской свиты.

4. Планирование и проведение эксперимента по СВЧ-воздействию на черные аргиллиты баженовской свиты.

5. Планирование и проведение эксперимента по прогреву 24 образцов (12 образцов в магнитном поле и 12 образцов-дублеров без магнитного поля).

6. Полностью самостоятельные исследования по оценке изменений в структуре пустотного пространства экспериментальных образцов керна методом микро-КТ: оптимизация режимов сканирования и реконструкции, расчет емкостных свойств, 3D-моделирование и интерпретация томографических изображений.

7. Самостоятельная интерпретация первичных сырых данных газовой хроматографии (разметка хроматограмм по компонентам и времени выхода, расчет компонентного состава, анализ и выявление визуальных отличий в хроматограммах экспериментальных образцов).

8. Самостоятельная интерпретация результатов изотопной масс-спектрометрии, ЭПР-спектрометрии, пиролиза по экспериментальным образцам.

9. Статистический анализ по методу t-критерия Стьюдента по комплексным исследованиям экспериментальных образцов.

10. Обобщение результатов исследования.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием для исследований современных методов анализа и приборной базы: газовая хроматография

(«Хроматек», Кристалл 5000), изотопная масс-спектрометрия («Thermo Fisher Scientific», Delta V Advantage), компьютерная рентгеновская микротомография («BRUKER», Skyscan 1172), ЭПР-спектрометрия («BRUKER», ElexSys 680 – W-диапазон, СВЧ=94 ГГц; ESP-300 – X-диапазон). Также достоверность результатов связана с оценкой статистической значимости полученных результатов по методу t-критерия Стьюдента.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта №18-35-00070 Российского фонда фундаментальных исследований. Результаты работы обсуждались на следующих мероприятиях: Международном научном форуме молодых ученых «Наука будущего – наука молодых» секция «Науки о Земле и рациональное природопользование»(Севастополь, 2015); IX научно-практической конференции молодых специалистов «Салмановские чтения» (Тюмень, 201); VI конференции молодых ученых и специалистов ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» (Тюмень, 2016); XX международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2016); XI межрегиональной конференции молодых специалистов РОСНЕФТЬ (Москва, 2016); XVII конференции молодых специалистов, работающих в организациях, осуществляющих деятельность, связанную с использованием недр на территории ХМАО-Югры (Ханты-Мансийск, 2017); Всероссийская конференция «Состояние и использование ресурсной базы углеводородного сырья Западной Сибири» (Тюмень, 2017); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2018); XXII научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала Западной Сибири» (Ханты-Мансийск, 2018); Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы развития газовой промышленности XX» (Тюмень, 2018); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2020); Международной научно-практической конференции

«Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли» (Альметьевск, 2020); Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию начала добычи первой башкирской нефти (Уфа, 2022); Международной научно-практической конференции «Научная территория: технологии и инновации» (Тюмень, 2022).

По теме исследования опубликовано 14 научных работ, из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК, 6 работ в изданиях, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science, 3 работы в других научных изданиях.

Благодарности. Данная работа посвящена памяти д.г.-м.н. И.И. Нестерову (первому научному руководителю этой диссертации). Благодарность выражается моему научному руководителю к.г.-м.н. Александрову Вадиму Михайловичу. А также всем моим научным друзьям из КФУ (Гафуров М.Р.), МГУ, ИПНГ, ТИУ, ТюмГУ, ООО «НОВАТЭК НТЦ» (Корытов В.С.), без которых выполнение работы было бы невозможно.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения. Общий объем работы составляет 152 стр., включая 70 рисунков, 13 таблиц. Список литературы содержит 140 публикации отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ПРИРОДНЫЕ ГЕОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ И ГИПОТЕЗА ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящий момент времени большинство ученых придерживаются теории биогенного происхождения нефти, но так было не всегда. В прошлом столетии шла борьба между сторонниками биогенной и абиогенной теориями, и по рассказам геологов-аксакалов из СССР, порой, на фоне таких споров, разгоравшихся в курилках, происходили драки. Однако, существует ряд вопросов, которые затруднительно объяснить с точки зрения современных представлений о химико-кинетических процессах нефтегенерации. В данной главе будут рассмотрены разные аспекты этой проблематики, а для ее объяснения будет представлена концепция И.И. Нестерова, которая хорошо согласуется с новой, впервые выдвинутой в Мире, гипотезой о влиянии геомагнитных полей на процессы генерации и геохимической эволюции нефти.

1.1. Природные геомагнитные поля – геологические процессы и их характеристика

Следуя принципам научно-детерминистического представления о Мире следует сделать вывод, что геологические явления планетарного масштаба определенно должны влиять на процессы формирования месторождений УВ. К таким геологическим процессам можно отнести инверсии и экскурсы геомагнитных полюсов. Примечательно, что за последние 80 млн. лет в геологической истории планеты Земля случилось около 170 инверсий геомагнитных полюсов [1].

Бернард Брунхес впервые наблюдал обратную намагниченность горных пород в 1906 году. Он обнаружил, что вулканические породы намагничены в направлении, противоположном текущему магнитному полю Земли, что позволило предположить, что в прошлом произошли геомагнитные изменения [2]. Разработка временной шкалы геомагнитной полярности началась в 1960-х годах с работ Кокса и др., Макдугалла и Тарлинга. Эти работы заложили основу современной шкалы геомагнитной полярности, которая благодаря изучению морских магнитных аномалий была распространена на более древние геологические времена [3]. Изучение геомагнитных инверсий способствует пониманию геодинамического процесса, причиной которого, предположительно, является конвекция флюида во внешнем ядре Земли. Несмотря на развитие представлений о механизмах геомагнитных инверсий благодаря использованию современного оборудования – механизм процесса носит гипотетический характер, хотя факт смены полярности магнитного поля нашей планеты задокументирован множественными исследованиями [4].

На рисунке 1 представлен фрагмент шкалы геомагнитной полярности.

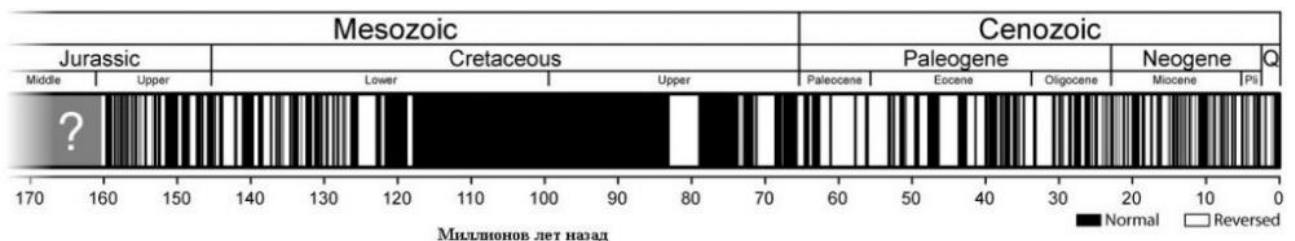


Рисунок 1 – Фрагмент шкалы геомагнитной полярности [5]

Продолжая разговор про геомагнитное поле Земли следует упомянуть известный факт о том, что усредненные значения напряженности геомагнитного поля на полюсах и экваторе (геомагнитных) отличаются примерно в два раза: на геомагнитных полюсах напряженность геомагнитного поля Земли составляет около – 0,05 мТ, на геомагнитном экваторе – 0,025 мТ [6]. Примечательно, что источники литературы указывают на характеристику напряженности магнитного

поля на поверхности Земли. В то время, как нас интересует напряженность геомагнитного поля внутри осадочного чехла во время инверсий геомагнитных полюсов, которая гипотетически могла оказывать влияние на процессы генерации и геохимической эволюции УВ. На это у современной науки нет однозначно точного ответа, хотя существуют теории, которые свидетельствуют об увеличении напряженности геомагнитного поля с глубиной. Например, закон обратного куба (горизонтальные и вертикальные компоненты геомагнитного поля увеличиваются с глубиной) [7]; теория Блэкетта (напряженность может увеличиваться с глубиной, горизонтальная напряженность уменьшается; альтернативные (распределение поля по всей Земле может приводить к различным вариациям компонентов поля, особенно на небольших глубинах) [8].

Геомагнитное поле Земли играет важную роль в жизни планеты. Представленные в данной работе экспериментальные исследования в большей степени направлены на моделирование его влияния на процессы формирования залежей УВ. Тем не менее не стоит пренебрегать и другими геологическими явлениями, характерными для углеводородных систем.

К дополнительным причинам дискретности магнитных полей в осадочном чехле относятся: потенциалы самопроизвольной поляризации флюидов при движении в порах и капиллярах горных пород; тектонические процессы – трение пород друг о друга в разломах и дизъюнктивных нарушениях; магнитные аномалии фундамента.

В диссертации представлен эксперимент по воздействию СВЧ-излучения на нефтематеринские горные породы. Гипотетически оно может оказывать влияние на процессы генерации УВ, в связи с чем этому спектру электромагнитных волн стоит уделить особое внимание.

Существует много работ, свидетельствующих об СВЧ-излучении горных пород вблизи предполагаемой деформации [9, 10]. Открытие микроволнового излучения при трении и деформации горных пород связано с серией экспериментальных исследований, которые выявили и охарактеризовали это

явление. В этом контексте, исследования, проведенные Такано и его коллегами, особенно важны. Они были одними из первых, кто экспериментально подтвердил излучение микроволновых сигналов при сжатии и разрушении горных пород, что позже было подтверждено спутниковыми наблюдениями микроволновых сигналов, связанных с обрушением горных пород во время землетрясений [11, 12].

Также некоторые ученые упоминают о заблаговременном детектировании землетрясений по изменению СВЧ-излучения [13].

1.2. Основы теории генерации углеводородов преимущества и недостатки биогенной теории

Для освещения основ биогенной теории происхождения нефти важно уделить особое внимание генезису ОВ и процессам, влияющим на его преобразование, вызывающее генерацию жидких и газообразных УВ.

Анализ работ «Геохимия и геология нефти и газа» Дж. Ханта [14], «Геохимия органического вещества и происхождение нефти» Н.Б. Вассоевича [15] и «Образование и распространение нефти» Б. Тиссо, Д. Вельте [16] свидетельствует об огромном количестве экспериментальных и теоретических работ, связанных не только с геологией и геохимией УВ, но и с биохимией и физикой.

Концептуально биогенная теория образования нефти связана с накоплением и захоронением в восстановительной среде ОВ (остатков животных и растений) с последующей их биodeградацией бактериями и генерацией жидких и газообразных УВ из ОВ в результате изменения термобарических условий в процессе литогенеза вмещающих осадков.

По мнению Дж. Ханта [14] весь процесс генерации УВ связан с протеканием природных процессов, при которых относительно простой углеводородный спектр живых организмов трансформируется в сложный углеводородный спектр за счет первичной биodeградации при диагенезе, а также при катагенезе в процессе

термодеструкции в результате глубокого захоронения ОВ при температурах порядка 60-150°C.

На рисунке 2 представлены характерные изменения первичных структур УВ органического происхождения в процессе литогенеза. Дж. Хант отмечает, что важным доказательством образования нефти из живых существ, обитающих на территории нашей планеты, являются хемофосиллии (молекулы, химический состав которых может быть отслежен от молекул живых организмов до нефти).

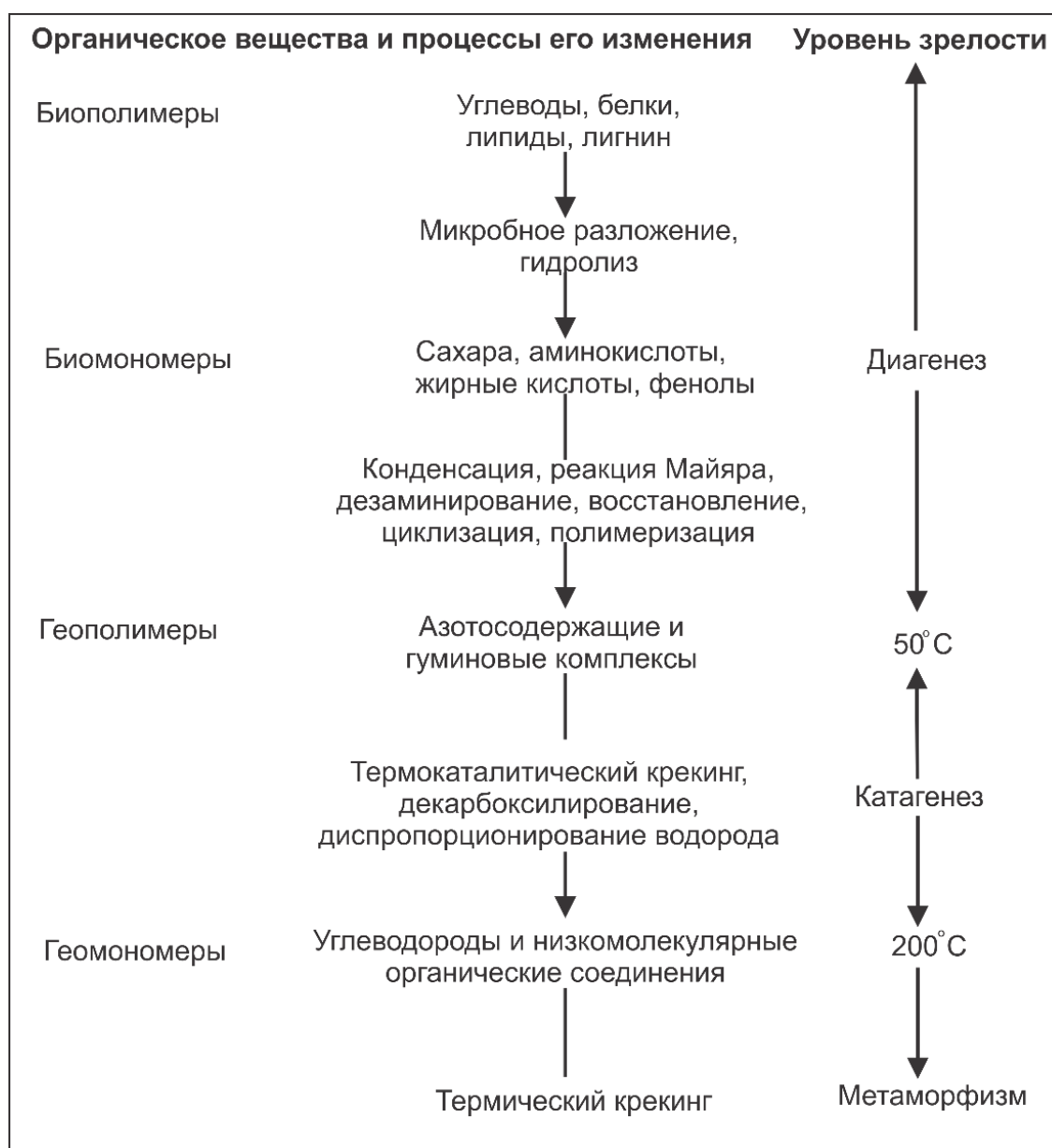


Рисунок 2 – Изменения органического вещества в природе. Большая часть нефти и газа образуется при катагенезе. Фрагмент [14]

К наиболее важным соединениям относятся порфирины (хлорофил), терпеноиды (пристан, фитан, стераны, гопаны), нечетные *n*-парафины и *изо*- и *анте*изоалканы. Липиды, по его мнению, ближе всего по составу к УВ и скорее всего являются предшественниками нефтеобразующих соединений.

Хант выделяет три главных этапа образования нафтидов в осадочном чехле: диагенез; катагенез; метаморфизм. Наибольшая генерация нефтяных УВ происходит при температурах 60-150°C. При температурах ~125°C каталитический крекинг является главным процессом образования УВ в осадочных отложениях.

Согласно работам Б. Тиссо и Д. Вельте можно констатировать: «В аспекте нефтеобразования наибольшего внимания заслуживают те природные сообщества, которые распространены в пределах континентальных окраин. Все живые организмы сложены: липидами, белками, углеводами и лигнином (высшие растения). Липиды являются наиболее важной группой в процессе нефтеобразования». Также в своей работе геохимики отмечают, что «алканы, терпены, жирные кислоты, стероиды и порфирины – наиболее важные группы хемофоссилий. Их можно проследить от современных отложений к древним, в которых они испытают возрастающее термальное разложение и/или разбавляются другими УВ, образующимися на больших глубинах» [16].

В российской литературе, посвященной этим процессам, особое место занимают избранные труды Н.Б. Вассоевича, в частности «Геохимия органического вещества и происхождение нефти» [15.]. Вассоевичем Н.Б. была проделана огромная работа, посвященная изучению процессов формирования нефтяных и газовых месторождений. В результате он аргументировано сформулировал название теории образования нефти и газа из ОВ и назвал ее - «Осадочно-миграционная теория».

Все вышеперечисленные ученые отмечают, что УВ сформировались из ОВ, преобразовавшегося во время последовательно протекающих стадий литогенеза. Принципиальная роль в генерации УВ отводится температуре и геологическому

времени, которые в совокупности с множеством физико-биохимических процессов преобразования ОВ приводят его в конечный для нас вид – нефть и газ.

С последующим научно-техническим развитием цифровых технологий, лабораторного оборудования, накоплением новой геолого-геохимической информации и внедрением современных методик геохимических исследований появились возможности кинетического моделирования процессов генерации УВ в результате крекинга ОВ.

Основным уравнением, на котором сегодня базируется кинетическое моделирование процессов генерации нефти, является эмпирическое уравнение С. Аррениуса.

Закономерность протекания химических реакций во времени будет определяться их кинетикой (кинетическое уравнение реакции первого порядка):

$$\frac{dX_i}{X_i} = -A_i e^{\frac{-E_i}{RT}} dt \quad (1)$$

В данном уравнении X_i – остаточный потенциал i -ой реакции (X_{i0} представляет собой исходный потенциал), dX_i – изменение концентрации исходного вещества во времени [0 - 100%], E_i – энергия активации, A_i – частотный фактор, T – температура, t – время, R – универсальная газовая постоянная.

Данное уравнение было положено в основу известного в отрасли нефтегазовой промышленности специального программного обеспечения («OPTKIN», «GEOKIN»), при помощи которого можно определить набор кинетических параметров, характеризующих исследуемый тип керогена (X_{i0} , E_i , A_i) [17].

Очевидно, что для решения практических задач геологоразведочных работ на нефть и газ, первостепенное значение имеют процессы формирования УВ, т.к. несут в себе информацию о закономерностях размещения их залежей. Поэтому уточнение представлений об этих процессах является важной задачей современных исследований.

В противовес биогенной теории происхождения нефти существует другое мнение, свидетельствующее о ее недостатках. В частности, анализ работы Дюнина В.И. и Корзун А.В. [18] показал некоторые спорные вопросы биогенного происхождения нефти со ссылкой на Пиковского Ю.И. (далее в скобках приведены комментарии автора диссертационной работы в аспекте темы исследования):

1) дискуссии об источниках энергии, необходимой для крекинга керогена и синтеза более простых УВ (отрицание объективности использования уравнения С. Аррениуса для кинетического моделирования генерации нефти);

2) геохимические отличия нефти, порой в пределах одного месторождения (слабая освещенность изменения геохимических свойств нефти в процессе эволюции);

3) взаимосвязь месторождений УВ с новейшими движениями земной коры (при условии отсутствия аномальных температур – необъяснимо уравнением Аррениуса);

4) взаимосвязь месторождений УВ с активными разломами (при условии отсутствия аномальных температур – необъяснимо уравнением Аррениуса).

Из приведенных замечаний становится ясно, что, процесс генерации УВ из ОВ с точки зрения кинетического моделирования требует уточнения, как и объяснение процессов геохимической эволюции нефти.

В подтверждение слабой объективности кинетического моделирования с использованием уравнения С. Аррениуса также свидетельствует работа В.Н. Меленевского [19], в которой отмечается, что основным критерием экстраполяции кинетической модели термического разложения керогена при температурах выше 300°C является принцип подобия механизма разложения керогена на ранних стадиях катагенетической зрелости при пластовых значениях температуры, не превышающей 150°C. Иными словами, мы должны точно знать частотный фактор A_i – уже разорванных в результате катагенеза химических связей в керогене. Иначе, как отмечает В.Н. Меленевский, современная кинетическая модель представляет собой удобный математический аппарат, при этом она не в

полной мере тождественна тем природным процессам, которые воспроизводятся в рамках моделирования.

Ограниченность объективности использования уравнения Аррениуса косвенно подтверждается в работах И.И. Нестерова, где отмечаются определённые несоответствия теоретических предпосылок практическим наблюдениям. В своих работах автор отмечает, что для дробления органических молекул с длинными цепями атомов углерода в более мелкие (при генерации нефти из ОВ) обязательным условием является разрыв связи ($-C-C-$). Энергия разрыва связи составляет порядка 50-60 ккал/моль, что с учетом молекулярного веса ОВ бажендовской свиты эквивалентно температурам 300-320°C. Такие температуры в осадочном чехле не могли быть созданы естественным тепловым потоком из недр [20, 21]. Также в другой своей работе [22] Иван Иванович приводит пример того, что залежи достигали температур 300-320°C. Отмечается, что при термодеструкции нефтей до температуры 320-340°C никаких изменений в УВ составе не наблюдается, а после превышения этих температур количество новообразованных соединений в дистиллятных фракциях нефтей увеличивается в 50-60 раз.

Отмеченные Ю.И. Пиковским геохимические различия нефти в пределах одного месторождения, вероятно, определяются совокупностью факторов, прежде всего: 1) природой исходного органического вещества; 2) спецификой процессов миграции и формирования залежи в пределах ловушки. 3) геохимической эволюции нефти под воздействием локальных геологических процессов.

Из работы [16] известно, что существует три основных типа керогена, которые отличаются условиями седиментации и способностью к генерации УВ на качественном и количественном уровне. Однако, как правило, месторождения УВ занимают относительно небольшую площадь и условия седиментации на этой площади примерно одинаковые. В этой связи изменения геохимических свойств нефти в пределах одного месторождения следует считать вторичными, возникшими в результате локальных геологических процессов. Уточнение и детализация механизмов влияния геологических процессов на изменение

геохимических характеристик нефти будет являться наиболее важным в области прогноза формирования залежей нефти по разрезу и при проведении геохимических корреляций нефть - нефть или нефть - нефтематеринская порода.

1.3. Концепция формирования залежей по И.И. Нестерову – биогенная *in situ*

Из приведенного выше материала становится очевидно, что классические представления о процессах генерации нефти, описываемые кинетической моделью с использованием уравнения С. Аррениуса, требуют совершенствования, как и объяснение отличий геохимических свойств нефти в пределах одного месторождения. В этой связи в данном разделе будут рассмотрены основные геологические явления и вызванные ими физико-химические процессы, протекающие в осадочном чехле. К ним можно отнести: естественный тепловой поток, процессы литогенеза; экзотермические реакции в осадочном чехле (изменение термобарических условий); тектонические нарушения (локальные изменения термобарических условий и напряженности магнитного поля); инверсия геомагнитного поля Земли (локальное изменение напряженности магнитного поля Земли) и другое.

Обширный материал, посвященный роли теплового потока в процессах генерации нефти в Западной Сибири, был получен Курчиковым А.Р. [23, 24, 25, 26]. Анализ его трудов показал, что естественный тепловой поток является значимым фактором протекания процессов генерации УВ. Кроме этого, им было проведено сопоставление распределения естественного теплового потока с пространственным размещением залежей и месторождений УВ, и установлено, что в качестве поискового критерия поиска месторождений, объективней использовать не положительные аномалии теплового потока, а зоны существенной неоднородности.

Анализом роли экзотермических реакций в процессах генерации УВ занимался И.И. Нестеров. В своих работах конца XX века [22] он сформулировал и попытался обосновать концепцию формирования нефтяных месторождений за счет цепных радикальных реакций, где главенствующая роль отведена энергетическому равновесию системы: ОВ и факторы внешней среды. Процессы генерации нефти из ОВ начинают активно протекать, когда кардинально меняются факторы внешней среды. Первоначально И.И. Нестеров выделял два главных фактора – температуру и давление. В результате резкого изменения термобарических условий в пластовых системах выделяется водород, который обуславливает реакции гидрирования ОВ. Эти реакции являются экзотермическими, поэтому процесс генерации УВ представляется лавинообразным. Маркером развития этих процессов является изменение концентрации ПМЦ в ОВ.

Позднее к внешним факторам, влияющим на процесс генерации УВ он также отнес электромагнитные поля, возникающие в совокупности с изменением термобарических условий (изменение напряженного состояния пород – сброс давления). Это может быть обусловлено разной скоростью погружения сводовой части ловушки и крыльев, или тектоническими процессами.

При изменении напряженного состояния пород возникают электромагнитные поля, которые взаимодействуют с парамагнитными центрами молекул ОВ и образуют свободные радикалы $\dot{H}$, $\dot{C}H_2$, $\dot{C}H_3$. Они обладают большой энергией и очень быстро соединяются, образуя УВ газы, или разрывают связи ($-C-C-$) в алифатических цепях с последующим появлением жидких УВ соединений. При этих процессах происходит разогрев формирующихся залежей УВ до 300-320°C за счет протекания экзотермических реакций. Эта тепловая энергия способна разорвать наиболее прочные связи ($-C-C-$) по классической схеме химической термодинамики.

Этой же схемой можно описать формирование залежей нефти в глинисто-битуминозных отложениях баженовской свиты в Западной Сибири.

Математически процесс нефтегенерации по данной схеме И.И. Нестеров описывает следующим образом:

$$q = k \frac{cdt}{p} \left(\frac{D}{1 \times 10^{22}} \right) \frac{P}{T} \quad (2)$$

где q – количество нефти и газа, образовавшего в 1 м^3 пород (т/м^3); c – содержание ОВ; d – удельный вес пород (т/м^3); t – палеотемпература ($^{\circ}\text{C}$); p – пластовое палеодавление в залеже (Мпа); D – концентрация ПМЦ в ОВ (спин/г); 1×10^{22} – предельная концентрация ПМЦ в ОВ (спин/г); P – давление, прекращения процессов нефтегазогенерации (Мпа); T – температура прекращения процессов нефтегазогенерации ($^{\circ}\text{C}$); k – коэффициент интенсивности электромагнитных полей.

По мнению И.И. Нестерова в природной системе при наличии достаточной концентрации ПМЦ в ОВ, при определенных значениях температуры, давления и формировании достаточно интенсивных электромагнитных полей образуются жидкие и газообразные УВ. Принципиальная схема развития таких процессов представлена на рисунке 3.

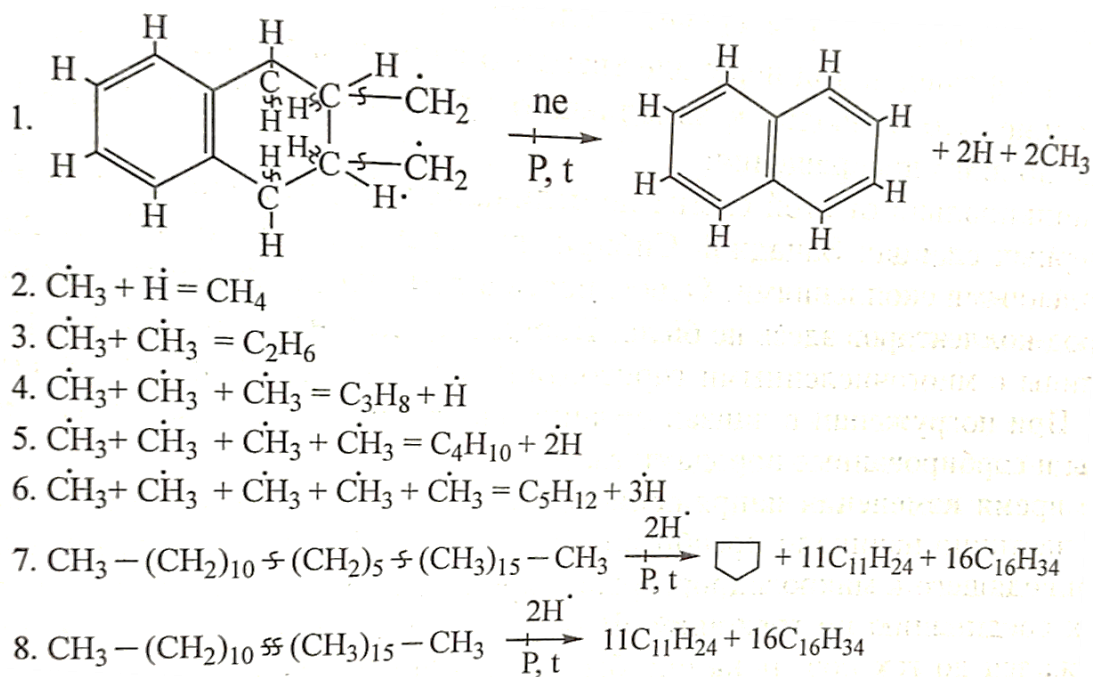


Рисунок 3 – Схема образования газообразных и жидких УВ из твердого ОВ с ПМЦ, расположенными на концах алифатических цепей молекул [21]

Позднее в своих работах И.И. Нестеров занимался изучением свойств стабильных изотопов с магнитным эффектом и их роли в процессах генерации нефти [27, 28, 29].

Для изотопов углерода магнитный изотопный эффект (МИЭ) был выявлен как закономерная зависимость кинетических параметров реакции, включая вероятность формирования молекулярных продуктов, от спиновых характеристик ядра — его квантового числа, проекции, магнитного момента — и энергии электрон-ядерного, или сверхтонкого, взаимодействия. [30]. Позднее магнитный изотопный эффект был обнаружен отечественным ученым А.Л. Бучаченко и для других пар изотопов [31, 32].

Также из работ А.Л. Бучаченко известно, что магнитный изотопный эффект может усиливаться при нахождении химических реагентов во внешнем магнитном поле. Ученым были проведены эксперименты по оценке отличий скорости химической реакций в естественной среде и в магнитном поле. Стимулирование химических реакций за счет воздействия на электронный угловой момент (спин) реагентов носит название — спиновый катализ [33]. Отмечается, что как и другие виды катализа, спиновый катализ — увеличивает скорость химической реакции. В реакциях с активным барьером (например, реакции крекинга керогена) может значительно снижаться энергия активации. Также отмечается, что явление спинового катализа можно наблюдать не только с участием изотопов с магнитным эффектом, но и в некоторых радикальных реакциях. Несмотря на то что выраженность эффектов спинового катализа носит индивидуальный характер для каждой реакции, во многих случаях прослеживается общее направление изменений, заключающееся в возрастании константы скорости и уменьшении энергии активации, включая процессы гидрирования и изомеризации.

При оценке роли данного эффекта в процессах генерации и эволюции УВ, на первый взгляд ясно, что основные изотопы с магнитным эффектом, которые встречаются в нефти и ОВ (^2H и ^{13}C) не могут вносить значимых результатов в процесс генерации, т.к. их процентное изотопное распространение в природе

составляет 0,0115 и 1,08 % соответственно. Однако, учитывая концепцию нефтегенерации по И.И. Нестерову можно предположить, что радикалы и ПМЦ могут участвовать в процессах спинового катализа – тем самым снижать энергию активации разрыва связей (-C-C-) в керогене при нефтегенерации. Кроме этого, из работы [33] известно, что в реакциях разложения под действием электромагнитных полей (фотодиссоциация) наблюдаются эффекты изотопного фракционирования. Пример такой реакции приведен ниже.

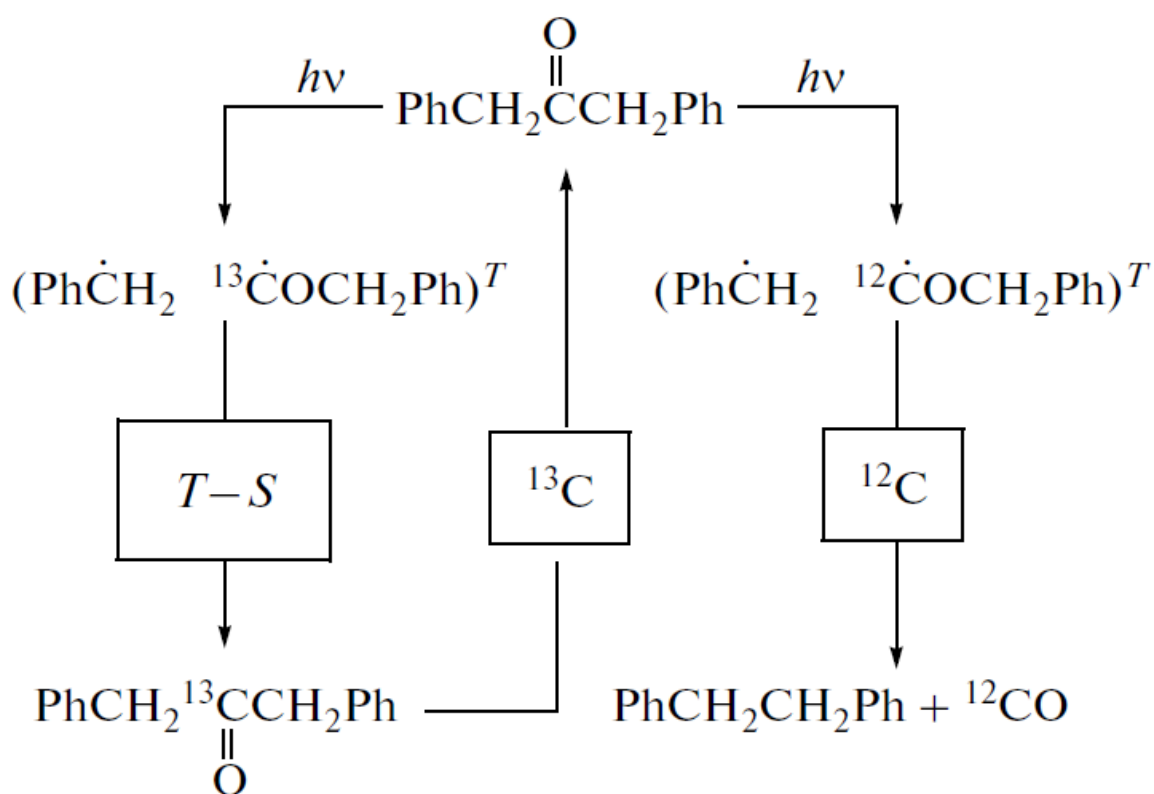


Рисунок 4 – Фракционирование изотопов ^{13}C и ^{12}C при фотолизе дибензилкетона (T-S – место триплет-синглетной спиновой конверсии в радикальной паре; $h\nu$ – световой квант) [33]

Анализ данных, представленных на рисунке 4, показывает, что под действием внешнего электромагнитного поля на дибензилкетон изотопный состав углерода оказывает принципиальное влияние на дальнейшую судьбу радикалов: при включении ^{13}C реализуется обратная рекомбинация с восстановлением

исходной структуры, тогда как при ^{12}C происходит образование двух различных молекулярных продуктов.

Вероятно, аналогичные реакции изотопного фракционирования углерода могут встречаться и в процессах генерации нефти, т.к. в них также присутствуют радикальные реакции и ПМЦ. Если это предположение верно, то можно утверждать о высокой каталитической способности изотопов с магнитным эффектом и стабильных радикалов в процессах генерации и эволюции нефти. Однако в настоящее время механизмы этих явлений (изотопного фракционирования и спинового катализа) при процессах генерации и эволюции нефти практически не изучены. Из приведенного выше материала следует, что стимулирующим фактором процессов спинового катализа и изотопного фракционирования является наличие внешнего магнитного поля.

Электромагнитные поля, возникающие вследствие процессов самопроизвольной поляризации и тектонических нарушений, в случае участия спинового катализа в реакциях генерации УВ способны объяснить замечания Пиковского Ю.И. по поводу приуроченности месторождений УВ к тектоническим разломам и областям с активной неотектоникой. Однако с точки зрения общих критериев поиска и разведки залежей УВ разломы и процессы самопроизвольной поляризации не могут являться главенствующими и универсальными, т.к. геологическое строение залежей УВ разнообразно и не всегда приурочено к тектонически активным осадочно-породным бассейнам. Поэтому, учитывая основное положение осадочно-миграционной теории о том, что залежи УВ могут формироваться в случае наличия нефтематеринской породы, и предположения о том, что спиновый катализ участвует в процессах генерации УВ, автор данной работы выделяет основным среди природных электромагнитных полей — естественное геомагнитное поле.

1.4. Выводы

В представленной главе сформулированы предпосылки для проведения лабораторных экспериментальных исследований, направленных на воссоздание (с определенной степенью приближения) реальных геологических процессов, связанных с геомагнитной дискретностью в осадочном чехле на протяжении геологической истории.

Рассмотрены ключевые недостатки и критика разных авторов классического подхода в геохимических исследованиях – химико-кинетического моделирования процессов генерации УВ из ОВ. В стремлении объяснить эти недостатки биогенной теории приводятся рассуждения Нестерова И.И. о роли радикальных реакций в процессах генерации УВ. Важную роль в этих процессах Иван Иванович выделяет парамагнитным центрам ОВ и тяжелых фракций нефтей. Представлена попытка дать теоретическое обоснование взаимодействию магнитного поля с ОВ и стабильными изотопами с угловым магнитным эффектом. Развитием темы спинового катализа – многократного ускорения химических реакций под воздействием магнитного поля (внешнего или свойств изотопов), занимается Бучаченко А.Л. Теоретически процессы спинового катализа могут наблюдаться и в углеводородных системах, что в некоторой степени объясняет критику биогенной теории происхождения нефти.

Далее в диссертационной работе будут представлены авторские эксперименты моделирования процессов спинового катализа и радикальных реакций под воздействием внешних магнитных полей, сопоставимых с геомагнитным. Как отмечают сторонники химико-кинетического моделирования процессов генерации УВ: «Эксперимент длинной в миллионы лет – не воспроизвести», используя этот принцип, были спланированы эксперименты по электромагнитному воздействию на нефть (изучался компонентный состав, изотопный состав и концентрация ПМЦ). Также были приведены эксперименты по СВЧ-воздействию на нефтематеринские породы, моделирующие геомагнитные поля тектонической природы вблизи зон с дизъюнктивными нарушениями. Стадией, завершающей работу, выступил эксперимент по прогреву

нефтематеринской породы в магнитном поле и без – этот эксперимент символизирует влияние геомагнитного поля нашей планеты на процессы генерации УВ во время геомагнитных инверсий и экскурсов.

ГЛАВА 2. ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО И СВЧ ИЗЛУЧЕНИЙ НА КОЛЛЕКТОРСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНЫХ АРГИЛЛИТОВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

Лабораторное моделирование влияния теплового и СВЧ воздействий на нефтематеринские горные породы – является важной частью расширения представлений о процессах генерации УВ. Связано это в первую очередь с тем, что оба типа воздействия оказывает влияние на процессы термодеструкции УВ.

Очевидных рассуждений на предмет того, что природные СВЧ-излучения в осадочном чехле могут оказывать влияние на процесс генерации УВ, обнаружено не было. В этой связи были спланированы экспериментальные исследования по СВЧ и термическому воздействиям на нефтематеринские горные породы баженовской свиты.

Микроволновое излучение в осадочном чехле — явление, тесно связанное с геологическими процессами, в частности с деформацией горных пород, трещиноватостью и тектонической активностью. СВЧ излучение в природных геосистемах в современной широкой геологической науке рассматривается с позиций прогнозирования и мониторинга сейсмических событий и землетрясений.

Далее предлагается рассмотреть механизмы микроволнового излучения в геологических процессах.

В первую очередь рассмотрим пьезоэлектрические эффекты и трещиноватость горных пород. Одним из основных механизмов микроволнового излучения в геологических процессах является пьезоэлектрический эффект. Горные породы, особенно содержащие кварц или другие пьезоэлектрические минералы, подвергаясь напряжению или разрушению, генерируют электромагнитное излучение. Это излучение может попадать в микроволновый диапазон частот. Разрушение кварцсодержащих пород приводит к высвобождению

электромагнитной энергии при коллапсе пьезоэлектрических полей, что приводит к СВЧ-излучению [34, 35].

Другой механизм связан с магнитопластичностью, когда проявляются тектонические дислокации. При деформации горных пород под воздействием тектонических процессов может возникать СВЧ-излучение. Этот процесс является неотъемлемой частью самовозбуждения очагов землетрясений, где земная кора выступает одновременно генератором и приемником микроволн [36].

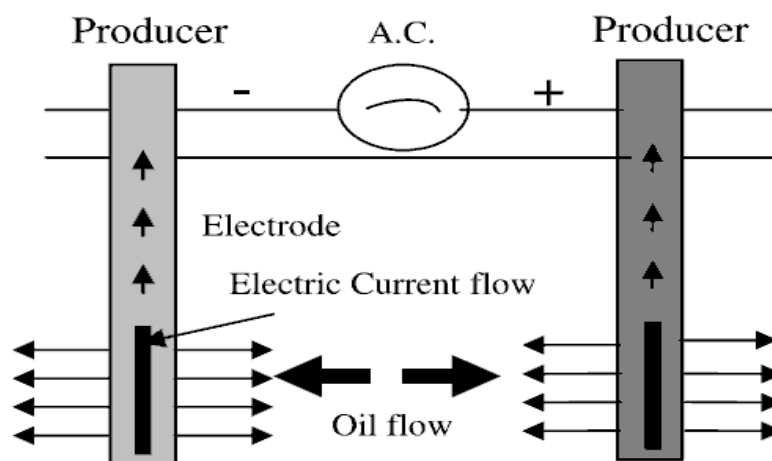
Для развития представлений о механизмах возникновения СВЧ-излучения в геосистемах важную роль сыграли лабораторные эксперименты. Некоторые из них часто включали в себя воздействие контролируемых напряжений на образцы горных пород и мониторинг получаемого микроволнового излучения. Такие исследования подтвердили, что при сжатии и разрушении горных пород действительно возникает микроволновое излучение [37, 38].

Также следует упомянуть про другую сторону использования СВЧ-излучения при инновационных технологиях воздействия на пласт. Здесь нельзя обойти стороной природу формирования коллекторов в баженовской свите, которую предложил И.И. Нестеров. Он отмечал, что коллектор формируется в результате возникновения природных магнитных и электромагнитных полей. Парадоксально, что при проведении литературного анализа не было обнаружено научных статей по электромагнитным и магнитным воздействиям на баженовскую свиту с целью интенсификации притока или активации процессов нефтегенерации. Хотя в нефтегазовой отрасли магнитные технологии воздействия на залежи нефти используются с середины XX века – об этом свидетельствует работа Н.А. Пивоваровой [39]. В данном исследовании выполнена большая аналитическая работа и представлены доказательства изменения свойств нефти в результате магнитной, электромагнитной, акустической, кавитационной, или солнечной обработок. Отмечается, что все эти эффекты влияют на реологические свойства нефти, а также, например, электромагнитное воздействие солнечного света способно вызвать деструкцию смоло-асфальтеновых соединений, структура

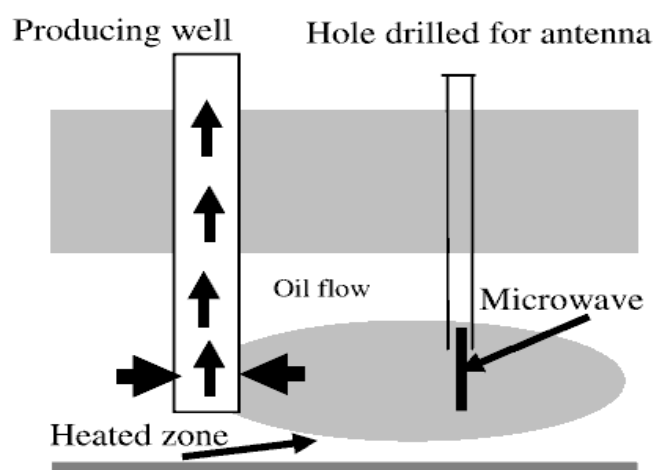
которых наиболее близка к структуре керогена. Пиоварова Н.А. также упоминает о явлении поляризации молекул: «Магнитный эффект синглет-триплетных переходов ($S - T$) порождает химическую поляризацию электронов (ХПЭ) и ядер (ХПЯ). Спиновая поляризация и магнитные эффекты в радикальных реакциях – два тесно взаимосвязанных явления, базирующихся на общем физическом механизме. Электронная поляризация так же, как и ядерная поляризация в слабых магнитных полях может происходить при малых количествах $S - T$ переходов и наблюдаться в очень широком диапазоне радикальных реакций» [39]. В работе В.Р. Полищук «Как разглядеть молекулу» [40] указывается, что формирование химически индуцированной динамической поляризации ядер требует наличия достаточно сильных и зависящих от времени магнитных взаимодействий между ядерной спиновой системой и иными степенями свободы молекулы. Подобные взаимодействия характерны для парамагнитных частиц, у которых суммарный электронный спин отличен от нуля, при этом электронно-ядерное взаимодействие является достаточно интенсивным. Эффект химически индуцированной динамической поляризации ядер может проявляться на различных стадиях существования радикальных частиц: при их образовании (в процессе диссоциации молекул), в ходе их существования (эволюция заселённости спиновых состояний), а также при их рекомбинации, приводящей к образованию конечных продуктов химической реакции.

На сегодняшний день спиновые магнитные эффекты в наибольшей степени исследованы применительно к биохимическим реакциям с участием органических соединений [41]. Показано, что в присутствии внешнего магнитного поля может наблюдаться увеличение константы скорости химических реакций [42]. Органическое вещество, битумоиды и нефти содержат радикальные частицы со свободными электронами, о чём свидетельствует наличие парамагнитных центров [43]. Кроме того, нефть и органическое вещество включают стабильные изотопы, обладающие собственным магнитным моментом, такие как ^2H , ^{13}C и другие [29].

На основании этого можно сделать вывод, что спиновые магнитные эффекты могут присутствовать и в методах увеличения нефтеотдачи, связанных с магнитным и электромагнитным воздействием на баженовскую свиту. В литературе встречается достаточно много работ, связанных с магнитными и электромагнитными воздействиями на залежи высоковязкой нефти. В большинстве исследований предлагается использовать СВЧ-воздействие на нефтяной пласт [44, 45] для повышения температуры и снижения вязкости нефти. Также в направлении добычи высоковязкой нефти и СВЧ-воздействии на пласт ведутся активные исследования, связанные с применением катализаторов, которые хорошо поглощают СВЧ-волны и нагреваются [46]. Примерная схема использования электромагнитных полей для добычи тяжелой нефти представлена на рисунке 5.



(a)



(b)

Рисунок 5 – Схема нагрева: (a) – резистивного; (b) – электромагнитного. Producer и producing well – добывающие скважины; Electrode – электрод; Electric current flow – поток электрического тока; Oil flow – поток нефти; Hole drilled for antenna – скважина для управления микроволновым излучателем; Heated zone – зона нагрева; Microwave – микроволновый излучатель [47]

2.1. Лабораторное моделирование термического воздействия на черные аргиллиты баженовской свиты в атмосферных условиях

Прежде чем перейти к моделированию электромагнитного воздействия на отложения баженовской свиты, было решено оценить изменения в керне при

термическом воздействии. Экспериментальные исследования по термической обработке сланцев, о которых сообщается в литературе, в настоящее время связаны с разработкой технологии внутрипластового горения. Известны различные подходы к проведению лабораторных экспериментов: пиролиз в открытой системе с доступом воздуха, пиролиз в атмосфере азота [48, 49] и так называемый гидропиролиз [50, 51] (нагрев в замкнутой или полужамкнутой системе с водяным паром). Используя эти подходы, авторы попытались выбрать оптимальные участки пласта сланцев для искусственного получения нефти посредством температурного воздействия на него. Следует отметить, что результаты гидропиролиза сланцев могут отличаться из-за различной скорости нагрева, выбора катализаторов, а также материала, из которого выполнен гидропиролизатор. Это свидетельствует о том, что идеальный эксперимент пока еще никому не удалось провести (как минимум, это связано с невозможностью проведения эксперимента длительностью миллионы лет). Однако представленная в различных статьях статистика по исследованиям сланцев методом гидропиролиза помогает лучше понять механизм генерации нефти в пластовых условиях [52, 53, 54]. В нашем случае проводился пиролиз в открытой системе с доступом воздуха. Такой выбор обусловлен лабораторными возможностями учебно-научной геохимической лаборатории Тюменского индустриального университета, на базе которой проводился эксперимент.

Для исследования были подготовлены экспериментальные образцы керна баженовской свиты – 6 черных аргиллитов из скважины №301 Салымского месторождения интервал отбора 3005-3008 метров. Содержание органического углерода в этом интервале составило от 2,7% до 6,3%, в среднем 4,8%. Для пиролиза было использовано 5 экспериментальных образцов, которые были помещены в муфельную печь. Удаление из муфельной печи происходило при достижении температур 100-200-300-400-500°C соответственно для каждого образца. Скорость нагрева составила 10°C в минуту. Температура фиксировалась с помощью промышленного термометра. В ходе эксперимента при температуре 370°C один образец взорвался, а другой при температуре 480°C загорелся.

Фотография экспериментальных образцов после термического воздействия представлена на рисунке 6.



Рисунок 6 – Экспериментальные образцы после пиролиза слева направо 100-200-300-400-500°C, соответственно

Далее для всех 6 образцов (без воздействия – 100 – 200 – 300 – 400 – 500°C) были получены цифровые модели методом микро-КТ на микротомографе SkyScan 1172.

Метод компьютерной рентгеновской микротомографии основан на получении множества теневых проекций образца с разных сторон при его вращении на 360 градусов вокруг своей оси. Затем теневые проекции с помощью специализированно программного обеспечения (в данном случае ПО NRecon) реконструируются в томографические срезы, которые, как правило, представлены в градациях серого цвета и имеют 8-битный формат. Принцип действия метода микро-КТ представлен на рисунке 7.

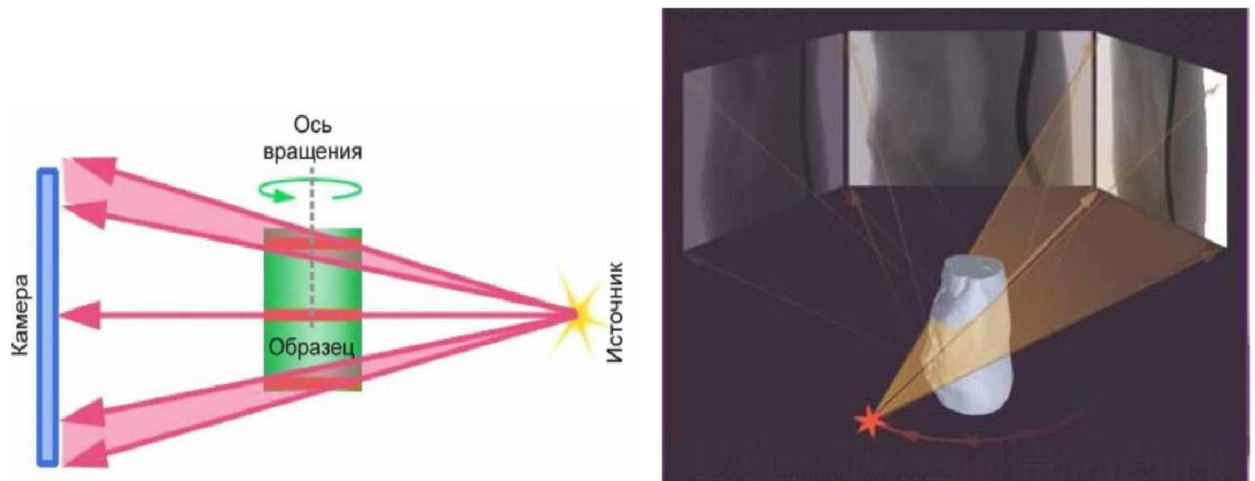


Рисунок 7 – Принцип работы компьютерного рентгеновского микротомографа SkyScan 1172 [55]

В данном случае, исходя из накопленного автором опыта [56, 57, 58, 59, 60], были выбраны оптимальные геометрические размеры образца и параметры сканирования: диаметр образца составил 12 мм; разрешающая способность съемки 3,3 мкм/пиксель; тип фильтра – алюминий+медь (стандартный для микротомографа SkyScan 1172), шаг сканирования – 0,3 градуса; количество кадров – 5; количество случайных кадров – 30; сканирование проводилось при вращении на 360 градусов.

Полученные теневые проекции образца были реконструированы при следующих настройках: Smoothing=3; Smoothing kernel=0 (Asymmetrical boxcar); Ring Artifact Correction=20; Object Bigger than FOV=ON; Filter cutoff relative to Nyquist frequency=100; Filter type=0; Filter type description=Hamming (Alpha=0.54); Undersampling factor=1; Threshold for defect pixel mask (%)=0; Beam Hardening Correction (%)=46; Minimum for CS to Image Conversion=0.000000; Maximum for CS to Image Conversion=0.100000.

Реконструированные стеки томографических изображений экспериментальных образцов использовались в дальнейшем для анализа данных микро-КТ, расчетов и математического моделирования.

Определение изменения коэффициента пористости и модальных эквивалент-диаметров пор проводилось в ПО STan (таблица 1). Следующим шагом было

проведено 3D-моделирование пустотного пространства в программах STaп и СТVох с дифференциацией пор по цвету в зависимости от их размера, цветовая гамма которых представлена на рисунке 8.

Таблица 1 – Результаты определения пористости и модальных эквивалент-диаметров пор по данным микро-КТ экспериментальных образцов

Температура воздействия, °С	К _п , %	Эквивалент диаметры пор и их доля от К _п , %				
		7 мкм	13 мкм	20 мкм	27 мкм	34 мкм
Без воздействия (23)	2.5	56.94	37.47	4.52	1.07	0
100	3.8	51.05	46.46	2.47	0.02	0
200	3.4	48.54	46.71	4.48	0.22	0.06
300	3.2	49.40	40.52	8.04	1.86	0.17
400	6.4	27.07	42.99	19.05	9.72	1.17
500	4.2	40.38	42.46	13.68	3.43	0.04

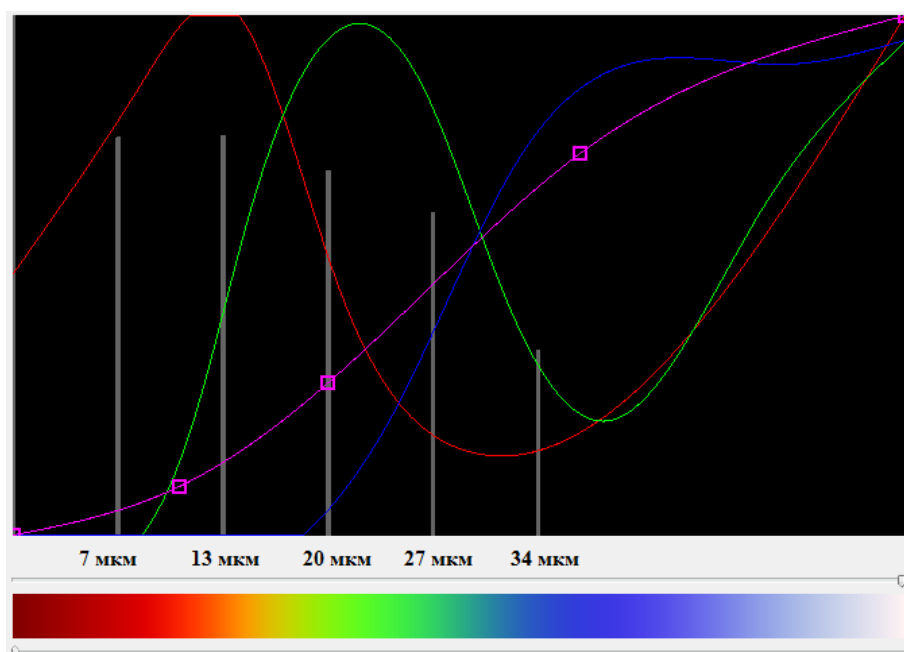
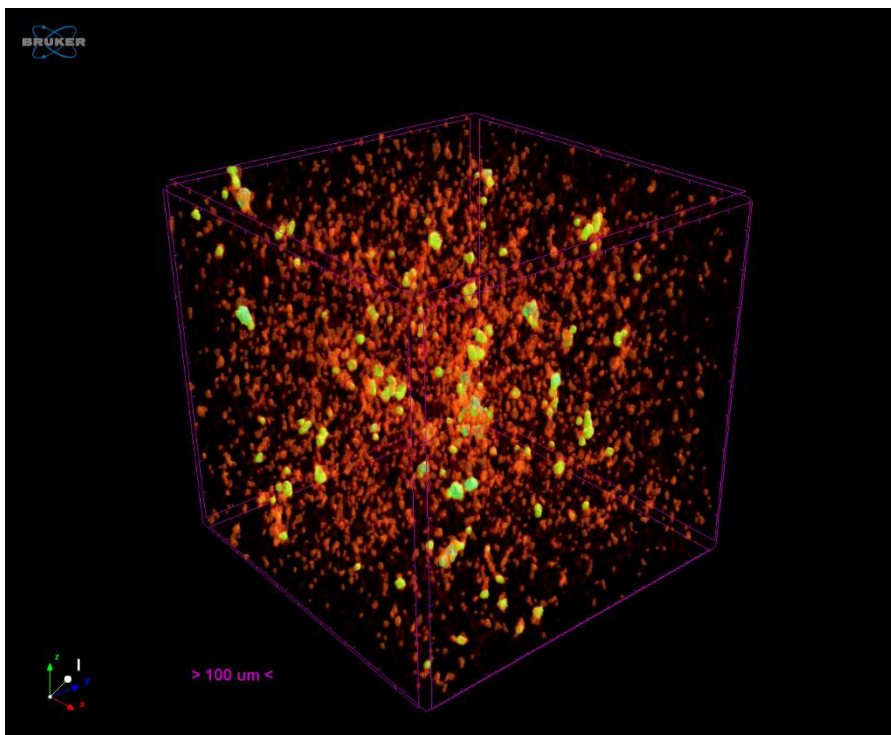


Рисунок 8 – Цветовая гамма для пор разного размера на 3D-моделях порового пространства, представленных ниже

На рисунках 9-14 представлены 3D-модели пустотного пространства в цветовой гамме, соответствующей размеру пор (см. рисунок 8) и томографические срезы цифровых моделей экспериментальных образцов.

А



Б

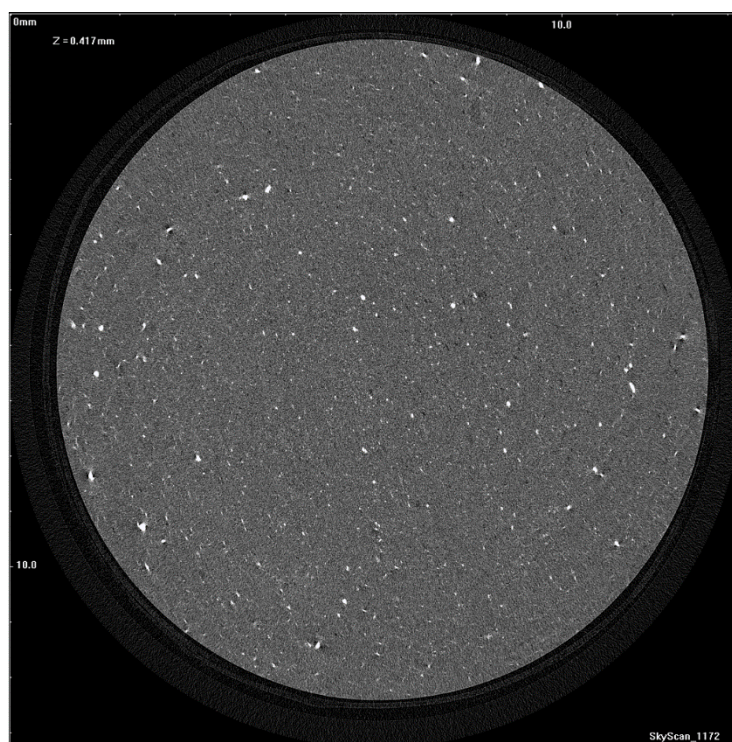
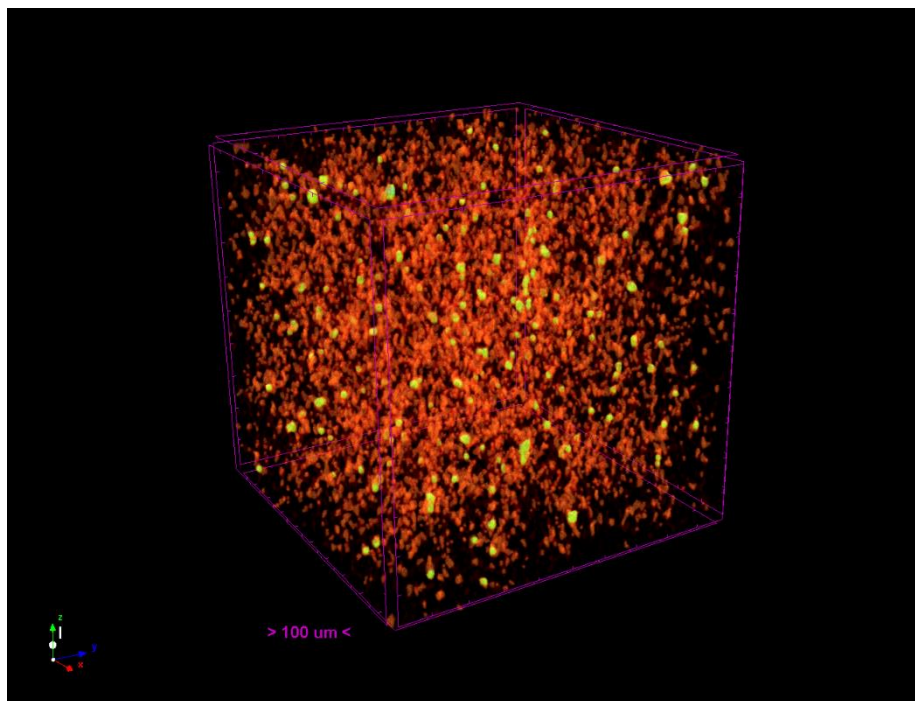


Рисунок 9 – Результаты исследований методом микро-КТ образца, не подверженного термообработке: А – 3D модель пустотного пространства в объеме куба с ребром 1 мм с цветовым распределением пор по размеру; Б – томографический срез (черное – поры; серое – силикатный скелет породы; белое – тяжелые минералы)

А



Б

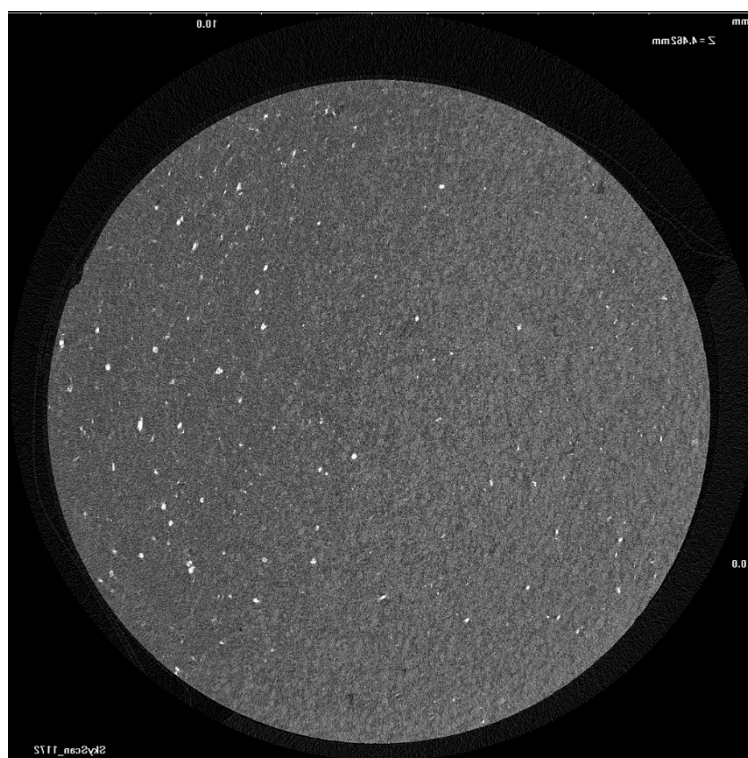
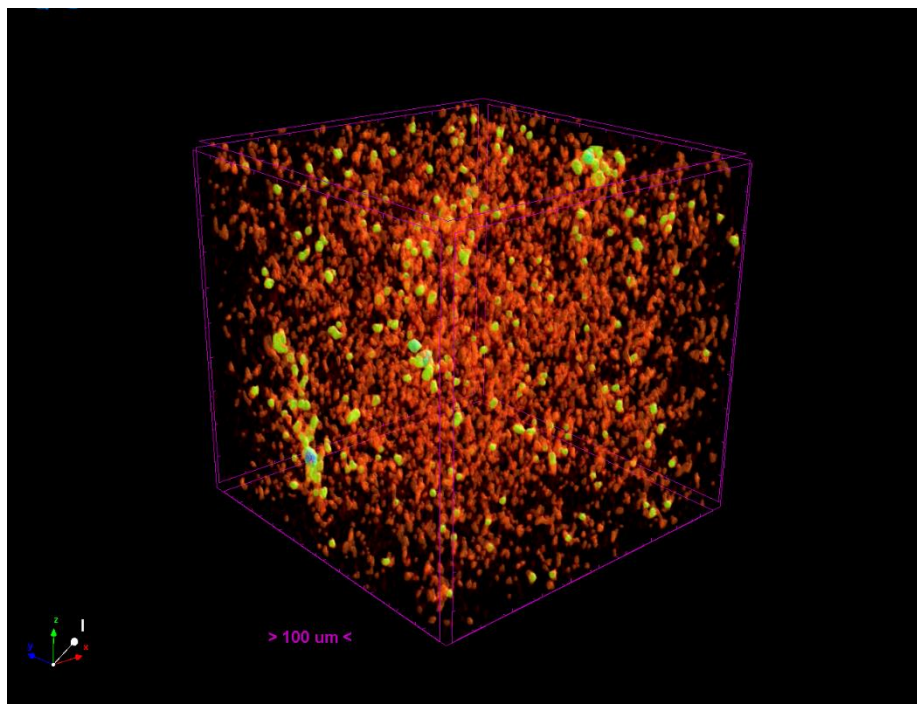


Рисунок 10 – Результаты исследований методом микро-КТ образца, подверженного термообработке в 100°C: А – 3D модель пустотного пространства в объеме куба с ребром 1 мм с цветовым распределением пор по размеру; Б – томографический срез (черное – поры; серое – силикатный скелет породы; белое – тяжелые минералы)

А



Б

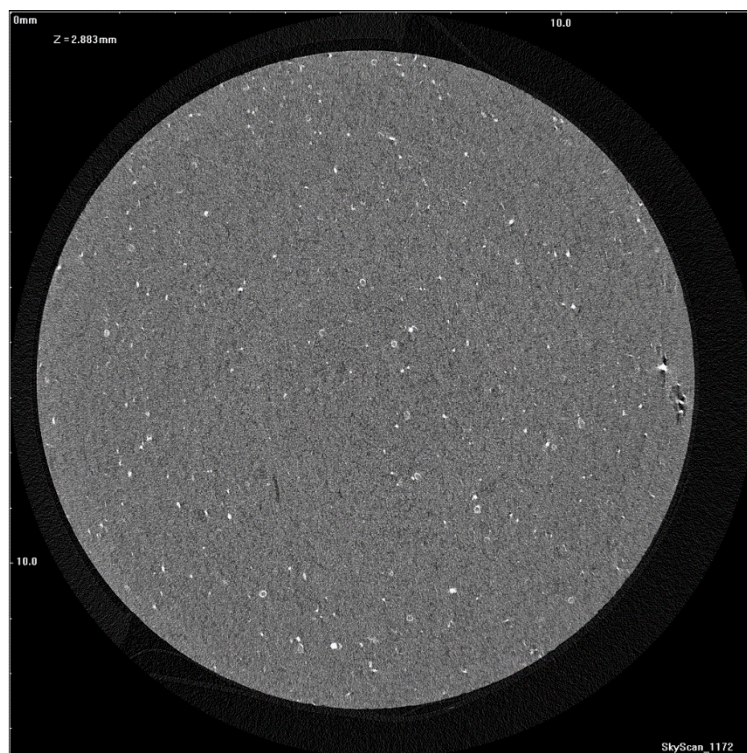
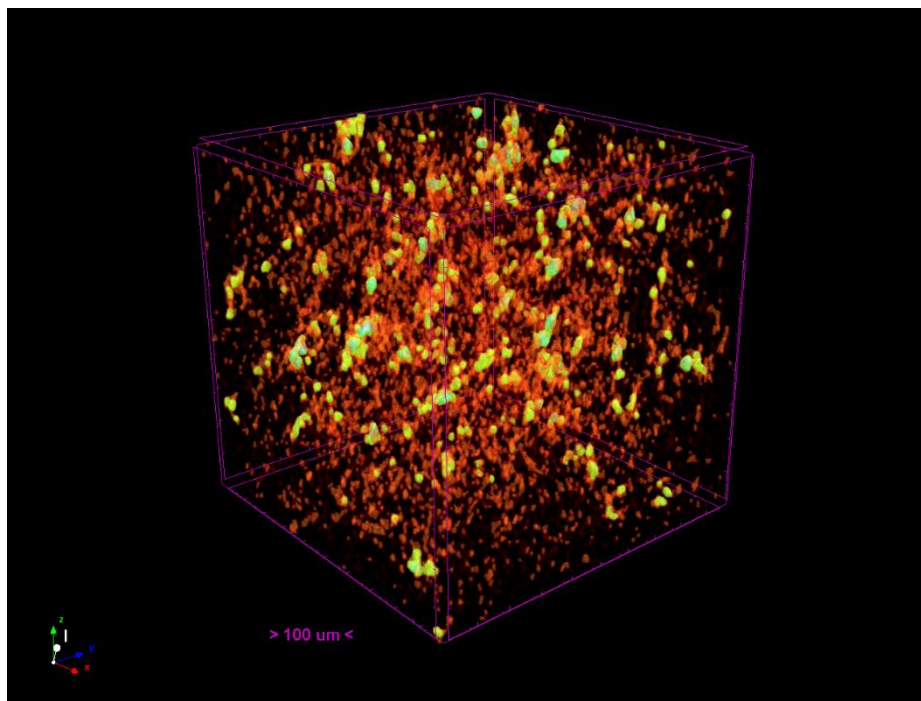


Рисунок 11 – Результаты исследований методом микро-КТ образца, подверженного термообработке в 200°C: А – 3D модель пустотного пространства в объеме куба с ребром 1 мм с цветовым распределением пор по размеру; Б – томографический срез (черное – поры; серое – силикатный скелет породы; белое – тяжелые минералы)

А



Б

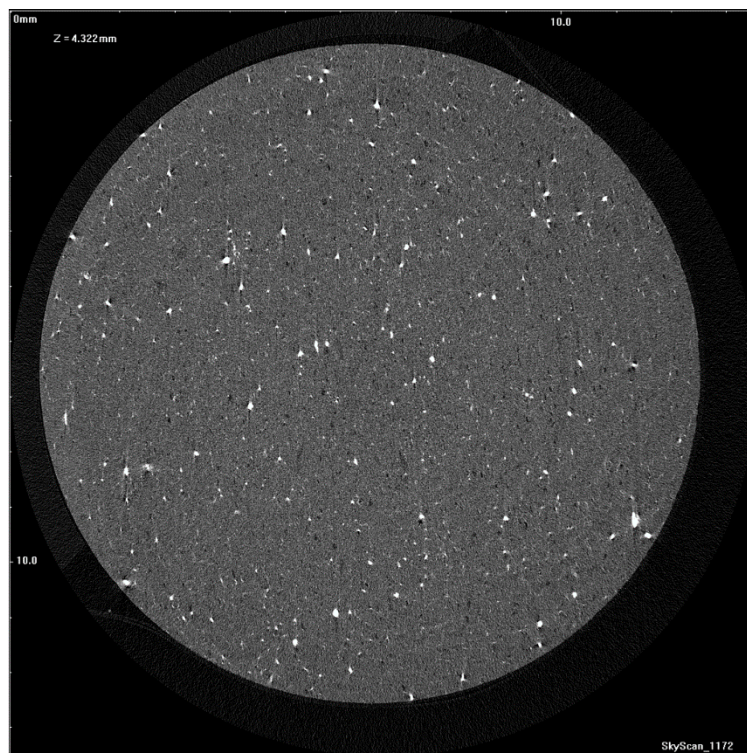
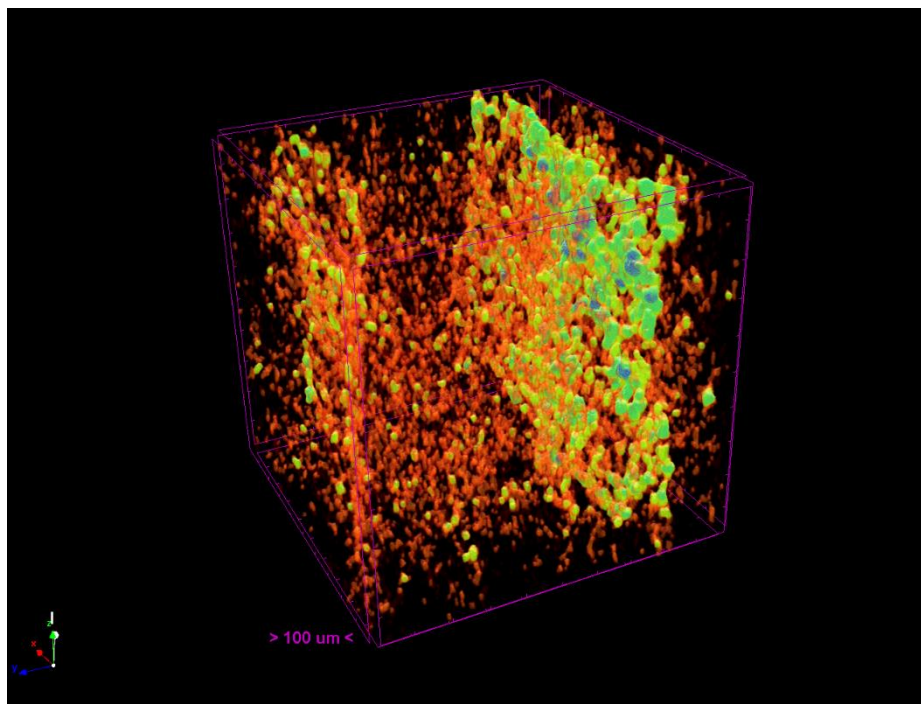


Рисунок 12 – Результаты исследований методом микро-КТ образца, подверженного термообработке в 300°C: А – 3D модель пустотного пространства в объеме куба с ребром 1 мм с цветовым распределением пор по размеру; Б – томографический срез (черное – поры; серое – силикатный скелет породы; белое – тяжелые минералы)

А



Б

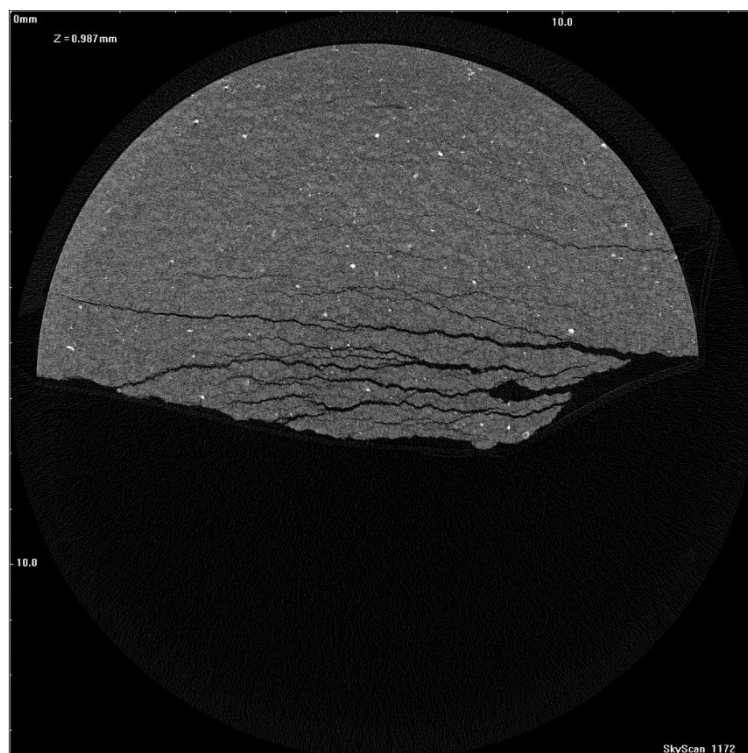
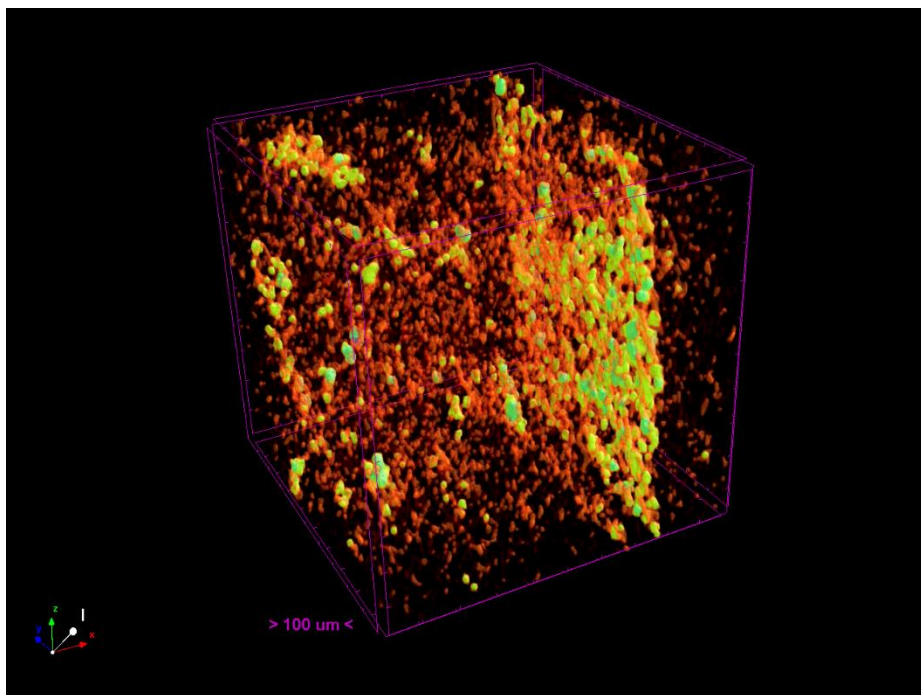


Рисунок 13 – Результаты исследований методом микро-КТ образца, подверженного термообработке в 400°C: А – 3D модель пустотного пространства в объеме куба с ребром 1 мм с цветовым распределением пор по размеру; Б – томографический срез (черное – поры; серое – силикатный скелет породы; белое – тяжелые минералы)

А



Б

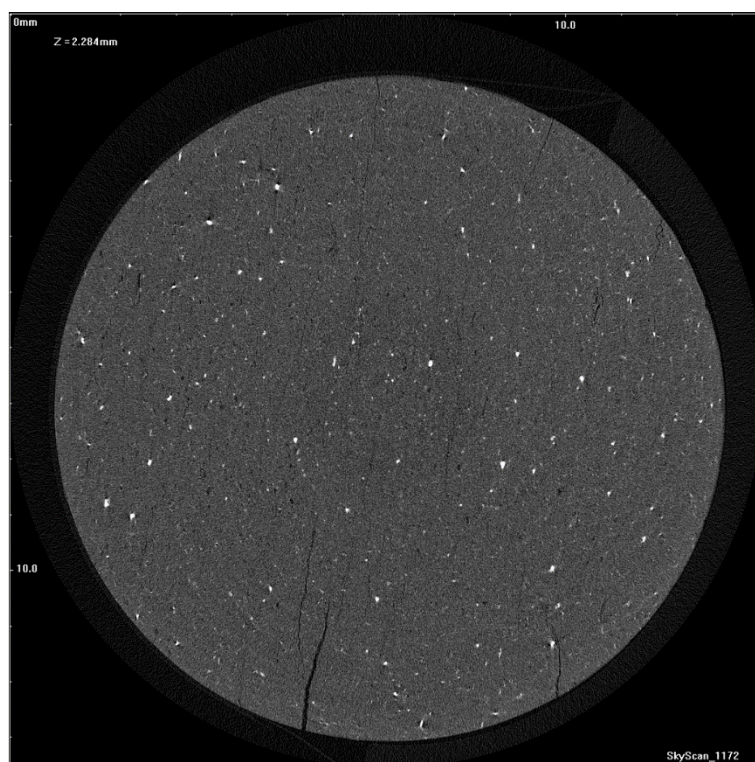


Рисунок 14 – Результаты исследований методом микро-КТ образца, подверженного термообработке в 500°C: А – 3D модель пустотного пространства в объеме куба с ребром 1 мм с цветовым распределением пор по размеру; Б – томографический срез (черное – поры; серое – силикатный скелет породы; белое – тяжелые минералы)

Анализ томографических срезов, 3D-моделей пустотного пространства и коэффициента пористости показали, что в результате стадийного прогрева образцов новообразование пор происходит ячеисто – равномерно по всему объему образца появляются своего рода «конкреции» пустот размером от 13 до 20 мкм, которые при последующем нагреве по пути наименьшего сопротивления образуют трещины. Поры размером менее 7-13 мкм, вблизи которых не образовались «конкреции», на протяжении всего нагрева не изменялись. Определение размера пор и коэффициента пористости проводилось по 3D-моделям пустотного пространства, представленным выше (см. рисунки 9-14 (А)). В целом, в результате нагрева черных аргиллитов баженовской свиты значительного изменения в значениях коэффициента пористости не обнаружено. Пористость образцов колеблется от 2,5 до 6,4% (такая разница обусловлена выбором области интересов для анализа), а вот новообразованные трещины в значительной степени повышают емкостные свойства аргиллитов (см. рисунки 13-14). Следует отметить, что ОВ внутри горной породы на томографических изображениях выглядит рентгенопрозрачным. Как было отмечено выше, в данных образцах его содержание варьирует от 2,7% до 6,3%, в этой связи можно предположить, что на 3D-моделях пустотного пространства и наших расчетах пористости определенный процент занимает ОВ. Это предположительно относится к образцам, в которых еще не произошло трещинообразование. Следовательно, последующая трансформация пустотного пространства при нагреве пород будет происходить в зависимости от геометрического распространения ОВ в объеме породы. Следует заметить, что при достижении температуры 370°C образец (прогретый до 400°C) взорвался, также по результатам анализа томографических срезов установлено, что трещинообразование в нем протекало наиболее активно. Образец, представленный на рисунке 14, загорелся в момент прогрева при температуре 480°C – значительных изменений в минеральном скелете не обнаружено. Коллегами из МГУ им. М.В. Ломоносова [49] установлено, что в результате последовательного нагрева образцов изменяется структура пустотного пространства, поэтому, как и в случае

со сланцами доманиковых отложений, эффекты трансформации пустотного пространства баженовской свиты будут контролироваться количеством и геометрическим распределением в объеме ОВ. Для оценки перспектив применения тепловых методов увеличения нефтеотдачи требуются дальнейшие математические расчёты, связанные с моделированием энергетических затрат и пространственного прогрева пласта. Кроме этого, потребуется детальная информация о содержании ОВ на объектах, где планируется применение этой технологии, так как лабораторный эксперимент показал различный эффект автофлюидоразрыва при одинаковой температуре и скорости нагрева: в одном случае – взрыв образца, а во втором – сохранение целостности породы (см. рисунок 13 и рисунок 14, соответственно). Предположительно, такой эффект связан с различным содержанием $C_{орг}$.

2.2. Лабораторное моделирование СВЧ-воздействия на черные аргиллиты баженовской свиты в атмосферных условиях

Микроволновое воздействие является разновидностью конверсионного нагрева. Микроволновый генератор используется для выработки микроволновой энергии, которая преобразуется в тепловую энергию в нагретом материале [61]. По сравнению с обычным электрическим нагревом механизм микроволнового нагрева включает в себя эффект дипольной поляризации и эффект поляризации, поэтому эффективность выше [62]. В то же время последними исследованиями установлено, что нетепловой эффект СВЧ-нагрева может играть каталитическую роль в химической реакции термической добычи нефти и газа [63]. Диапазон микроволнового излучения широк, что выгодно для общего обогрева больших площадей [64]. Из-за общего синхронного нагрева разница температур в температурном поле невелика, а скорость нагрева высокая [65]. В конкретных инженерных приложениях микроволновый нагрев имеет простую конструкцию и

не требует сложной предварительной обработки пласта [66]. На продукты крекинга керогена, как и при гидропиролизе, оказывает влияние скорость прогрева и температура. Эти закономерности характерны и для пиролиза горючих сланцев с помощью СВЧ-воздействия. Например, в работе [67], приводятся результаты зависимости времени воздействия микроволновым излучением с одной и той же мощностью 600 Вт, но с разными катализаторами (вода, оксид железа) для изучения их влияния на изменение температуры в образце (рисунок 15). Эти исследования проводятся для достижения оптимальных условий воздействия, обеспечивающих наибольший выход нефти при крекинге керогена.

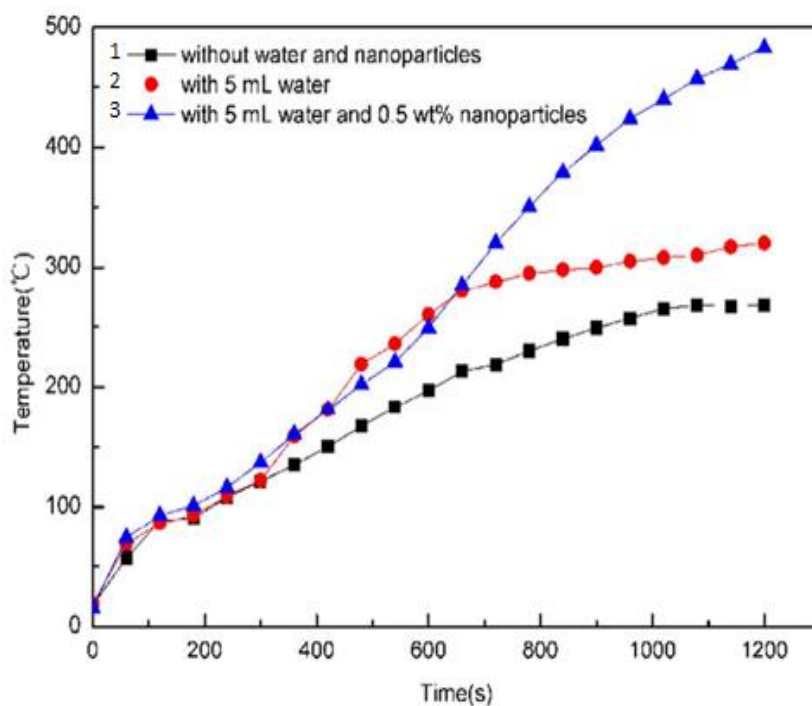


Рисунок 15 – Температурные кривые при микроволновом облучении при мощности 600 Вт трех групп образцов сланцев: 1 – без воды и нано частиц; 2 – с 5 мл воды; 3 – с 5 мл воды и 0,5 мас. % нано частиц оксида железа [67]

Важным условием для добычи нефти из горючих сланцев является не только качество нефти, которая образуется в результате крекинга, но и структура пустотного пространства, которая меняется в результате авто-флюидоразрыва. Этому эффекту посвящены следующие работы: [49, 68, 69]. Удобным инструментом для фиксации и визуализации, а также расчетов при проведении СВЧ-пиролиза, является метод микро-КТ (рисунок 16).

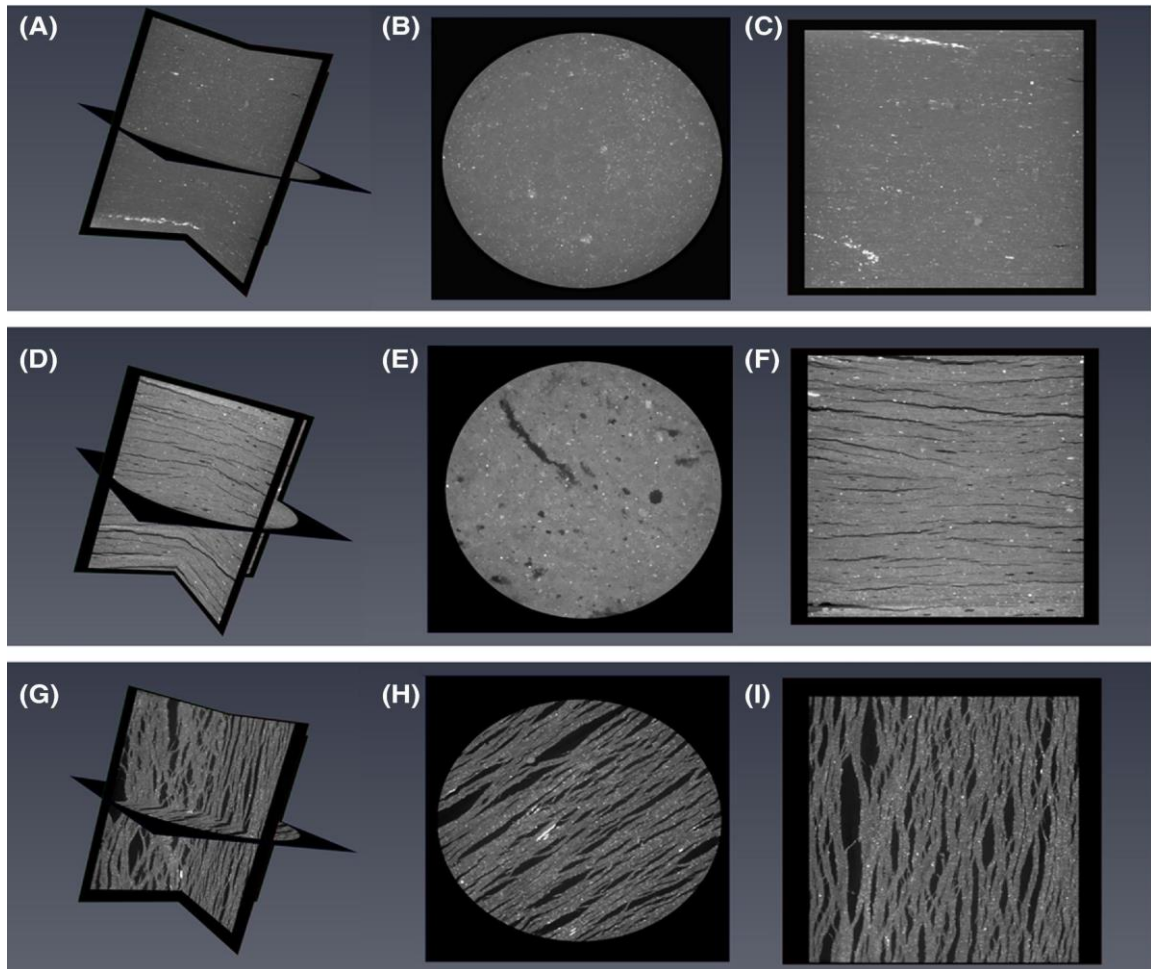
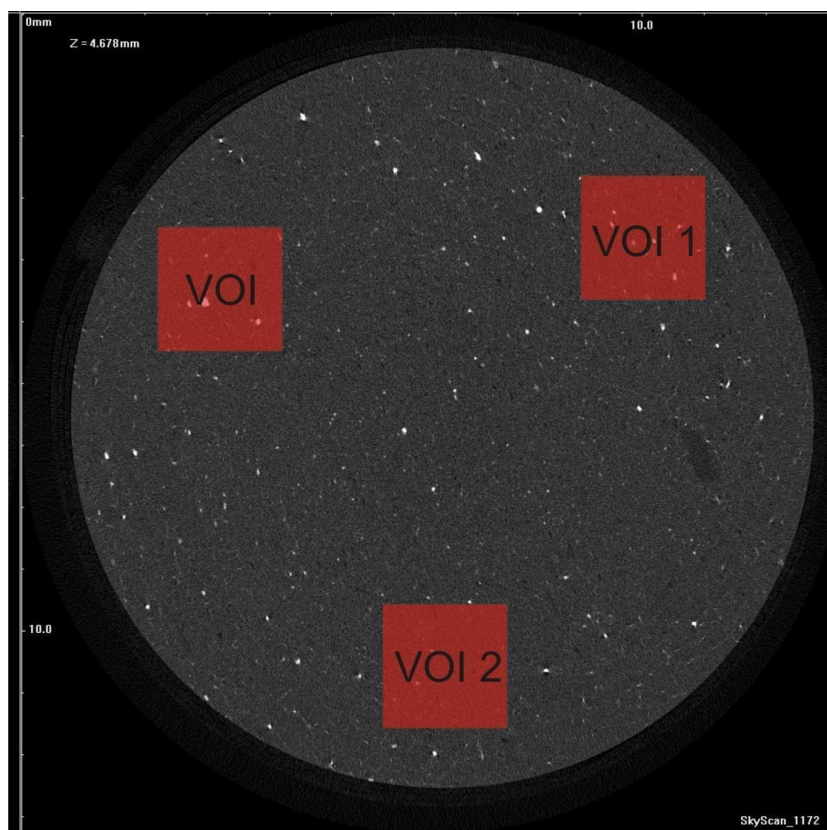


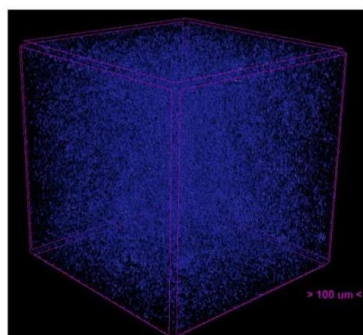
Рисунок 16 – Томографические срезы образцов в разных сечениях: (A), (D), (G) – сечение в трех ортогональных плоскостях; (B), (E), (H) – сечение XY; (C), (F), (I) – сечение YZ. Изображения образцов: (A), (B), (C) – сырой горючий сланец; (D), (E), (F) – горючий сланец №M1 после микроволнового нагрева; (G), (H), (I) – горючий сланец №M8 после микроволнового нагрева [68]

Следуя современным тенденциям развития технологий добычи сланцевой нефти, в своей работе я также провел эксперимент по воздействию СВЧ-излучением на образец баженовской свиты, однако следует оговориться, что первоочередная цель экспериментов – оценить могут ли в результате тектонической дислокации пород протекать процессы, влияющие на преобразование ОВ в легкие УВ. В качестве СВЧ-излучателя использовалась бытовая микроволновая печь со следующими характеристиками: частота – 2450 МГц, мощность – 700 Вт. Исследовался один и тот же образец, который подвергался прерывистому воздействию СВЧ-излучения. Далее с помощью

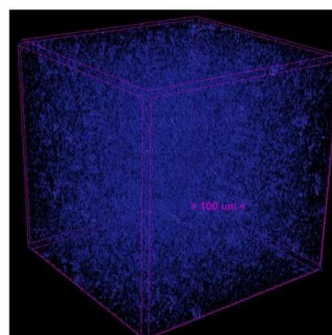
компьютерной рентгеновской микротомографии были получены цифровые модели: «1» – образец без воздействия; «2» – воздействие 4 минуты, далее остывание 60 минут, повторное воздействие 4 минуты с последующим остыванием; «3» – этот же образец дополнительное воздействие 5 минут с последующим остыванием; «4» – повторное воздействие 5 минут с последующим остыванием. Акцентирую внимание на том, что это был один и тот же образец. Выбор такого режима воздействия обусловлен тем, что СВЧ-волны не только влияют на образец посредством нагрева, но и оказывают каталитическое влияние на процессы генерации нефти (во избежание аномально высоких температур). Сканирование и реконструкция образца проводились со следующими настройками: Source Voltage (kV) = 100; Source Current (uA) = 100; Image Pixel Size (um) = 3.34; Filter = Al+Cu; Smoothing = 3; Ring Artifact Correction = 20; Minimum for CS to Image Conversion = 0.000000; Maximum for CS to Image Conversion = 0.100000. Несмотря на одинаковые для всех цифровых моделей параметры сканирования и реконструкции, томографические срезы образцов имели разный динамический диапазон яркости. Поэтому определение границ между порами и породой осуществлялось опытным оператором на глаз, как это принято на сегодняшний день в научном сообществе [70]. Дальнейший анализ образцов проводился в программе STan. Поскольку для работы с цифровыми моделями высокого разрешения требуются колоссальные вычислительные мощности, и, кроме этого, на томографических изображениях встречаются кольцевые артефакты [71], то было принято решение исследования проводить в объеме кубика с ребром 2 мм. Для каждой цифровой модели было подготовлено по 3 куба: VOI, VOI 1, VOI 2. В объеме каждого куба была оценена видимая пористость (часть пор теряется в связи с ограничением разрешающей способности метода), а также посчитаны эквивалент-диаметры пор, которые в последствие усреднялись. Также, в программе STvox было проведено 3D-моделирование пустотного пространства. Все результаты представлены на рисунках ниже (рисунки 17-20). Участки, откуда вырезались кубики, показаны на томографических срезах.



VOI - $K_p=6\%$



VOI 1 - $K_p=6,6\%$



VOI 2 - $K_p=5,8\%$

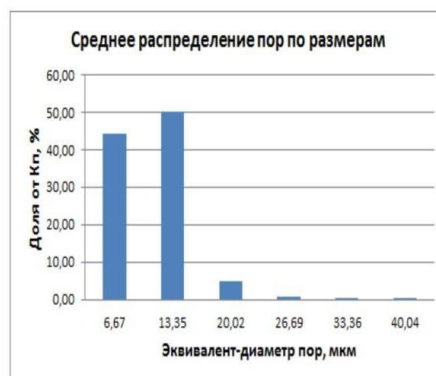
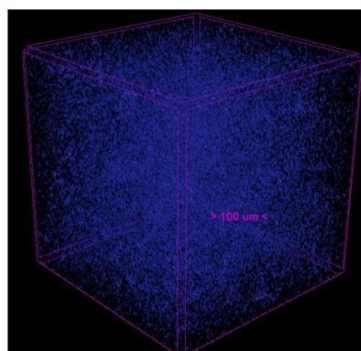
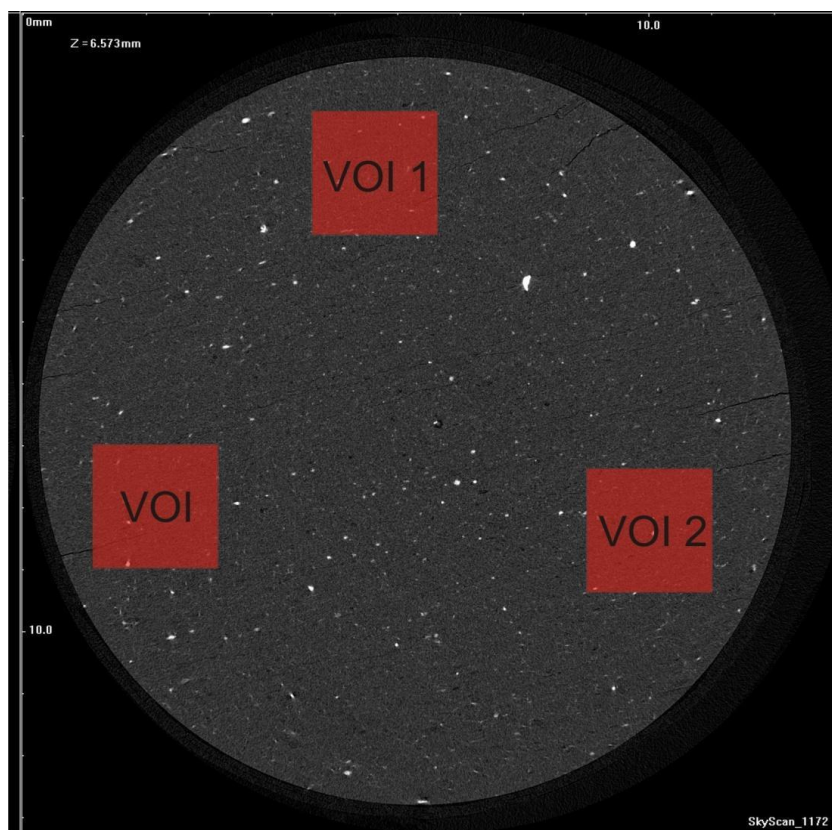
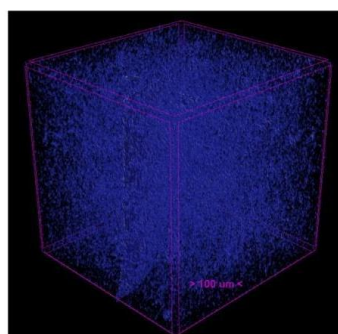


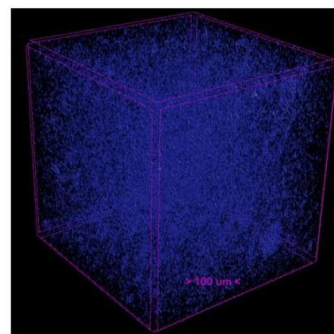
Рисунок 17 – Результаты исследований образца «1» методом микро-КТ. Диапазон яркости для пустот в СТан (0-35)



VOI - $K_p = 7.9\%$



VOI 1 - $K_p = 6.5\%$



VOI 2 - $K_p = 7.5\%$

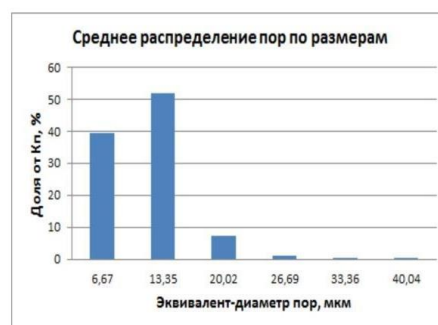
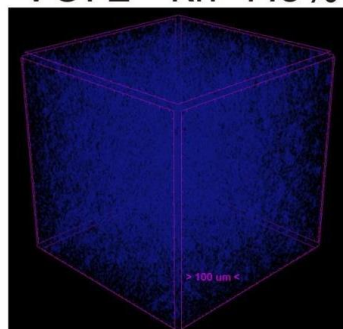
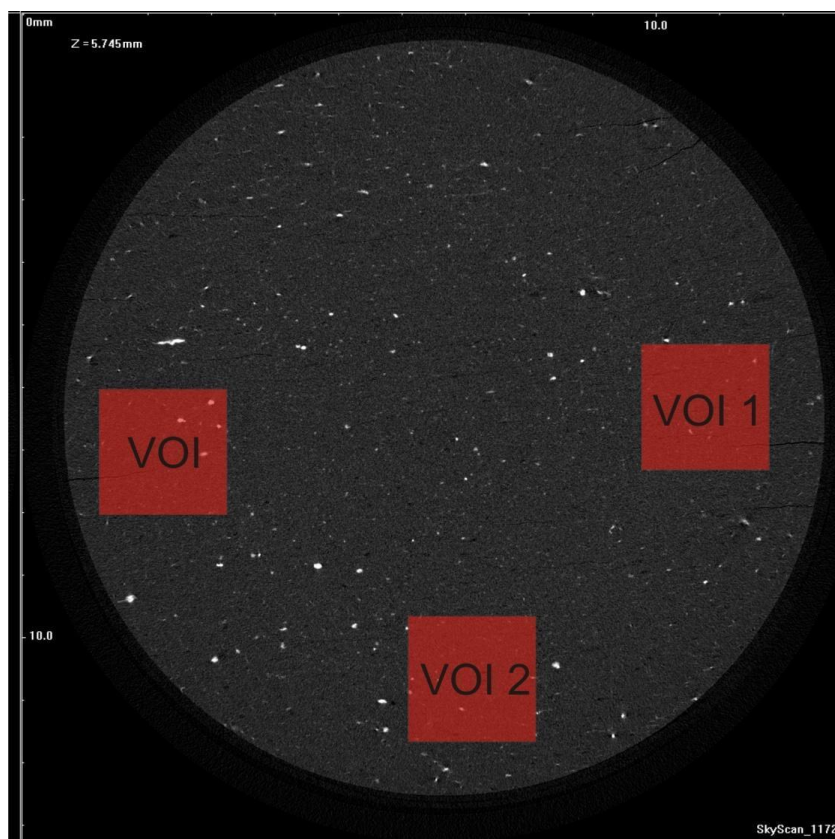
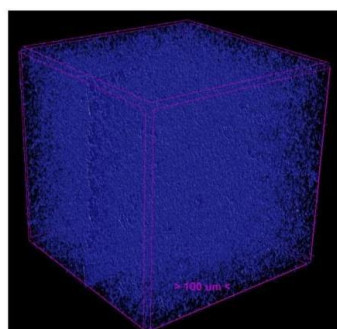


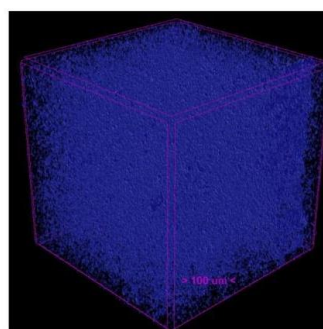
Рисунок 18 – Результаты исследований образца «2» методом микро-КТ. Диапазон яркости для пустот в СТан (0-35)



VOI - $K_p=13.9\%$



VOI 1 - $K_p=13.7\%$



VOI 2 - $K_p=13\%$

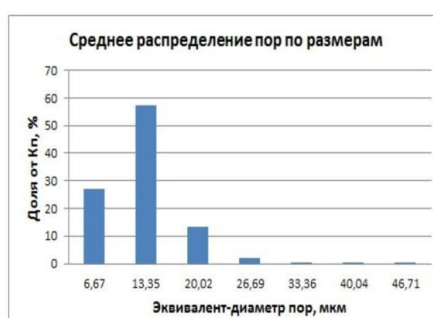
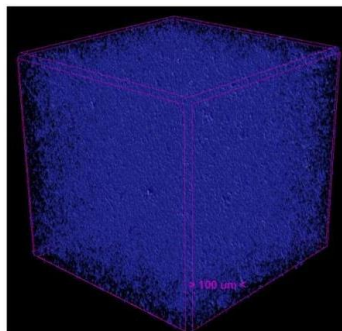
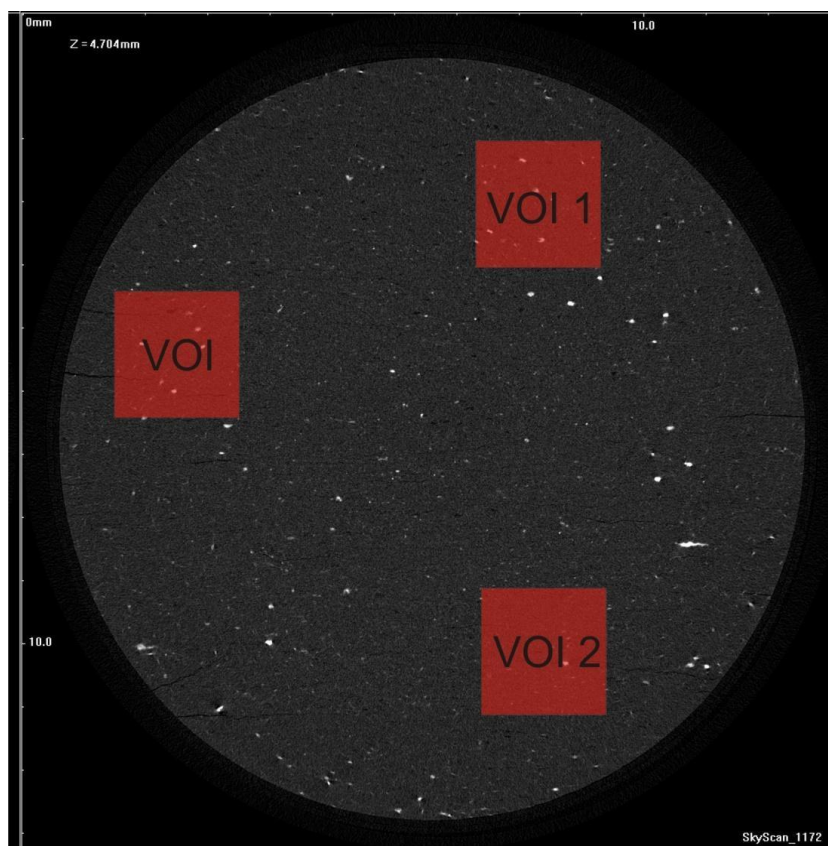
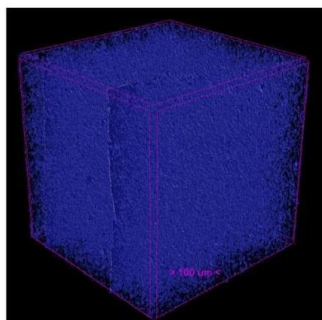


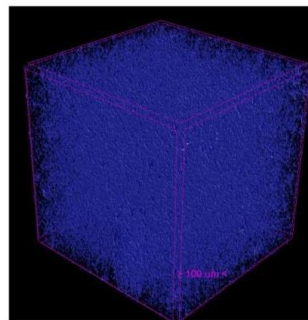
Рисунок 19 – Результаты исследований образца «3» методом микро-КТ. Диапазон яркости для пустот в СТан (0-30)



VOI - $K_p=16.8\%$



VOI 1 - $K_p=15.4\%$



VOI 2 - $K_p=14.8\%$

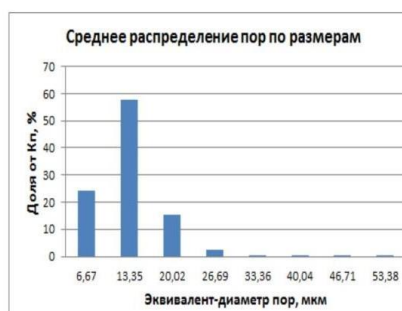
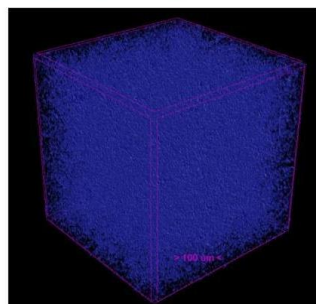


Рисунок 20 – Результаты исследований образца «4» методом микро-КТ. Диапазон яркости для пустот в СТан (0-30)

Далее для каждого образца в объеме вырезанных кубов (VOI, VOI 1, VOI 2) проводился расчет среднего значения коэффициента пористости с оценкой средней по всем образцам абсолютной погрешности расчетов, которая составила – 0,48. На рисунке 21 представлена зависимость коэффициента пористости от времени воздействия СВЧ-полем на исследуемый образец.



Рисунок 21 – Зависимость изменения коэффициента пористости от времени воздействия СВЧ-полем.

Анализ рисунка 21 показывает, что значительные изменения коэффициента пористости происходят в интервале от 8 до 13 минут – разница изменения пористости составляет порядка 6%. В интервалах от 0 до 8 минут изменения в пористости составляет около 2%, также, как в интервале от 13 до 18 минут. Однако морфологические изменения в структуре пустотного пространства пород возникают после 8 минутного воздействия. Для дальнейшего анализа изменений структуры пустотного пространства 2D-срезы вырезанных кубиков с ребром 2 мм были бинаризованы (рисунок 22). На рисунке 22 видно, что пустотное пространство образца до воздействия СВЧ-полем представлено мелкими изолированными друг от друга пустотами. После 8 минутного воздействия наблюдается образование трещин, в целом структура пустотного пространства изменяется незначительно. После 13-минутного воздействия увеличивается

количество видимых пустот. После 18-минутного воздействия визуально значительных изменений не обнаружено.

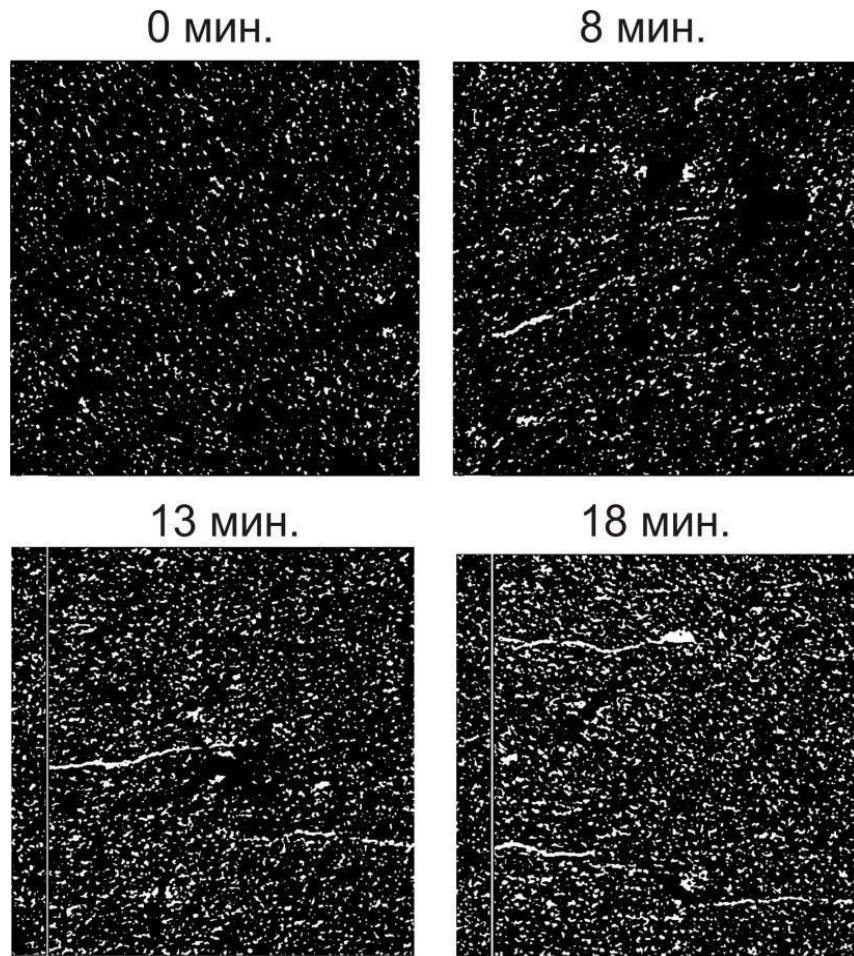


Рисунок 22 – Бинаризированное пустотное пространство куба – «VOI» по всем цифровым моделям («мин.» – это время воздействия на образец СВЧ-полем). Белый цвет – пустотное пространство, черный цвет – вся остальная порода

Для лучшего понимания трансформации пустотного пространства образцов в результате СВЧ-воздействия мы выделили тенденции изменения распределения пор по размерам. На рисунке 23 представлена динамика изменения процентного соотношения пор разных размеров от времени воздействия СВЧ-полем.

График на рисунке 23 свидетельствует в пользу того, что в результате воздействия СВЧ-полем на образец с увеличением времени воздействия, также увеличивается доля пор эквивалент-диаметрами от 13,6 мкм до 20 мкм, значительные изменения фиксируются в интервале от 8 до 13 минут.

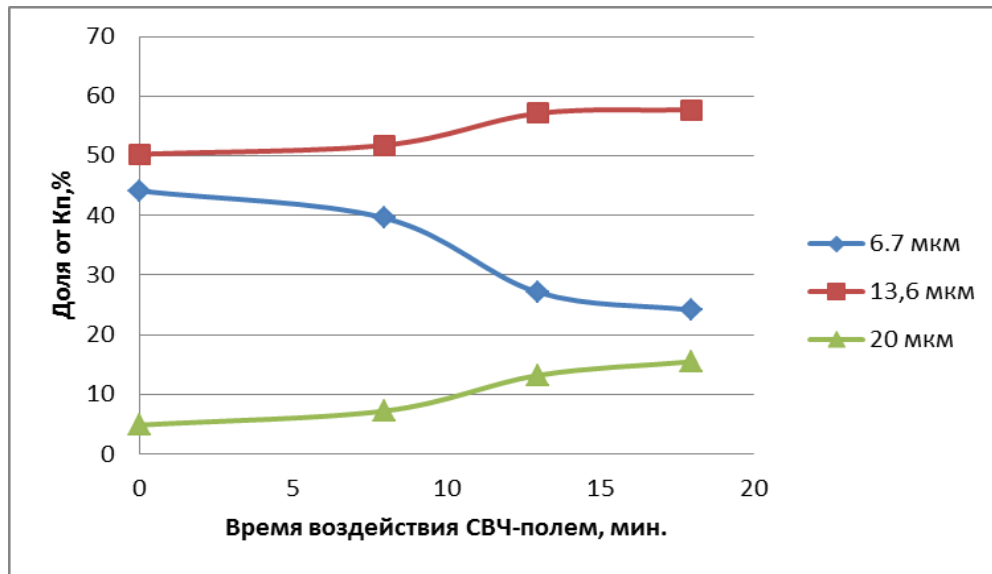


Рисунок 23 – Динамика изменения процентного соотношения пор с эквивалент-диаметрами 6,7 мкм; 13,6 мкм; 20 мкм в зависимости от времени СВЧ-воздействия

2.3. Сравнительная характеристика СВЧ и теплового воздействия на породы баженовской свиты Гыданского полуострова

Результаты экспериментов подтверждают то, что термическое и СВЧ-воздействие на черные аргиллиты баженовской свиты оказывают схожие эффекты, которые заключаются в увеличении пористости, увеличении размера пор и образовании трещиноватости в результате автофлюидоразрыва. Вероятно, геометрия трансформации пустотного пространства при данных типах воздействия контролируется пространственным и количественным содержанием ОВ в породе. Для того, чтобы проверить гипотезу о связи трансформации пустотного пространства с количественным содержанием ОВ, был спланирован и проведен эксперимент по воздействию на различные литотипы баженовской свиты Гыданского полуострова. Для эксперимента были отобраны образцы-дублиеры (по 2 шт. на 1 литотип, всего было отобрано 6 различных литотипов).

В таблице 2 представлены фотографии, литологическое описание, указан тип воздействия и его результаты (эффекты трансформации пустотного пространства).

Таблица 2 – Литологическое описание экспериментальных образцов баженовской свиты с указанием типа воздействия

№ обр.	Фото образцов	Литологическое описание	Примечание	Отличия после воздействия
1		Глинисто-известковая порода серая, с примесью алевроитового материала	Прогрев 1,5 часа при температуре 400°C	Не очевидны
1.1			СВЧ-воздействие 5 минут + 10 минут	
2		Глинисто-известковая порода темно-серая	Прогрев 1,5 часа при температуре 400°C	Не очевидны
2.1			СВЧ-воздействие 5 минут + 10 минут	
3		Глинистая порода темно-серая, с примесью алевроитового материала, с глобулями пирита	Прогрев 1,5 часа при температуре 400°C	Наблюдается увеличение количества и раскрытости трещин
3.1			СВЧ-воздействие 5 минут + 10 минут	
4		Карбонатно-глинистая порода, серая	Прогрев 1,5 часа при температуре 400°C	Не очевидны
4.1			СВЧ-воздействие 5 минут + 10 минут	
5		Кремнесто-глинистая порода (силицит) темно-серая	Прогрев 1,5 часа при температуре 400°C	Не очевидны
5.1			СВЧ-воздействие 5 минут + 10 минут	
6		Аргиллит (кероген-кремнево-глинистая порода)	Прогрев 1,5 часа при температуре 400°C	Наблюдается увеличение количества трещин
6.1			СВЧ-воздействие 5 минут + 10 минут	

В результате проведенного эксперимента было получено 30 цифровых моделей образцов баженовской свиты на стадиях до и после воздействий: 12 моделей – образцы в исходном состоянии; 6 – после прогрева при 400°C; 6 – после 5 минут СВЧ-воздействия; 6 – после дополнительного 10-минутного СВЧ-воздействия на эти же образцы.

При интерпретации и сравнении цифровых моделей до и после воздействия в 8 образцах (1, 1.1, 2, 2.1, 4, 4.1, 5, 5.1) значимых изменений не обнаружено. Наиболее выраженные отличия после воздействий (увеличение открытости и количества трещин) наблюдались в 2 образцах (3, 3.1). Увеличение количества трещин с неочевидным изменением раскрытости наблюдалось в 2 образцах (6, 6.1). На рисунках 24 и 25 представлены томографические срезы цифровых моделей образцов на разных стадиях воздействия, для которых зафиксированы наиболее выраженные изменения.

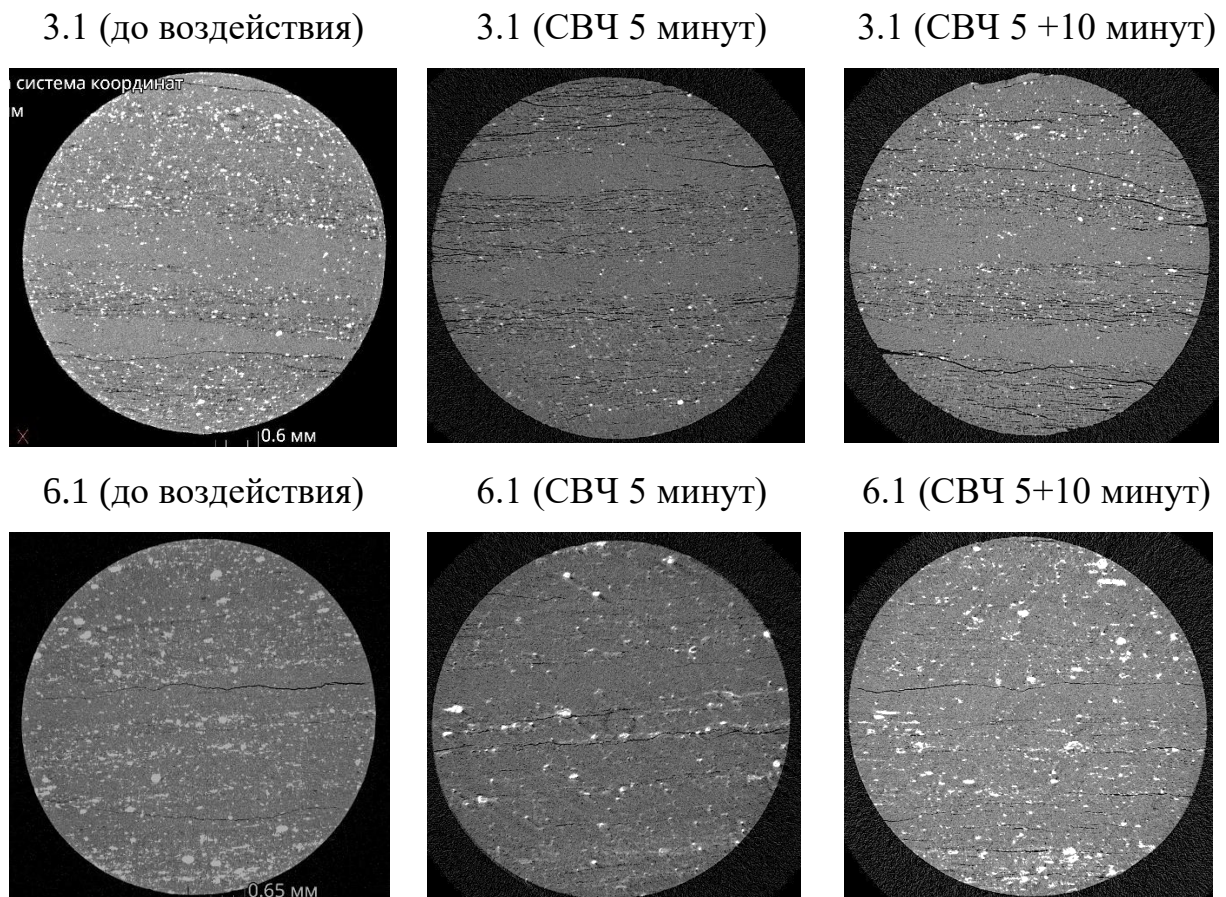


Рисунок 24 – Томографические срезы цифровых моделей образцов 3.1 и 6.1 до и после СВЧ-воздействия

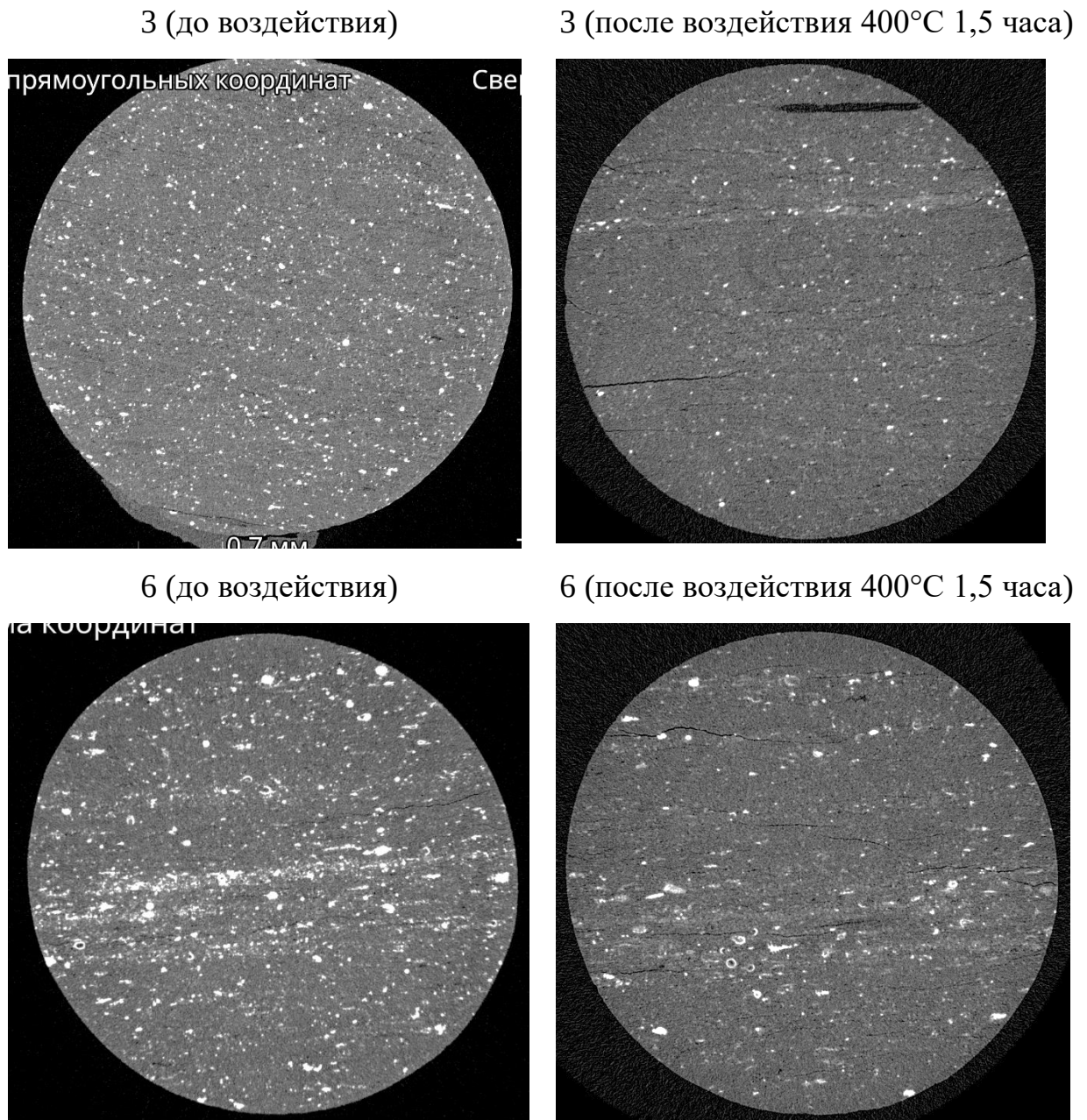


Рисунок 25 – Томографические срезы цифровых моделей образцов 3 и 6 до и после теплового воздействия

Всего было проанализировано 30 высокоразрешающих цифровых моделей экспериментальных образцов.

Говоря о влиянии СВЧ-излучения на геологические объекты следует отметить, что оно может возникать при трении горных пород друг о друга, т.е. вблизи дизъюнктивных нарушений во время тектонической активности. Возникающее СВЧ-излучение оказывает различное влияние на процессы генерации УВ в зависимости от литотипов нефтематеринских горных пород.

Предполагается, что эффекты трансформации пустотного пространства могут контролироваться геохимическими характеристиками пород. Для однозначного вывода последователям и интересантам данного направления исследования рекомендуется продолжить работы для проверки этой гипотезы и установления конкретных взаимосвязей. Новизна же представленных в данном разделе материалов заключается в том, что СВЧ-излучение, возникающее в природных геологических системах, может являться благоприятным фактором для процессов генерации УВ при формировании месторождений, так как эффекты трансформации пустотного пространства пород в результате СВЧ и термического воздействия – близки (увеличивают трещиноватость и открытость трещин).

Стоит упомянуть о том, что в литературе встречаются работы по исследованию СВЧ-воздействия на породы в качестве третичного метода увеличения нефтеотдачи. Отечественные и международные источники литературы показали, что СВЧ-воздействие является привлекательным инновационным методом воздействия на нефтематеринские отложения, которое в сравнении с термогазовым воздействием имеет ряд преимуществ: экологически чистая технология, обладает широким диапазоном излучения, которое при правильной калибровке способно проникать в глубь и прогревать значительные области пластов. Недостатком является то, что в обсаженных скважинах СВЧ-воздействие не эффективно, т.к. не может проникать сквозь обсадные колонны. Предполагается, что именно поэтому оно не внедрено на промысле. Однако следует учитывать, что технологии строительства скважин, как и технологии конфигурации компонентов СВЧ-излучателей активно развиваются. В этом плане представленные в данной главе наработки являются хорошим заделом для развития технологий СВЧ-воздействия на пласт. Особенно ценным является задокументированный факт того, что СВЧ-воздействие, как и прогрев пород, трансформирует пустотное пространства в зависимости от литотипа нефтематеринских отложений. Показано, что наибольшие эффекты наблюдаются в следующих литотипах: глинисто-алевролитовые породы и аргиллиты.

2.4. Выводы

1. Лабораторное моделирование теплового и СВЧ воздействий на черные аргиллиты баженовской свиты показало, что в результате повышения температуры воздействия в образцах происходят процессы трансформации пустотного пространства (увеличение размера пор, пористости и трещиноватости), учитывая литературный анализ – это может быть связано с термодеструкцией ОВ.

2. Было зафиксировано, что при одинаковой скорости и температуре нагрева, наблюдаемые эффекты трансформации пустотного пространства в образцах, могут в значительной степени отличаться (в одинаковых условиях один образец разлетелся-взорвался, а другой сохранил свою форму и целостность).

3. В результате теплового и СВЧ воздействий на черные аргиллиты баженовской свиты Салымского месторождения с увеличением времени воздействия отмечается увеличение эквивалент-диаметров пор, а также переход поровой структуры пустотного пространства в порово-трещинную.

4. Воспроизведенный эксперимент для шести различных литотипов баженовской свиты Гыданского полуострова показал, что не в каждом литотипе в результате теплового и СВЧ-воздействия наблюдаются эффекты трансформации пустотного пространства. Наиболее выраженные эффекты наблюдались в двух литотипах: 1) глинистая порода темно-серая, с примесью алевроитового материала, с глобулями пирита и 2) аргиллит (кероген-кремнево-глинистая порода).

5. Учитывая идентичные эффекты (наличие или отсутствие трансформации пустотного пространства) в разных литотипах в результате теплового и СВЧ воздействий можно сделать вывод о том, что природные СВЧ-излучения, наравне с повышением пластовой температуры могут оказывать влияние на процессы генерации УВ при формировании месторождений. Также предполагается, что СВЧ-излучение в недалеком будущем может стать новым третичным методом увеличения нефтеотдачи в залежах УВ категории ТРИЗ.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ НЕФТИ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

Достоверные знания о процессах формирования месторождений нефти имеют важнейшую роль для повышения эффективности геологоразведочных работ на нефть. В соответствии с биогенной концепцией, процесс формирования нефтяных месторождений включает два ключевых этапа: генерацию нефти в нефтематеринских породах и последующую миграцию УВ в ловушки [72]. В настоящей главе рассматриваются вопросы, связанные с механизмами генерации нефти, её геохимической эволюцией, а также возможным влиянием геомагнитных полей на данные процессы. Понимание особенностей генерации и последующей геохимической трансформации нефти в нефтематеринских толщах может способствовать разработке новых критериев для поиска нефтяных месторождений.

Следует отметить, что ресурсы трудноизвлекаемых УВ, локализованных в глинисто-битуминозных отложениях (сланцевая нефть), являются весьма значительными. Так, геологические ресурсы сланцевой нефти в формации Green River (в пределах бассейна Piceance Basin) оцениваются приблизительно в 1,5 трлн баррелей [73]. Аналогичные месторождения, включая баженовскую свиту, распространены в различных регионах мира [74]. Основной проблемой разработки сланцевой нефти остаётся её извлечение из продуктивного пласта, что требует техногенного повышения фильтрационно-ёмкостных свойств пород-коллекторов [75].

В данной главе мы рассмотрим влияние геомагнитных полей на геохимические характеристики баженовской свиты, а также попытаемся выделить основные противоречия биогенной [76] и абиогенной [77] теорий происхождения

нефти и попытаемся устранить некоторые из них с позиции нестандартной теории нефтегенерации, которую выдвинул в XX веке И.И. Нестеров [22].

В рамках биогенной теории происхождения нефти считается, что её формирование происходит из органического вещества (ОВ) в процессе катагенетических преобразований [78]. Существенное влияние на протекание данного процесса оказывают такие факторы внешней среды, как пластовая температура и длительность геологического времени [79]. В то же время представители абиогенной концепции полагают, что существующие пластовые температуры являются недостаточными для эффективной трансформации твёрдого керогена в жидкие углеводороды нефти [80]. Сравнительный анализ геологических закономерностей распространения залежей углеводородов в рамках абиогенной и биогенной теорий приведён в таблице 3.

Таблица 3 – Особенности нефтегазообразования (по Ю.И. Пиковскому с дополнением авторов) [18]

Особенности нефтегазонакопления		Следует ли без дополнительных допущений явление из концепции нефтегазообразования	
		Биогенная теория	Абиогенная теория
1	Приуроченность к осадочным бассейнам	Следует	Следует
2	Наличие в горных породах нефтегазоносных районов рассеянной нефти, близкой по составу к нефти в скоплениях	Следует	Следует
3	Вторичность скоплений нефти и газа в природных резервуарах	Следует	Следует
4	Возможность образования крупных скоплений УВ по всему разрезу осадочного бассейна, включая кристаллический фундамент, независимо от литологического состава горных пород, содержания и типа в них ОВ	Не следует	Следует
5	Неравномерность нефтегазонакопления. Высокая плотность гигантских и сверхгигантских месторождений нефти и газа в отдельных, относительно небольших, районах	Не следует	Следует
6	Аномально высокие давления в скоплениях УВ	Не следует	Следует

7	Относительно узкий диапазон геологического времени, близкий к современной эпохе, в котором образовались все крупные месторождения Мира	Не следует	Следует
8	Связь месторождений нефти и газа с новейшими движениями земной коры, продолжение процесса нефтегазо-накопления в настоящее время	Не следует	Следует
9	Приуроченность скоплений нефти и газа к крупным активизированным разломам глубинного заложения	Не следует	Следует
10	Восполняемость эксплуатационных запасов месторождений УВ	Не следует	Следует

Проведённый анализ данных, представленных в таблице 3, позволяет предположить, что её авторы не придерживаются биогенной концепции происхождения нефти, поскольку рассматриваемые геологические особенности не учитывают ряд существенных факторов. К числу таких факторов можно отнести: характерную для нефти и органических тканей вращательную поляризацию [81]; присутствие в нефти порфириновых производных хлорофилла и гемоглобина [82]; наличие ископаемых спор и водорослей, послуживших источником восковых, жирных и маслянистых соединений, участвующих в процессе нефтегенерации.

В рамках исследования нефтяных месторождений баженовской свиты автор придерживается биогенной теории нефтеобразования, однако полагает, что её современное состояние требует дальнейшего развития и уточнения отдельных положений.

В данной главе будут представлены оригинальные эксперименты, посвященные развитию концепции процессов нефтегенерации по И.И. Нестерову [21]. Ключевым посылом данной главы является то, что природные геомагнитные поля (их разновидности были перечислены в главе 1) могут влиять на процессы генерации нефти в нефтематеринских отложениях, а также влиять на геохимическую эволюцию уже сформированных залежей нефти. Достоверное понимание процессов и факторов внешней среды, которые влияют на нефтегенерацию и геохимическую эволюцию нефти, является важным

фундаментальным знанием, как с точки зрения поисковых критериев, так и с позиции разработки новых методов увеличения нефтеотдачи.

Следует отметить важную особенность проведения экспериментов, посвященных изучению процессов нефтегенерации. Так как провести эксперимент длительностью десятки миллионов лет невозможно, то при бассейновом моделировании, в частности, химико-кинетическом моделировании нефтегенерации на основе метода Rock-Eval или HAWK, принято считать, что высокие температуры прогрева образцов нефтематеринских пород могут компенсировать длительность геологического времени и позволят рассчитать энергии активации для деструкции ОВ. Этот подход разделяют не все геологи-нефтяники. Например, сторонники абиогенной теории утверждают, что пластовых температур недостаточно для крекинга ОВ и формирования залежей нефти.

Следует отметить, что современные пластовые температуры бажендовской свиты не превышают $\approx 150^\circ\text{C}$, а температуры воздействия на образцы при исследованиях методом пиролиз, при которых происходит крекинг керогена, составляют порядка $300\text{--}650^\circ\text{C}$. На мой субъективный взгляд, это допускает четыре варианта геологической истории отложений: 1. Условно за десятки миллионов лет при пластовых температурах, не превышающих $\approx 150^\circ\text{C}$, произошел крекинг ОВ, т.е. разрыв связей углерод-углерод с энергиями активации эквивалентными 300°C ; 2. В какие-то дискретные промежутки геологического времени в бажендовской свите возникали факторы внешней среды, которые оказали каталитическое влияние на реакции крекинга органического вещества за счёт снижения энергии активации разрыва углерод-углеродных связей при температурах, не превышающих $\approx 150^\circ\text{C}$. В результате этого эффективные значения энергии активации разрыва С-С связей в керогене могут становиться сопоставимыми с условиями, характерными для температур порядка 300°C . В качестве одного из возможных природных факторов, способных вызывать подобный эффект, рассматриваются геомагнитные поля.; 3. В процессе нефтегенерации в пластовых условиях протекают экзотермические реакции, которые разогревают пласт до

300°C, например, гидрирование; 4. В какие-то дискретные промежутки геологического времени в баженовской свите возникали факторы внешней среды, которые разогревали пласт до 300°C, например, гидротермы.

В этой главе будут представлены эксперименты, которые направлены на лабораторное моделирование влияния геомагнитных полей на геохимические характеристики баженовской свиты. В связи с тем, что проведённый анализ научной литературы выявил фактическое отсутствие исследований, посвящённых изучению влияния геомагнитных полей на процессы генерации и последующей геохимической эволюции нефти (за исключением работ И.И. Нестерова), а также недостаток в большинстве случаев достоверных данных о характеристиках дискретных природных геомагнитных полей в осадочном чехле (включая электрические, магнитные и электромагнитные компоненты, рассмотренные в главе 1). Мною было разработано несколько экспериментов с подробным изучением геохимических характеристик экспериментальных образцов баженовской свиты. Характеристики магнитных и электромагнитных полей были выбраны исходя из лабораторных возможностей, которыми я располагал. Кроме этого, следует учесть, что эксперимент длительностью в миллионы лет провести невозможно, поэтому относительно высокие значения напряженности магнитных и электромагнитных полей, которые использовались в эксперименте, можно считать допустимыми и эквивалентными природным геомагнитным полям, так как воздействие на образцы баженовской свиты было краткосрочным и не превышало 60 минут.

Первый эксперимент был проведен в 2018 году совместно с И.И. Нестеровым и другими членами нашей команды [29] – было осуществлено воздействие электромагнитным полем частотой 50 Гц и напряженностью $\approx 0,8$ Тл, с последующим изучением экспериментальных образцов методом газовой хроматографии, изотопной масс-спектрометрии, ЭПР-спектрометрии и статистической обработкой результатов эксперимента [83, 84]. Далее в 2020 году был осуществлен эксперимент [85] по прогреву черных аргиллитов баженовской

свиты в постоянном магнитном поле и без магнитного поля при одинаковых температурах с последующей оценкой в экспериментальных образцах $S_{орг}$, битумоидного коэффициента, исследованием битумоида методом газовой хроматографии и статистической обработкой результатов эксперимента [86]. Подробное описание и результаты этих двух экспериментов будут представлены в данной главе.

3.1. Исследование влияния электромагнитного поля частотой 50 Гц на геохимические характеристики нефти баженовской свиты

Начиная с середины XX века, исследователями подчёркивается значимость геохимической эволюции нефти для решения прикладных задач геологоразведки, а также для уточнения базовых представлений о механизмах формирования нефтяных залежей [87, 88, 90]. В данном направлении был выполнен ряд комплексных исследований, посвящённых вопросам геохимической трансформации нефти [90–92]. К настоящему времени накоплен значительный объём данных, характеризующих процессы преобразования нефти в течение геологического времени.

В работе [93] представлен обширный обзор, согласно которому основными факторами внешней среды, определяющими геохимическую эволюцию нефтяных залежей, выступают температурные условия (термические преобразования), повышенные концентрации растворённых газов (деасфальтизация), миграционные процессы (физическое фракционирование отдельных компонентов нефти), а также бактериальное воздействие (биodeградация) и ряд других факторов. Следует отметить, что современные научные представления о процессах, влияющих на геохимическую эволюцию нефти, в целом претерпели незначительные изменения. Значительное количество исследований ориентировано на решение прикладных задач, устанавливая корреляционные зависимости между геохимическими

характеристиками нефти и указанными выше, относительно хорошо изученными, геологическими процессами.

При этом влияние геомагнитных полей на процессы геохимической эволюции нефтяных месторождений в настоящее время остаётся практически неизученным, что обусловило необходимость планирования и проведения соответствующих экспериментальных исследований.

В качестве экспериментальных образцов выступила нефть, которая была отобрана в скважине № 308 Салымской площади из баженовской свиты с интервала глубин 2873-2940 м.

Эксперимент заключался в электромагнитной обработке экспериментальных образцов нефти электромагнитным полем (частота 50 Гц) и последующим изучением в динамике изменения их свойств, таких как: компонентный состав (распределение нормальных алканов и их производных геохимических характеристик), изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$), концентрация парамагнитных центров и их характеристики. Схема экспериментальной установки – генератора электромагнитного поля представлена на рисунке 26.

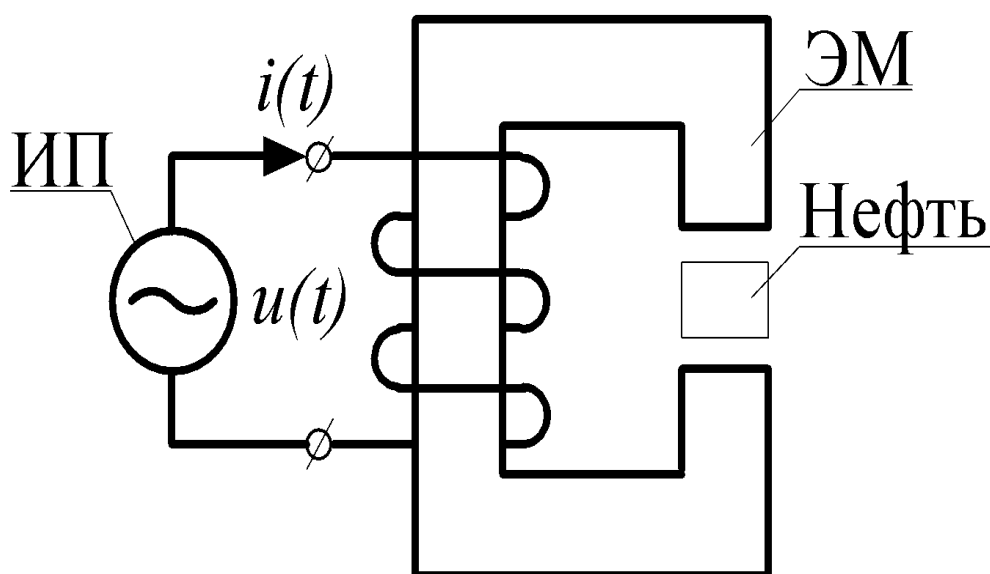


Рисунок 26 – Схема проведения эксперимента. Условные обозначения: ИП – источник переменного тока; ЭМ – генератор электромагнитных полей; $u(t)$, $i(t)$ – значение векторов напряжения и тока

Работа генератора электромагнитных полей описывается системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} u(t) &= U_m \sin(\omega t) \\ i(t) &= I_m \sin(\omega t) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где U_m , – амплитудное значение вектора напряжения, I_m – амплитудное значение вектора тока, t – время, сек., ω – угловая частота, $\omega=314$ рад/с.

Магнитная индукция в воздушном зазоре электромагнита (B , Тл) определяется по эмпирическому выражению:

$$B = K_P \cdot \frac{I \cdot w \cdot \mu_0 \mu}{\mu_{cm} \cdot \Delta + 1} = \frac{2,15 \cdot 7,5 \cdot 490 \cdot 1,27 \cdot 10^{-6} \cdot 4000}{4000 \cdot 1,2 + 1} = 0,81 \quad (4)$$

где K_P – коэффициент, учитывающий насыщение магнитопровода, $K_P=2,15$; I – действующее значение тока; w – количество витков в катушке электромагнита ($w=490$ витков), $I=7,5$ А; Δ – длина воздушного зазора; $\Delta=0,012$ м; μ^o , μ^{cm} – магнитная постоянная и относительная магнитная проницаемость стали соответственно.

План эксперимента заключался в следующем:

1. Образцы представлены шприцами в количестве 6 штук, в которые набрана нефть в объеме 2 мл. Далее они помещаются в электромагнитное поле, как показано на рисунке 26;

2. Далее на экспериментальные образцы происходит воздействие электромагнитным полем с интервалом в 10 минут, после чего образец удаляется из области воздействия электромагнитного поля. Время воздействия составило 10-20-30-40-50-60 минут соответственно для каждого образца.

Эксперимент проводился при нормальной комнатной 20°C . Экспериментальной площадкой выступила база кафедры электроэнергетики Тюменского индустриального университета с участием к.т.н. Копырина В.А.

После того, как эксперимент по электромагнитной обработке бажендовской нефти был завершен, образцы нефти исследовались следующими методами:

- газовая хроматография – позволила количественно определить содержание нормальных алканов в экспериментальных образцах;
- изотопная масс-спектрометрия – позволила оценить изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ как в нефти в целом, так и отдельно в некоторой части нормальных алканов;
- ЭПР-спектрометрия – позволила получить информацию о концентрации ПМЦ и исследовать спектроскопические и релаксационные характеристики ПМЦ нефти.

В работах российских исследователей Конторовича [94], Потурая [95] и Галимова [96] приводятся данные о значительном разнообразии корреляционных параметров, полученных с применением методов газовой хроматографии и изотопной масс-спектрометрии. В рамках настоящего исследования для оценки возможного влияния геомагнитных полей на процессы геохимической эволюции нефти были использованы следующие диагностические показатели: индекс предпочтительности углеродных цепей (CPI), соотношение пристан/фитан, а также отношение суммы чётных n-алканов к сумме нечётных n-алканов. (от nC-10 до nC-38), фитан/nC-18, пристан/nC-17, $\delta^{13}\text{C}$, а также отношения соседних нормальных алканов.

3.1.1. Методика и результаты исследования экспериментальных образцов нефти методом газовой хроматографии

Изучение компонентного состава проб нефти проводилось методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000» (Хроматек) при следующих условиях: колонка – 30 м. капиллярная; фаза – полиметилсилоксан 100 %. Температурный режим колонки – программируемый линейный нагрев с 30 до 300°C. Температурный режим испарителя – изотерма 310°C. Интерпретация данных хроматографии производилась в программном комплексе «Хроматек Аналитик». Исходные хроматограммы представлены на рисунках 27-33.

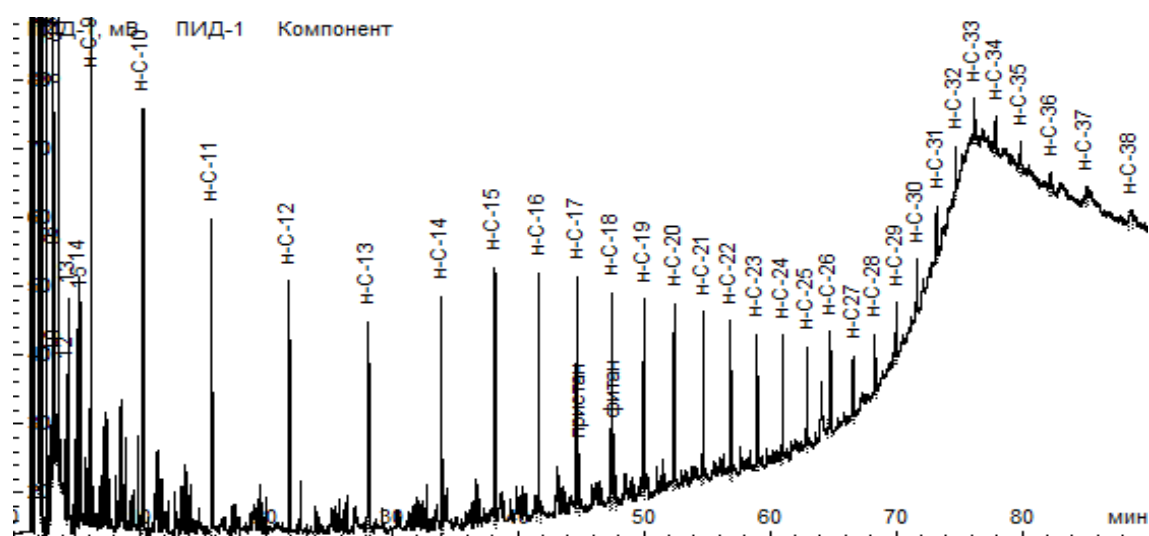


Рисунок 27 – Хроматограмма баженовской нефти без обработки электромагнитным полем

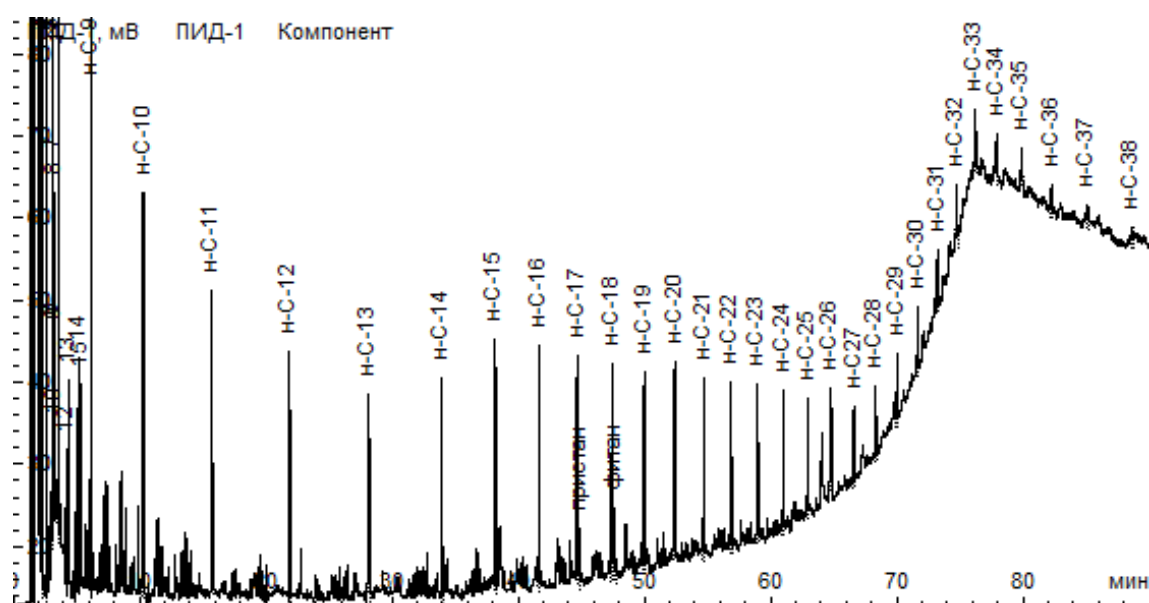


Рисунок 28 – Хроматограмма баженовской нефти после 10-минутной обработки электромагнитным полем

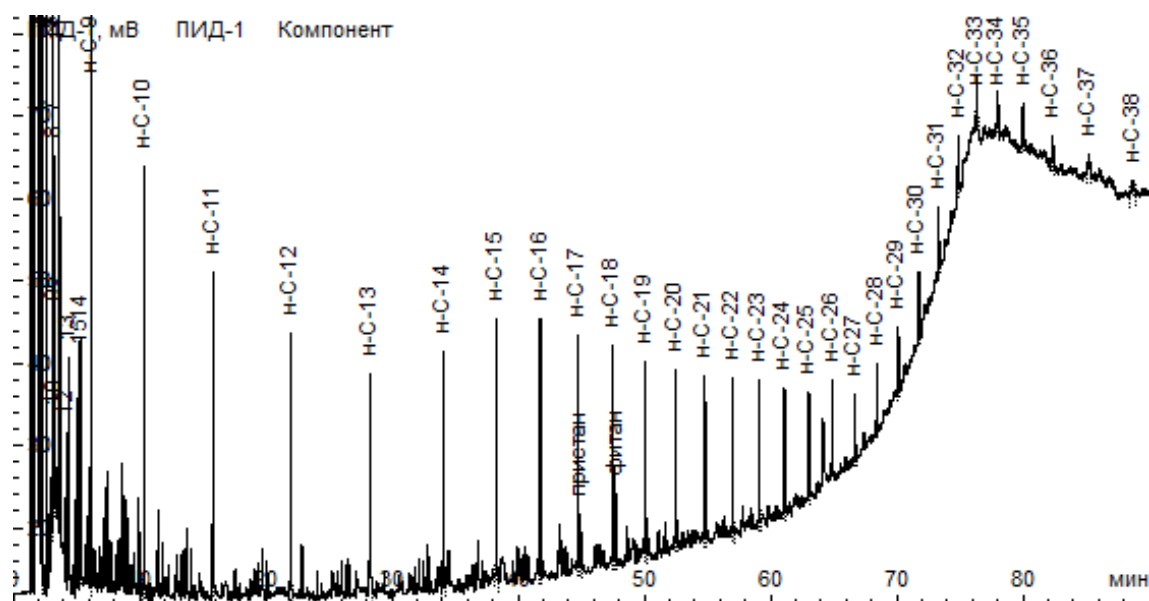


Рисунок 29 – Хроматограмма баженовской нефти после 20-минутной обработки электромагнитным полем

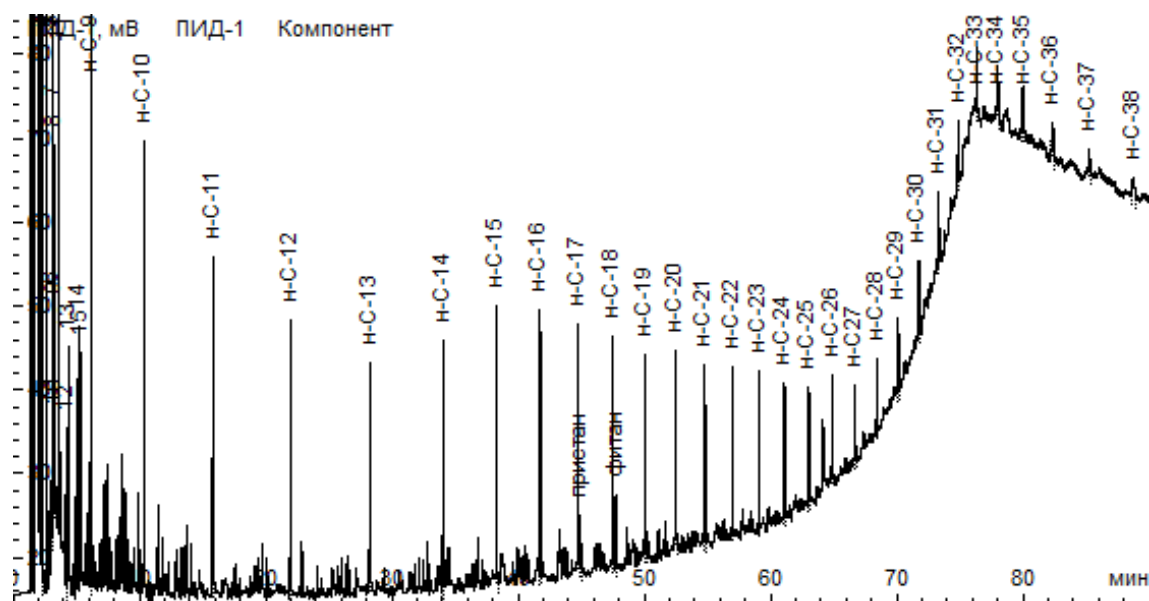


Рисунок 30 – Хроматограмма баженовской нефти после 30-минутной обработки электромагнитным полем

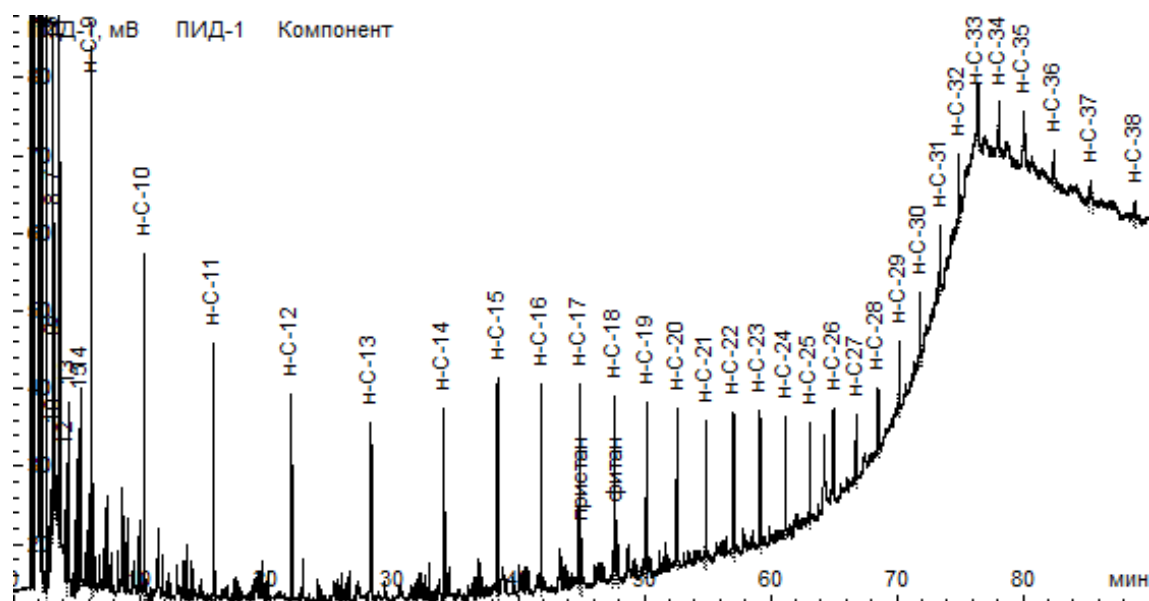


Рисунок 31 – Хроматограмма баженовской нефти после 40-минутной обработки электромагнитным полем

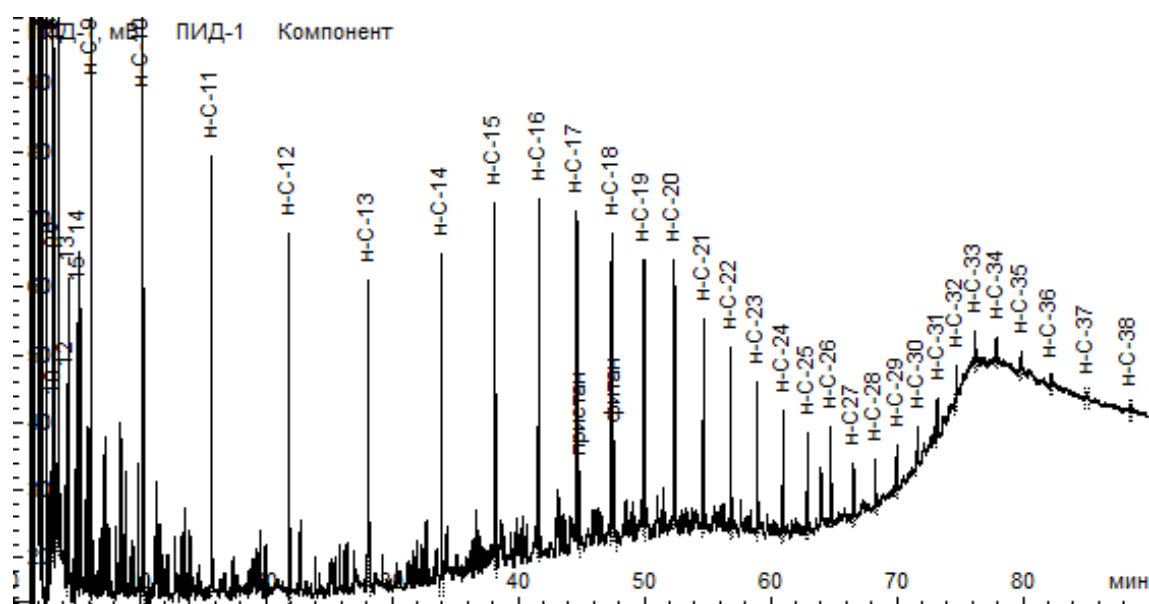


Рисунок 32 – Хроматограмма баженовской нефти после 50-минутной обработки электромагнитным полем

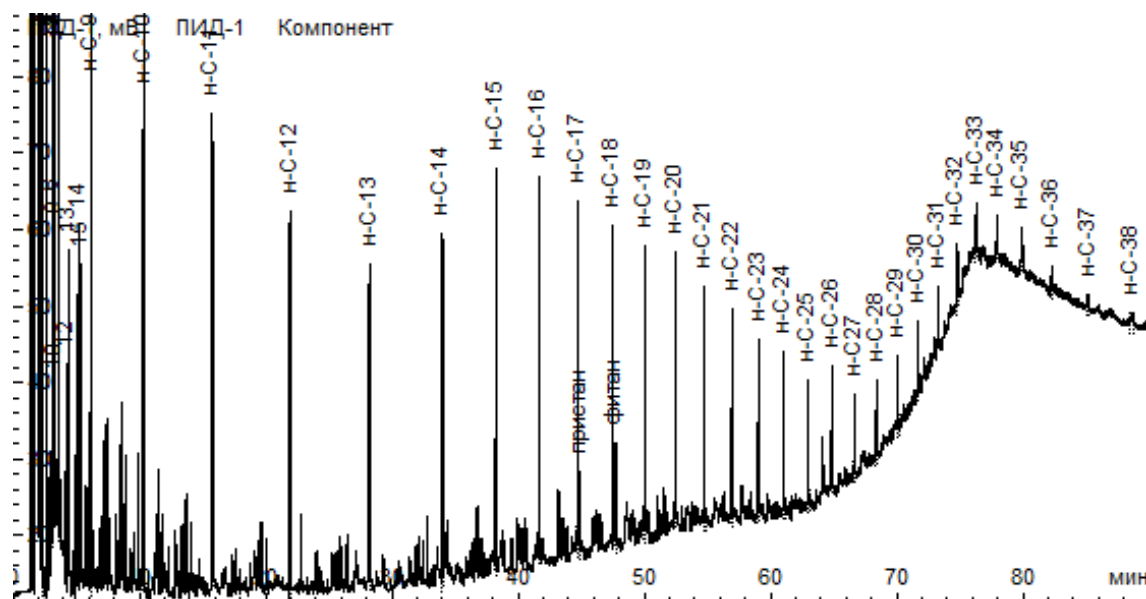


Рисунок 33 – Хроматограмма бажендовской нефти после 60-минутной обработки электромагнитным полем

Визуальный анализ хроматограмм, представленных на рисунках 27-33, показал, что в результате электромагнитного воздействия на нефть бажендовской свиты между 40 и 50 минутами (см. рисунки 31-32), хроматограмма меняет свою форму. В частности, происходит уменьшение нафтенового горба, что свидетельствует о преобразовании сложных нафтеновых УВ в более легкие и простые соединения с меньшей молекулярной массой, в том числе в нормальные алканы (рисунок 34, рисунок 35).

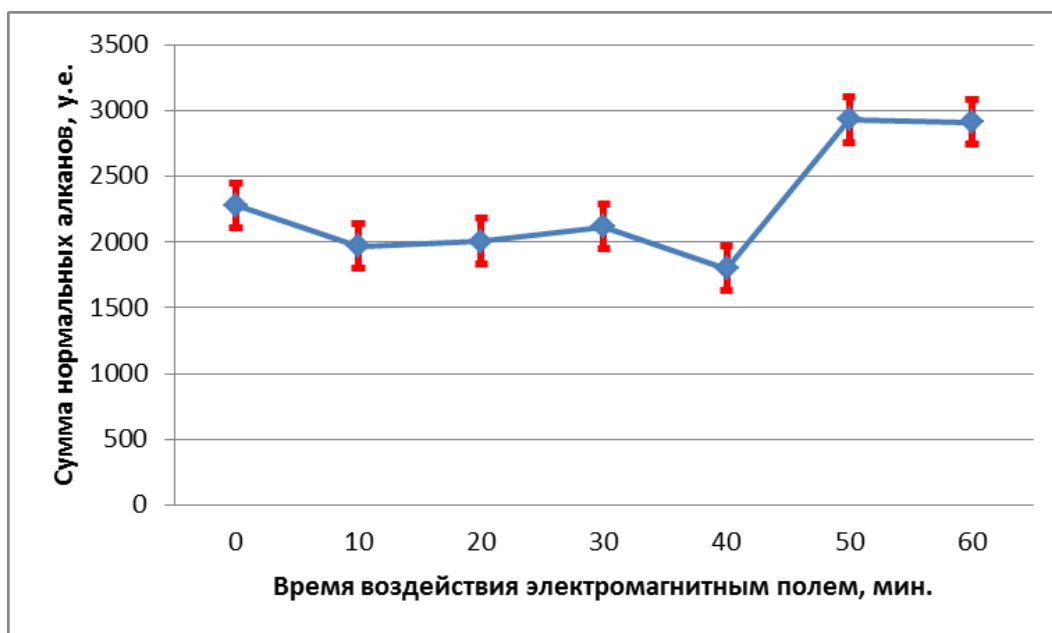


Рисунок 34 – График изменения суммы нормальных алканов в зависимости от времени воздействия (красным цветом отмечена стандартная ошибка)

На рисунке 34 отчетливо наблюдается статистически значимый рост суммы нормальных алканов, значительные изменения происходят после 40-минутного воздействия на нефть баженовской свиты электромагнитным полем. Для статистической оценки вероятности отличия контрольного образца нефти (без ЭМ-воздействия) и образцов, подвергшихся ЭМ-воздействию, по абсолютным характеристикам нормальных алканов был использован тест Стьюдента (рисунок 35). Подробное описание использования теста Стьюдента при статистической обработке экспериментальных образцов по данным хроматографии представлено в работе [86].

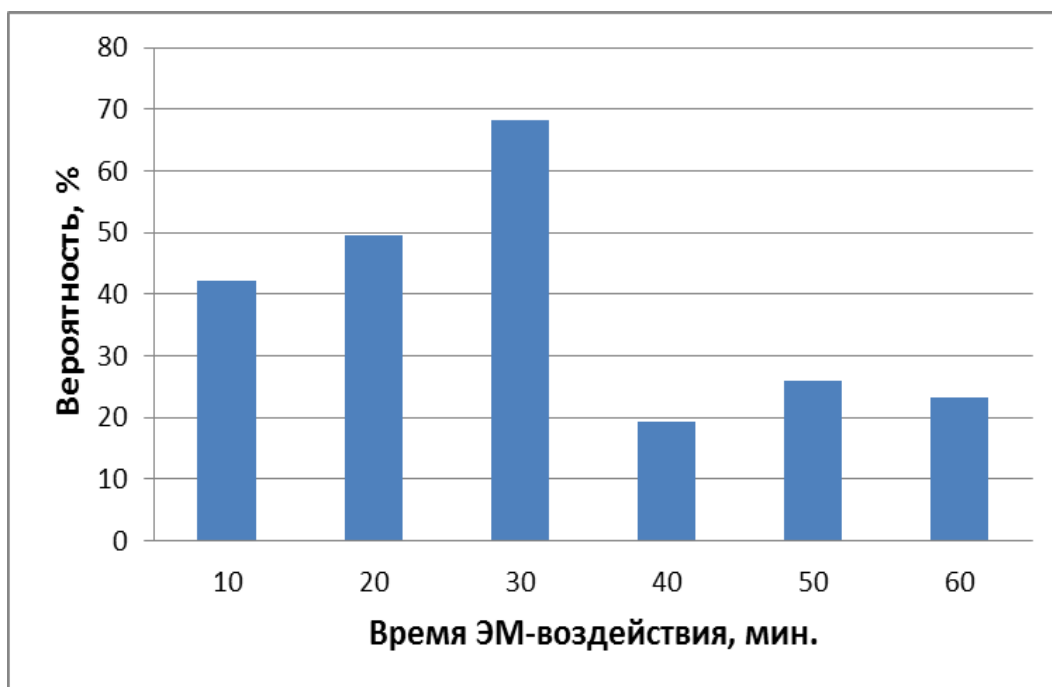


Рисунок 35 – Результаты теста Стьюдента – оценка вероятности совпадения абсолютных значений нормальных алканов (от н-С10 до н-С38) контрольного образца нефти (без ЭМ-воздействия) и образцов, подвергшихся ЭМ-воздействию

Результаты статистического анализа свидетельствуют в пользу того, что наибольшие отличия в образцах наблюдаются с 40 по 60 минуту воздействия. Обычно в научной практике исследований статистически значимыми считаются отличия, не превышающие 10% вероятности совпадений характеристик или, другими словами, вероятность отличий составляет 90%. Интерпретируя результаты данного эксперимента, стоит отметить, что электромагнитное поле влияет на изменение компонентного состава нормальных алканов нефти с вероятностью 75-80%. Наибольшие отличия наблюдаются на 40 минуте воздействия и сохраняются при дальнейшем воздействии. Для установления закономерности изменений в компонентном составе нефти на рисунке 36 представлены концентрации нормальных алканов для контрольного образца и образцов после 40 и 50 минут воздействия.

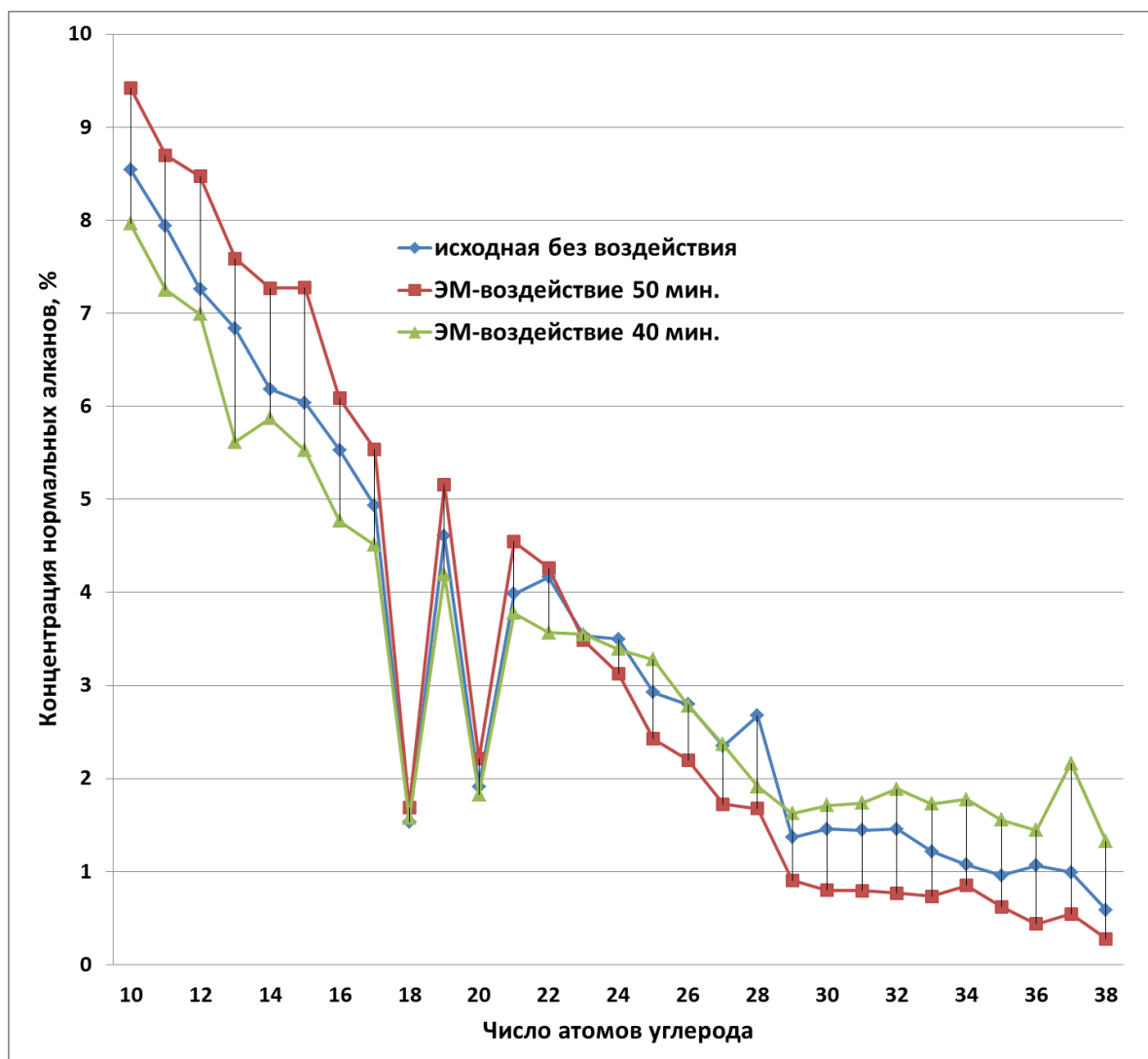


Рисунок 36 – Сравнение концентрации нормальных алканов исходной нефти без воздействия и образцов нефти после 40 и 50 минут воздействия

На рисунке 36 видно, что в результате 40-минутной обработки возникают повышенные значения тяжелых фракций от н-С-29 до н-С-38. Предположительно, эта первая стадия трансформации тяжелых фракций нефти и асфальтенов, в которой образуются смолы, а после 50-минутной обработки электромагнитным полем нефти баженовской свиты наблюдаются качественные изменения в компонентном составе, в частности, концентрация тяжелых нормальных алканов, начиная от н-С-23 до н-С-38, уменьшается, а от н-С-10 до н-С-22 – увеличивается. Условия, созданные в промежутке между 40 и 50 минутами воздействия электромагнитным полем, обеспечивают разрушение тяжелых УВ и соответствуют интенсивному преобразованию сложной нефтяной фракции (нафтеновому горбу,

очевидно, неразрешенных сложных смесей на хроматограмме исходной нефти (см. рисунки 27-31), в дополнение к смолам и асфальтенам. На этом основании можно утверждать, что значительная часть УВ претерпела деструкции с образованием изо-алканов более низкой молекулярной массы и нормальных алканов. О последнем свидетельствует также значительное увеличение пиков легких фракций для образца, на который было оказано 50-минутное воздействие электромагнитным полем на рисунке 36.

Для того, чтобы выявить, на какие именно геохимические характеристики в большей степени влияет электромагнитное поле, по данным газовой хроматографии были произведены расчеты среднего значения модуля разности геохимических характеристик нефти между необработанной и средними значениями, обработанных электромагнитным полем, образцов нефти (рисунок 37).

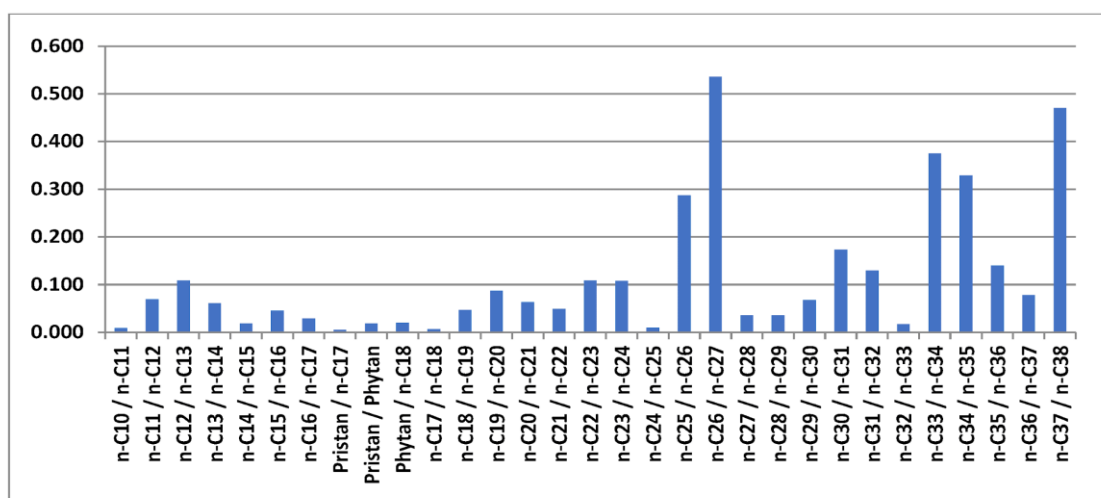


Рисунок 37 – Среднее значение модуля разности геохимических характеристик между необработанной нефтью и средним значением в образцах, обработанных электромагнитным полем [85]

Из рисунка 37 видно, что наибольшему изменению подвержены такие геохимические характеристики как: n-C25/n-C26; n-C26/n-C27; n-C30/n-C31; n-C31/n-C32; n-C33/n-C34; n-C34/n-C35; n-C35/n-C36; n-C37/n-C38.

3.1.2. Методика и результаты исследования экспериментальных образцов методом изотопной масс-спектрометрии с определением изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$

Анализ стабильных изотопов углерода нормальных алканов нефти проводился на комплексе оборудования Delta V Advantage (производитель Thermo Fisher Scientific) согласно требованиям к изотопному анализу:

- чувствительность (для 44 CO_2 при двойной системе напуска), молекул/ион – 900;
- разрешающая способность, $M/\Delta M$ (10% от макс. интенс. пика m/z 44), не менее 95;
- стандартное отклонение не более 0,1.

В качестве прибора пробоподготовки использовался газовый хроматограф Trace GC Ultra с пиролитическим блоком GC IsoLink. Режим анализа хроматографа Trace GC Ultra: Время анализа [25.5 мин], Термостат колонок: Температура, °C [80°C, 2 мин, 8°C/мин, 260°C, 1 мин]. Во избежание попадания в разделительную колонку необратимо сорбирующихся асфальтенов, проба нефти разбавлялась 2 мл гексана. Полученный диасфальтезат подвергался анализу. Компоненты диасфальтезата сжигались в окислительно-восстановительном реакторе пиролитического блока GC IsoLink при температуре 1000°C. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$) замерялся для углерода метана, полученного в результате сжигания углекислого газа. Точность измерений контролировалась по международному стандарту NBS-22. Изотопные значения указаны в % относительно стандарта VPDB (Vienna PeeDee Belemnite). Для контроля качества эксперимента каждый образец анализировался дважды. Точность определения $\delta^{13}\text{C}$ составляла $\pm 0.2\%$. Анализ выполнялся старшим преподавателем кафедры геологии месторождений нефти и газа Кобылинским Д.А., который имеет научно-производственный опыт определения изотопного состава [97, 98, 99].

При пробоподготовке образцов к анализу экспериментальный образец нефти, соответствующий 30-минутной обработке электромагнитным полем, был израсходован. Дальнейшие исследования были проведены с оставшимися образцами. Изотопный состав углерода определялся от н-С10 до н-С22, включая пристан и фитан, в таблице 4 представлены результаты анализа.

Таблица 4 – Определение изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) в экспериментальных образцах нефти

Время воздействия ЭМ-полем	0 мин.	10 мин.	20 мин.	40 мин.	50 мин.	60 мин.
Компонент						
н-С-10	-32,4	-31,0	-32,3	-32,7	-32,0	-31,8
н-С-11	-31,9	-31,5	-32,1	-31,7	-32,2	-32,4
н-С-12	-32,0	-31,7	-32,6	-31,5	-32,4	-32,7
н-С-13	-31,6	-34,9	-43,5	-35,6	-31,8	-36,2
н-С-14	-31,5	-31,4	-32,5	-30,6	-31,4	-37,5
н-С-15	-32,9	-31,4	-44,4	-32,1	-43,4	-32,8
н-С-16	-31,4	-31,2	-32,7	-31,1	-31,4	-32,8
н-С-17	-32,2	-31,7	-32,4	-30,5	-30,6	-33,8
Пристан	-32,1	-33,7	-32,0	-31,1	-27,9	-34,5
н-С-18	-30,7	-30,9	-32,6	-30,6	-31,5	-33,7
Фитан	-31,2	-31,8	-33,6	-30,4	-31,9	-34,2
н-С-19	-31,5	-30,6	-32,3	-31,0	-30,4	-32,7
н-С-20	-30,7	-33,4	-30,9	-30,6	-28,0	-31,5
н-С-21	-29,7	-31,9	-32,7	-31,0	-31,1	-33,0
н-С-22	-30,6	-31,2	-30,8	-28,1	-30,4	-36,3
Нефть в целом	-31,5	-31,9	-33,8	-31,2	-31,8	-33,7

Далее полученные результаты были обработаны по t -критерию Стьюдента, что было необходимо для фиксации статистически значимых отличий в изотопном составе компонентов исследуемых образцов. Это особенно важно в аспекте того, что в геохимии понятия изотопное фракционирование и свойства изотопов с магнитным эффектом, о которых много писал в своих работах А.Л. Бучаченко [31] и И.И. Нестеров [29], совершенно не изучены. На рисунке 38 представлены результаты определения вероятности совпадения значений $\delta^{13}\text{C}$ контрольного

образца без обработки магнитным полем и экспериментальных образцов, подвергшихся электромагнитному воздействию (на основе данных таблицы 4).

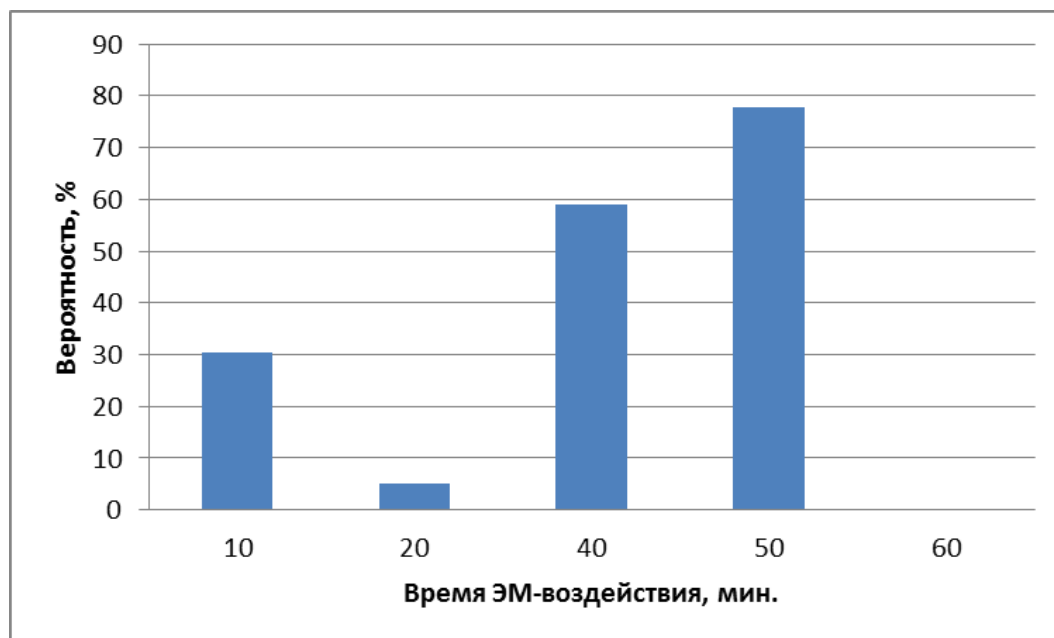


Рисунок 38 – Результаты t-теста Стьюдента для оценки значений $\delta^{13}\text{C}$

Анализ рисунка 38 свидетельствует о том, что в результате электромагнитного воздействия на нефть баженовской свиты происходит фракционирование изотопа с магнитным эффектом ^{13}C . Об этом свидетельствует скачкообразная форма вероятностей совпадения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от времени воздействия. Например, после 10 минут воздействия электромагнитным полем изотопный состав исходного и экспериментального образца совпадают с вероятностью 30%, далее после 20 минут воздействия вероятность совпадений составляет около 5%, после 40 и 50 минут воздействия изотопный состав становится практически идентичен исходному (без воздействия), но через 10 минут в экспериментальном образце «60 мин.», вероятность совпадения не превышает 1% и является статистически значимым отличием. Результаты этого исследования были опубликованы в 2022 году [84] (рисунок 39).

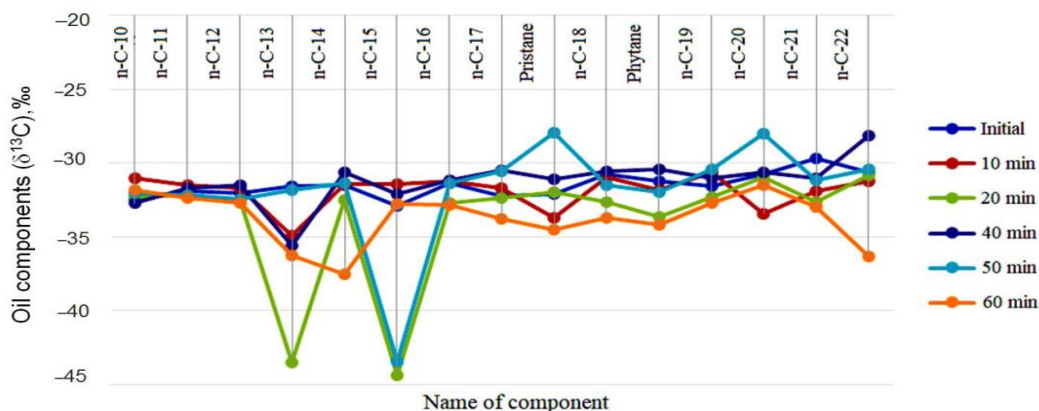


Рисунок 39 – Изменение изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ в компонентах образцов в результате электромагнитного воздействия [85]

Анализ данных, представленных на рисунке 39, свидетельствует о том, что изменения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ по отдельным компонентам могут быть условно разделены на три группы. К первой группе относятся соединения, для которых величина изотопных вариаций не превышает 3‰ (n-C₁₀, n-C₁₁, n-C₁₂, n-C₁₆, n-C₁₉). Во второй группе наблюдаются изменения в диапазоне от 3‰ до 6‰ (n-C₁₇, n-C₁₈, фитан, n-C₂₀, n-C₂₁). Для третьей группы характерна вариация значений $\delta^{13}\text{C}$ в пределах от 6‰ до 13‰ (n-C₁₃, n-C₁₄, n-C₁₅, пристан, n-C₂₂). Полученные результаты указывают на необходимость применения более совершенных подходов к интерпретации данных изотопной масс-спектрометрии в совокупности с геохимическими корреляционными зависимостями. На рисунке 40 представлена динамика изменения суммарного изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от времени воздействия.

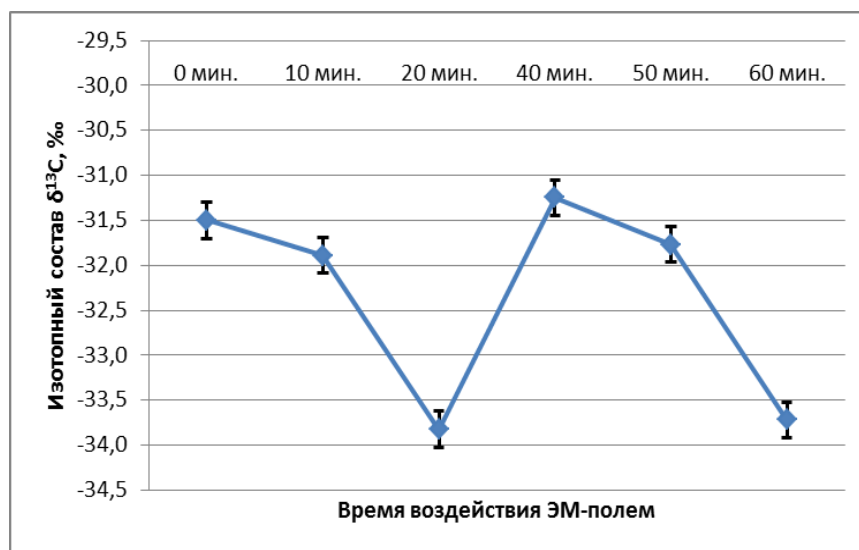


Рисунок 40 – Динамика изменения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ в экспериментальных образцах

Наблюдаемая во времени динамика изменения общего изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ в нефти указывает на возможное влияние электромагнитных полей на её изотопные характеристики. Разброс между максимальными и минимальными значениями $\delta^{13}\text{C}$ достигает 2,6‰. Полученные результаты позволяют предположить, что даже сравнительно кратковременное (порядка 60 минут) воздействие окружающего магнитного поля способно вызывать заметные изменения изотопного состава нефти. Данное значение представляется существенным, поскольку в рамках классического геохимического подхода изотопные различия $\delta^{13}\text{C}$, превышающие 2‰, рассматриваются как достаточные для дифференциации различных типов нефти, что подтверждено рядом исследований [93, 100]. Таким образом, учёт изменений изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ нефти при воздействии естественного геомагнитного поля на пласт может иметь важное значение для уточнения геохимических критериев при решении прикладных задач. Это относится как к интегральным, так и к компонентным характеристикам изотопного состава нефти. Механизмы изотопного фракционирования стабильных изотопов, обусловленные магнитными эффектами (включая $\delta^{13}\text{C}$), используются геохимиками-нефтяниками при разработке эмпирически обоснованных подходов к изучению геохимической эволюции нефти,

что, в свою очередь, может потребовать пересмотра существующих интерпретаций геологических и геохимических данных.

3.1.3. Методика и результаты исследования образцов методом ЭПР-спектрометрии

Нефтяные дисперсные системы (НДС) характеризуются сочетанием свойств как истинных растворов, так и коллоидных систем. В объеме таких систем распределены смолы, способные кристаллизоваться, асфальтены, склонные к самоассоциации, и другие высокомолекулярные компоненты и твердые частицы [101]. Изучение комплексного поведения такой сложноорганизованной многокомпонентной системы является актуальной и трудноразрешимой задачей. Тем не менее, относительно простые эксперименты с отдельными компонентами НДС могут быть полезны в понимании закономерностей их структурных превращений [102, 103].

НДС могут содержать до 10^{20} парамагнитных центров на 1 грамм вещества [104, 105]. Большинство ПМЦ сконцентрировано в высокомолекулярных компонентах НДС, таких как асфальтены, смолы и полициклические ароматические УВ. Массовое содержание таких высокомолекулярных компонентов может достигать 45% для нефтей и 75% для битумов [104, 105] Это означает, что в асфальто-смолистых веществах (АСВ) со среднечисловой молекулярной массой 1000 а.е.м. на каждую молекулу может приходиться до одного неспаренного электрона. Очевидно, такая высокая концентрация ПМЦ способна влиять как на парамагнитные, так и на электрофизические свойства вещества [106]. Исследование динамики ПМЦ может предоставить дополнительные сведения о структуре и свойствах НДС, их изменениях при внешних воздействиях.

Существование ПМЦ в НДС обуславливается наличием d-металлов (в основном V, Ni, Fe, Mn) и стабильных свободных радикалов (СР). Присутствие гетероатомов (S, N, O) существенно расширяет номенклатуру ПМЦ, усложняя их однозначную идентификацию. Как правило, СР сконцентрированы в асфальтенах благодаря наличию делокализованных π -электронов ароматических колец и углеродных радикалов боковых алкановых цепочек. Точное положение и структура СР в НДС до сих пор являются предметом научных дискуссий.

Парамагнитные свойства свободных радикалов (СР) обусловлены наличием неспаренного электрона, локализованного на разорванной связи в боковых заместителях ароматических углеродных структур. Отрыв боковых групп вследствие термических процессов приводит к образованию новых С–С связей и росту конденсированных кольцевых систем. Часто, особенно в тяжелой (высоковязкой) нефти и битумах, детектируется наличие ванадия (до десятых долей процента или до 900 грамм на тонну) [107, 108, 109]. Считается установленным [107], что ванадий присутствует в НДС в основном в виде ванадил-порфириновых комплексов (ВПК) и сконцентрирован по большей части в асфальтенах. Разделяют «свободные» ВПК (имеющие небольшие размеры и простейшую структуру), которые достаточно легко удаляются из асфальтенов, и «сильносвязанные» ванадилпорфирины, которые связаны с молекулами асфальтенов либо ковалентно, либо посредством множественных межмолекулярных взаимодействий [108].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) давно известен как один из наиболее информативных методов, позволяющих детектировать и идентифицировать ПМЦ, измерить их концентрацию, установить структуру парамагнитных комплексов. Анализ спектров электронного парамагнитного резонанса углеводородных систем, включая тяжёлые нефти и битумы, свидетельствует о том, что основными носителями парамагнитных свойств в данных системах выступают асфальтены и, в меньшей степени, смолистые

компоненты. При этом на практике не удаётся выделить асфальтены, полностью лишённые молекул, содержащих неспаренные электроны.

Удивительно, но возможности современных спектрометров достаточно мало используются в исследованиях нефти, ее компонент и производных. Подавляющее большинство таких исследований ограничивается стационарными ЭПР измерениями в X-диапазоне на микроволновой частоте около 9 ГГц [107, 110, 111, 112, 113, 114], которые были впервые проведены в 1950-1970 гг. [115, 116, 117].

Интерес к изучению асфальтенов в последние годы особенно вырос с помощью метода ЭПР-спектроскопии (высокочастотной и импульсной). Высокая стоимость таких приборов и их обслуживания, отсутствие подготовленных специалистов и отработанных методик применения высокочастотных и импульсных методов ЭПР ограничивают их применение для изучения НДС.

Электронный парамагнитный резонанс – это эффект резонансного поглощения электромагнитной энергии неспаренными электронами, помещенными в постоянное магнитное поле. Условием резонанса является равенство частоты электромагнитного поля и частоты прецессии магнитного момента электрона. Впервые явление ЭПР наблюдал в 1944 г. в стенах Казанского государственного университета Евгений Константинович Завойский [118].

На сегодняшний день наибольшее распространение получили спектрометры ЭПР X-диапазона (рабочая микроволновая частота, частота СВЧ, $\nu_{\text{СВЧ}} = (9-10)$ ГГц), однако в последнее время появляется все больше и больше приборов, работающих в других диапазонах. Эксперименты, описанные в данном исследовании, были получены на ЭПР спектрометрах Bruker ElexSys 680 (W-диапазон, $\nu_{\text{СВЧ}} = 94$ ГГц), Bruker ESP-300 (X-диапазон). Базой для проведения исследований выступил институт физики Казанского Федерального Университета, исследования были проведены под руководством д.ф.-м.н. Гафурова Марата Ревгеровича. Результаты исследований приведены ниже.

В спектрах стационарного ЭПР в X-диапазоне в пределах чувствительности оборудования при температурах около комнатных не зарегистрировано других

сигналов ЭПР, кроме сигнала от «свободного» радикала (рисунок 41). Сигнал характеризуется значением g-фактора равным 2.0023(2), который очень близок к g-фактору свободного электрона, и шириной линии от пика до пика $\Delta B_{pp} = 4.7(1)$ Гс ($10 \text{ Гс} = 1 \text{ мТл}$). Концентрация ПМЦ была оценена как $8(2) \cdot 10^{18}$ спинов/г из сравнения с аналогичными результатами на той же аппаратуре в тех же условиях регистрации для Ашальчинской нефти, данные для которой были опубликованы ранее [119].

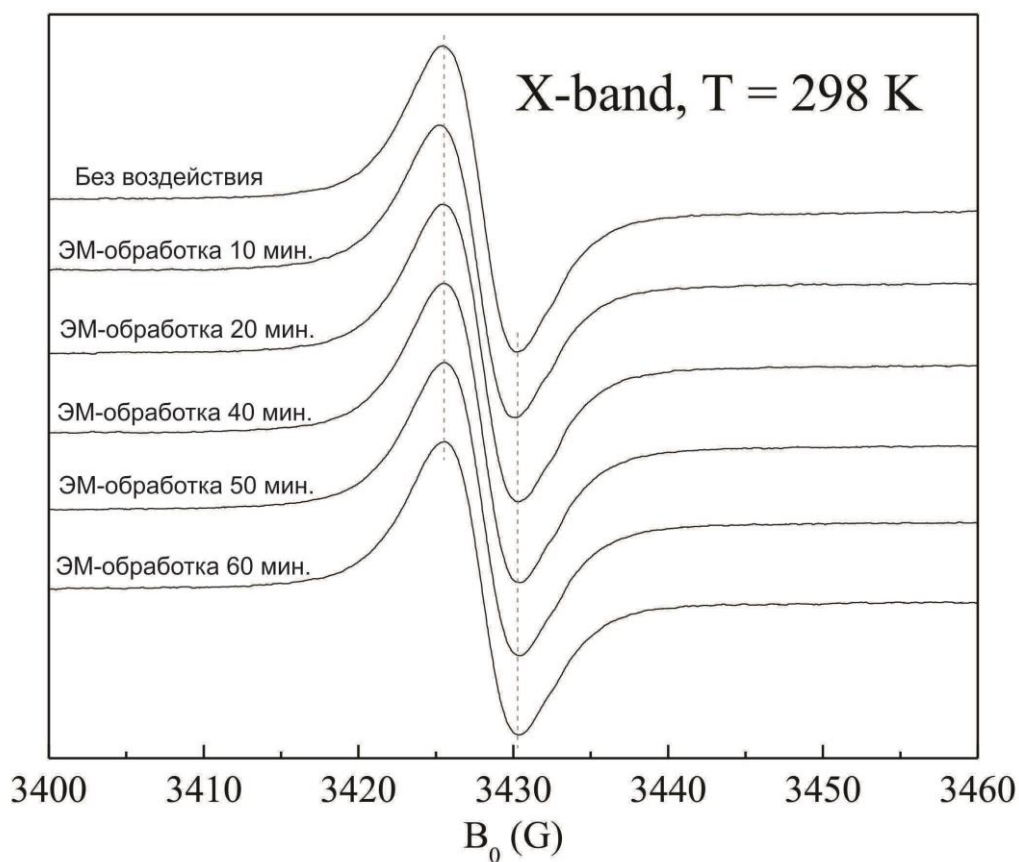


Рисунок 41 – Спектры ЭПР исследованных образцов при $T = 300 \text{ К}$

Обычно линию ЭПР СР в НДС описывают сверткой (или суммой) лоренцевой и гауссовой форм линий, поскольку она не является ни чисто лоренцевой, ни гауссовой. Известно, что введение присадок в дорожные битумы, например, может менять это соотношение [120]. На рисунке 42 представлен пример аппроксимации линии ЭПР в программе Origin функцией Фойгта (свертка лоренцевой и гауссовой форм линий) со следующими параметрами: ΔB_{pp} (Лоренц)

$= 3.23$ Гс; ΔB_{pp} (Гаусс) = 2.84 Гс; соотношение компонент Лоренц: Гаусс = 53:47. Эти параметры были одинаковы для всех исследованных образцов.

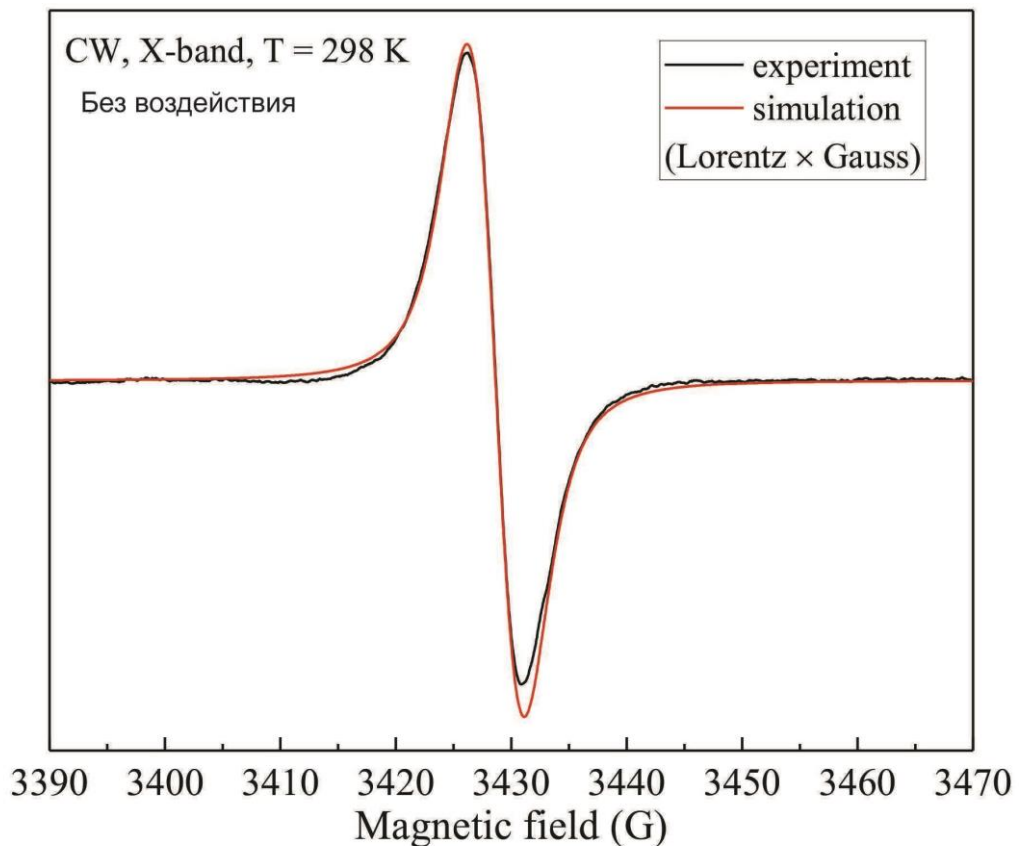


Рисунок 42 – Пример аппроксимации линии ЭПР в X-диапазоне формой линии Фойгта для контрольного образца без ЭМ-воздействия

Таким образом, в пределах погрешности наших измерений никаких изменений в спектральных характеристиках сигнала ЭПР в X-диапазоне не наблюдалось.

На рисунке 43 представлены примеры спектров ЭПР в W-диапазоне. Из-за увеличения частоты СВЧ и магнитного поля в 10 раз становится очевидным, что линия ЭПР асимметрична, «левое» (низкополевое) крыло «затянуто» по сравнению с высокополевым. До сих пор в литературе нет четкой методики описания таких спектров в НДС.

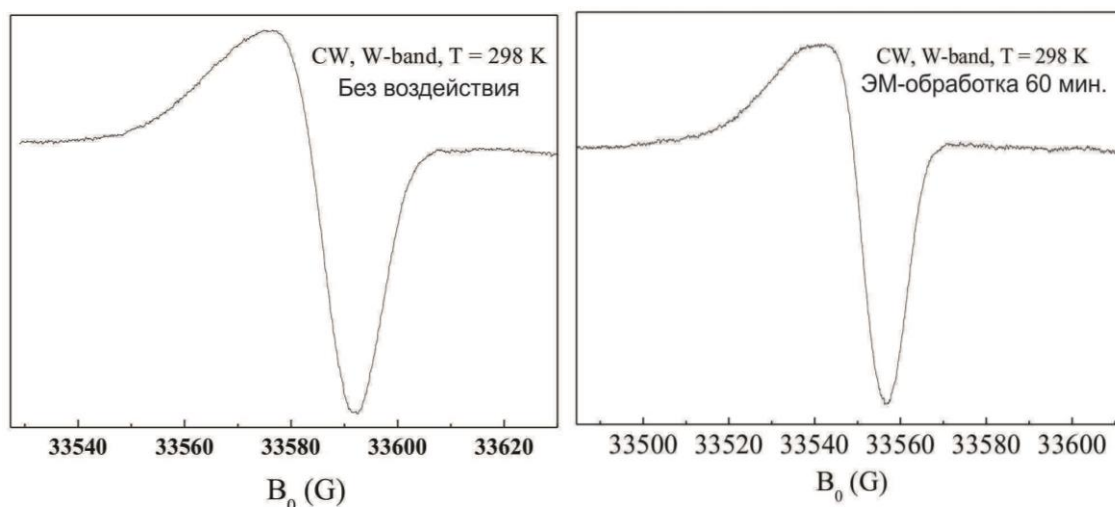


Рисунок 43 – Примеры спектров ЭПР в W-диапазоне в стационарном режиме

На рисунке 44 приведены примеры спектров ЭПР, зарегистрированные в импульсном режиме, по амплитуде спинового эха. Спектры можно достаточно хорошо симулировать в предположении существования одиночного ПМЦ с аксиальной симметрией [121]. Извлеченные параметры $g_{\perp} = 2.00145(5)$ и $g_{\parallel} = 2.00235(5)$ находятся в хорошем согласии с приведенными выше для X-диапазона и не изменяются от образца к образцу.

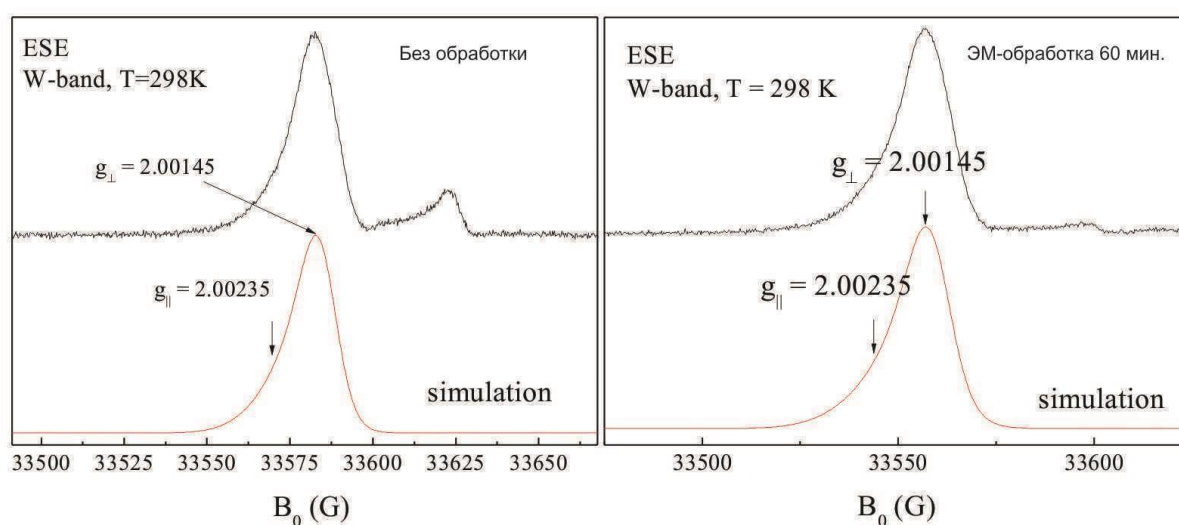


Рисунок 44 – Спектры ЭПР, зарегистрированные методом электронного спинового эха в W-диапазоне, и их симуляция в предположении существования одиночного центра аксиальной симметрии, характеризуемого двумя значениями g -фактора

Релаксационные характеристики, измеренные в максимумах сигналов электронного спинового эха, представлены на рисунках 45 и 46. В таблице 5 представлены кривые спада и восстановления намагниченности, аппроксимированные моноэкспоненциальными функциями с временами релаксации.

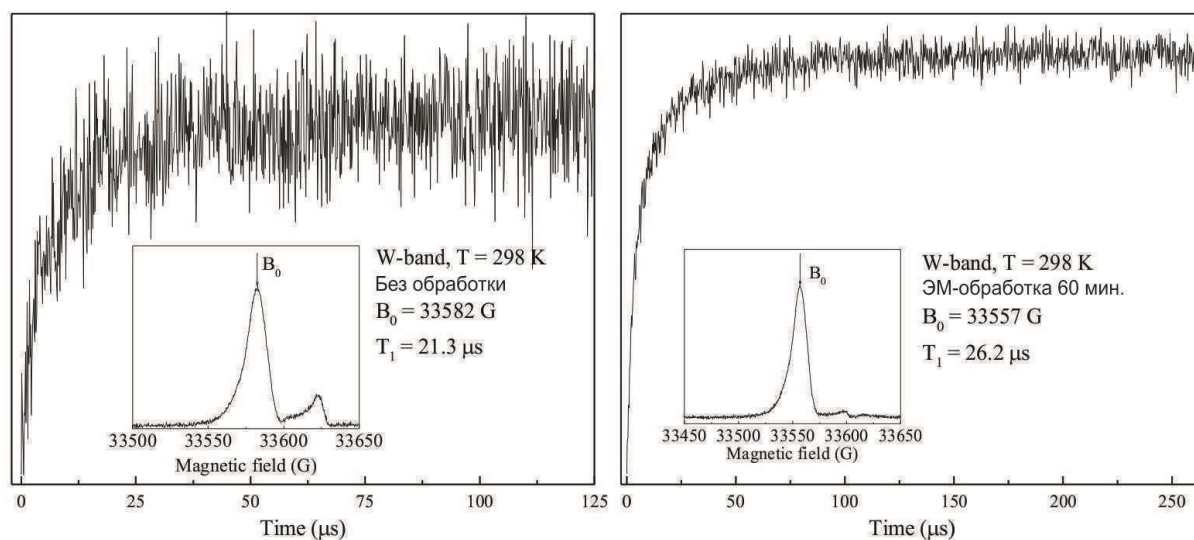


Рисунок 45 – Кривые восстановления продольной намагниченности для двух образцов

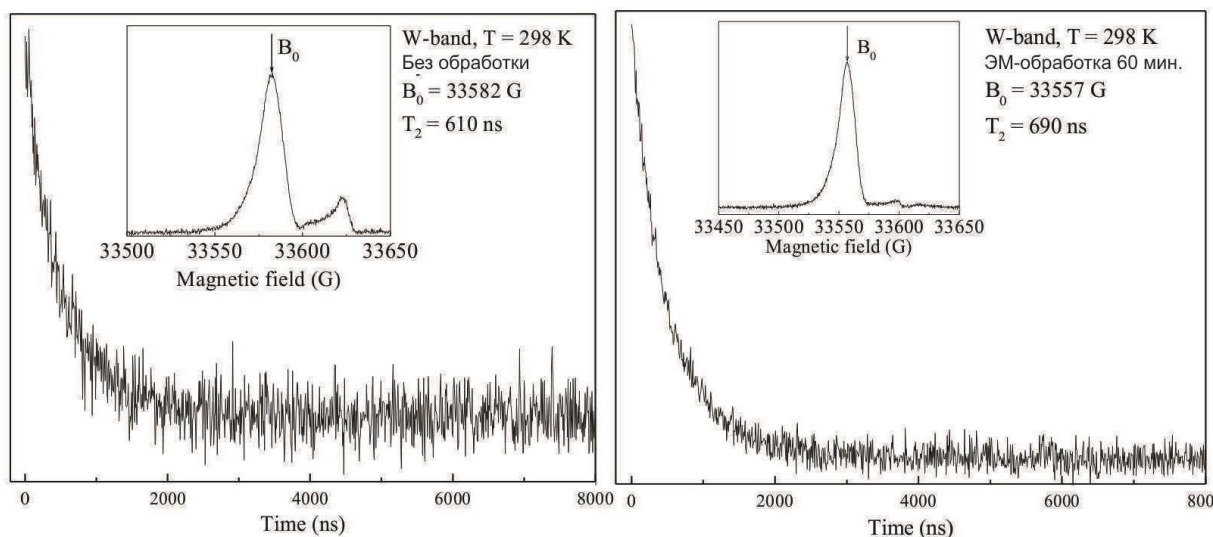


Рисунок 46 – Кривые спада поперечной намагниченности для двух образцов

Таблица 5 – Время электронных релаксаций для исследованных образцов при описании кривых

Наименование	T_1 (мкс)	T_2 (нс)
Без обработки	21.3(3)	610(20)
ЭМ-обработка 10 мин.	22.2(3)	620(20)
ЭМ-обработка 20 мин.	24.6(4)	640(20)
ЭМ-обработка 40 мин.	25.2(3)	635(20)
ЭМ-обработка 50 мин.	24.8(3)	660(20)
ЭМ-обработка 60 мин.	26.2(4)	690(20)

Необходимо отметить, что даже влияние теплового воздействия на спектральные характеристики (в первую очередь, концентрацию, т.е. интенсивность сигнала от СР) достаточно плохо изучено [114]. С увеличением температуры зависимость интенсивности сигнала имеет часто немонотонный вид и обуславливается как процессами генерации-рекомбинации радикалов, так и активацией синглет-триплетных переходов. Можно ожидать, что при интенсивном воздействии электромагнитного излучения появление (увеличение) карбонизатов должно приводить к росту интенсивности сигнала СР [122]. Однако из этой же работы известно, что при «умеренных» дозах воздействия увеличение интенсивности сигнала от СР не происходит. Можно также рассуждать, что в данной серии образцов при приложенном воздействии не происходит глубокой переработки (изменения) асфальтенов – основные изменения происходят в других фазах и структурных единицах НДС. Поэтому и не проявляются значительные изменения в характеристиках ПМЦ. Несмотря на это была установлена корреляционная связь между временем электромагнитного воздействия на исследуемые образцы и временем электронных релаксаций. Эти результаты были опубликованы нашей исследовательской командой [83, 86] (Рисунок 47).

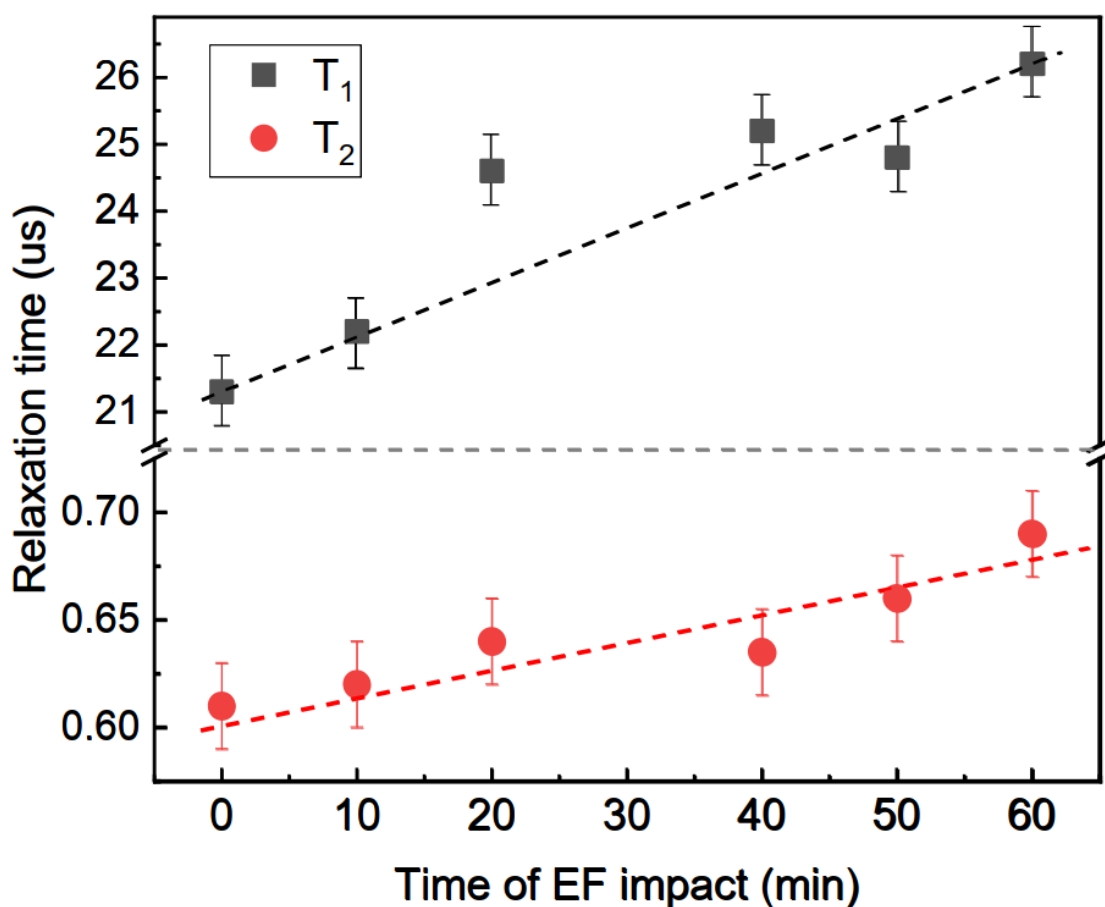


Рисунок 47 – Изменение времени электронной релаксации T_1 , T_2 от времени ЭМ-воздействия [83]

Увеличение времени релаксации, как это обсуждается в [123], означает, что происходит структурное и магнитное «упорядочение» в ближайших к парамагнитному центру УВ. Это можно объяснить с позиции разрушения значительной части нафтеновых УВ с образованием изоалканов и нормальных алканов более низкой молекулярной массы (рисунки 34-36). Это приводит к созданию более однородной среды для парамагнетических видов внутри нефти. Концентрация парамагнитных центров свободного радикала в образцах осталась неизменной и составила $8(2) \cdot 10^{18}$ спинов/г.

3.2. Эксперимент по нагреву черных аргиллитов баженовской свиты в постоянном магнитном поле напряженностью 50 мТ и без магнитного поля

Эксперимент был проведен для того, чтобы оценить, влияет ли постоянное магнитное поле на процессы генерации и геохимической эволюции нефти. Учитывая, что изменение пластовых температур влияют в рамках геологического времени, как на процессы генерации, так и на процессы геохимической эволюции, был спланирован эксперимент с моделированием процессов нагрева и моделированием естественных геомагнитных полей, которые могут встречаться в осадочном чехле. Так как в научной литературе присутствуют публикации о наличии геомагнитных полей в осадочном чехле (см. главу 1), но при этом отсутствует информация о конкретных характеристиках этих геомагнитных полей, то при планировании эксперимента мы опирались на свои лабораторные возможности. В частности, была использована муфельная печь, которая не могла поддерживать изотерму в течение 60 минут, поэтому температуры воздействия будут представлены в интервальных значениях температур. Для моделирования геомагнитных полей мы использовали 2 ферритовых магнита, напряженность магнитного поля между которыми составила 50 мТ. Было подготовлено одиннадцать образцов керна (шириной 5 см и высотой ≈ 3 см) – 5 пар образцов для фиксации влияния магнитного поля при прогреве и один контрольный без какого-либо воздействия. На рисунке 48 представлен пример расположения экспериментальных образцов в муфельной печи.

С учётом того, что ферритовые магниты характеризуются снижением магнитных свойств при повышении температуры [124], была выполнена предварительная оценка температурного порога, при достижении которого используемые в работе магниты утрачивают свои магнитные характеристики; установленное значение составило порядка 350 °С. Поскольку применяемая муфельная печь не обеспечивает строгого поддержания изотермических условий,

температурные интервалы экспериментального воздействия определялись непосредственно в ходе проведения эксперимента. Соответствующие значения приведены в таблице 7.



Рисунок 48 – Пример расположения экспериментальных образцов в муфельной печи

Таблица 6 – Экспериментальные образцы с описанными характеристиками воздействия

Номер образца	Температура воздействия, °С	Магнитное поле	Экспозиция времени, мин.
ХВ-0	Контрольный – без воздействия		
ХВ-1	130–170	Нет	60
ХВ-1'	130–170	Да	60
ХВ-2	230–290	Нет	60
ХВ-2'	230–290	Да	60
ХВ-3	270–310	Нет	60
ХВ-3'	270–310	Да	60
ХВ-4	180–270	Нет	60
ХВ-4'	180–270	Да	60
ХВ-5	150–200	Нет	60
ХВ-5'	150–200	Да	60

Данный эксперимент преследовал 2 цели:

1. Оценить влияние магнитного поля на процессы генерации нефти, подробнее [85];

2. Оценить влияние магнитного поля на процессы геохимической эволюции нефти, подробнее [86].

3.2.1. Исследование влияния магнитного поля на процессы генерации нефти

План эксперимента:

1. Проведение эксперимента;
2. Экстракция битумоида;
3. Разработка методики оценки $C_{орг}$ в образцах массой ≈ 50 г;
4. Оценка битумоидного коэффициента;
5. Формулировка выводов о влиянии магнитного поля на процессы генерации нефти.

После проведения эксперимента, в первую очередь, было необходимо определить содержание битумоидов в образцах и представить результаты в виде «грамм битумоида/килограмм породы». Для этого порода была дезинтегрирована с помощью дробильной установки. После этого дезинтегрированные образцы были помещены в фильтровальную бумагу, произведен замер веса каждого образца до экстракции, после чего образцы были проэкстрагированы в хлороформе. Экстракция производилась классическим методом с использованием аппарата Сокслета, холодильника и нагревательного элемента. Момент экстракции образцов представлен на рисунке 49.



Рисунок 49 – Экстракция хлороформенного битумоида на аппарате Сокслета

После того, как была произведена экстракция битумоида, образцы горных пород были изъяты из аппаратов Сокслета и помещены под вытяжной шкаф на 3 суток, чтобы оставшийся в них хлороформ полностью испарился. Из хлороформенного экстракта частично был отогнан хлороформ, а остатки концентрированного хлороформенного экстракта были также помещены в вытяжной шкаф, чтобы из них испарились остатки хлороформа и остался чистый битумоид. Контроль испарения хлороформа из экстрактов производился путем взвешивания образцов, пока их вес не вышел на постоянный уровень.

Результаты экстракционно-весового метода представлены в таблице 8.

По результатам анализа содержания битумоида в породе не было выявлено значительных отличий – в каких-то случаях битумоида было больше в образцах с магнитным полем, в других – в образцах без магнитного поля. Для того, чтобы сделать уверенные выводы о влиянии магнитных полей на процесс генерации УВ, необходимо было учитывать количественно содержание ОВ, из которого образуется битумоид.

Таблица 7 – Результаты определения содержания грамм битумоида / килограмм породы

№ образца	Температура, °C	Вес образца до, г	Вес образца после, г	Вес банки, г	Вес банки и битумоида, г	Вес битумоида, г	Образец Вес до - Вес после, г	грамм битумоида / килограмм породы
ХБ-0	22	51.6000	50.5944	83.5861	84.4674	0.8813	1.0056	17.08
ХБ-1	130-170	54.8197	53.5242	85.4700	86.3608	0.8908	1.2955	16.25
ХБ-1'	130-170	53.9503	52.8932	85.1120	86.0857	0.9737	1.0571	18.05
ХБ-2	230-290	44.3683	43.7838	91.6509	92.2335	0.5826	0.5845	13.13
ХБ-2'	230-290	49.0636	48.5019	91.3369	91.8609	0.5240	0.5617	10.68
ХБ-3	270-310	57.1353	56.3894	85.8714	86.5620	0.6906	0.7459	12.09
ХБ-3'	270-310	58.0728	57.3508	86.4185	87.0809	0.6624	0.7220	11.41
ХБ-4	180-270	47.7598	47.2601	89.1459	89.6444	0.4985	0.4997	10.44
ХБ-4'	180-270	47.2527	46.7096	87.9098	88.4417	0.5319	0.5431	11.26
ХБ-5	150-200	59.1880	58.7534	94.8910	95.2603	0.3693	0.4346	6.24
ХБ-5'	150-200	54.7970	54.3215	85.0036	85.4159	0.4123	0.4755	7.52

Во время проведения эксперимента по термообработке образцов из коллекции наблюдался небольшой пар и дым, очевидно, что происходили процессы испарения легких фракций УВ и связанной воды, однако это не могло повлиять на результат исследования, т.к. экспериментальные образцы находились в абсолютно одинаковых, за исключением внешнего магнитного поля, условиях.

Следующим шагом было определение $C_{\text{орг}}$ в экспериментальных образцах. Обычно $C_{\text{орг}}$ определяют методом пиролиза или лабораторными методами (масса образцов в этих случаях не превышает 5-10 грамм). Однако в нашем случае задача заключалась в том, чтобы оценить содержание $C_{\text{орг}}$ в образцах массой около 50 грамм. Это вызвало необходимость адаптации существующих лабораторных методов [125] определения $C_{\text{орг}}$ под наши задачи с учетом лабораторных возможностей. В этой связи алгоритм определения $C_{\text{орг}}$ в исследуемых образцах был следующим:

1. Проекстрагированная горная порода помещается в колбу.
2. В колбу добавляется 200 мл 9-12% соляной кислоты.
3. Раствор перемешивается в течение 10 минут (происходит соляно-кислотная обработка породы).
4. Раствор остается в вытяжном шкафу на 1 сутки (Рисунок 50).
5. Подготавливается специальная емкость, в которую через фильтровальную бумагу сливается раствор.
6. Оценка среднего веса фильтровальной бумаги.
7. Когда в колбе остается осадок, в нее добавляется 300-400 мл дистиллированной воды.
8. Производится слив жидкой фазы, и операция с промывкой повторяется 4 раза.
9. Перемещение горной породы в специальную стеклянную или керамическую емкость (с заранее определенным весом) (Рисунок 51).



Рисунок 50 – Экспериментальные образцы, залитые соляной кислотой

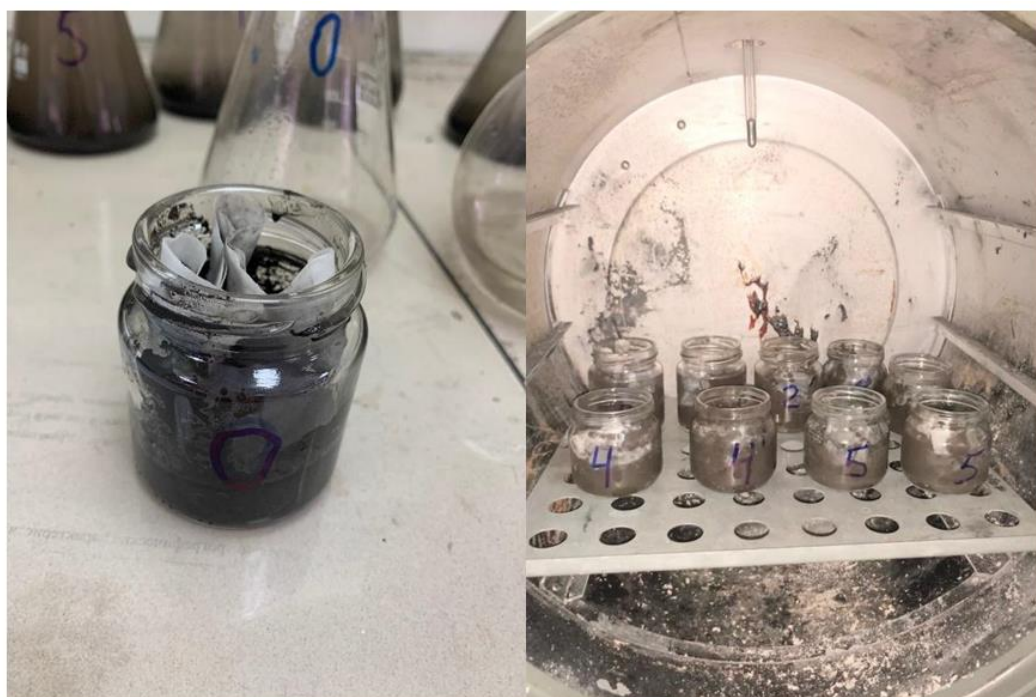


Рисунок 51 – Перемещение экспериментальных образцов в специальную емкость для дальнейшей сушки в сушильном шкафу

10. Перемещение образцов в сушильный шкаф и сушка в течение 1 суток при температуре 105°C (см. Рисунок 51).

11. Взвешивание образцов вместе с фильтровальной бумагой в банках.

12. Прожиг образцов в муфельной печи при температуре 500°C в течение 2 часов с доступом кислорода. Для открытия муфельной печи следует дождаться, когда полностью сгорит фильтровальная бумага (рисунок 52). После того, как пламя погасло и дым исчез, с интервалом в 10 минут доставать образцы из муфельной печи и перемешивать их, обеспечивая полное сгорание органического вещества.



Рисунок 52 – Процесс сгорания фильтровальной бумаги и углеводов в муфельной печи

В процессе отработки по предложенной методики 5 образцов из экспериментальной коллекции были израсходованы: 2 образца приведены в

негодность, т.к. были помещены в одну и ту же колбу; 3 образца рассыпались вследствие того, что при прокаливании в муфельной печи лопнули стеклянные емкости, в которых они размещались (рисунок 53).



Рисунок 53 – Фрагмент разработки методики по определению $C_{орг}$: лопнувшее стекло при прокаливании образцов

В этой связи для снижения рисков потери образцов возникла необходимость модернизации схемы их прокаливания в муфельной печи. Для этого экспериментальные образцы помещались в муфельную печь на керамической круглодонной посуде (рисунок 54), чтобы иметь возможность оценить вес даже в случае просыпания образцов. Для минимизации проблем, связанных с прокаливанием образцов, рекомендуется использовать термоустойчивую металлическую или керамическую емкость вместо стеклянной.



Рисунок 54 – Экспериментальные образцы в керамической круглодонной посуде перед прокаливанием в муфельной печи

После того, как в экспериментальных образцах ОВ полностью выгорело, они удалялись из муфельной печи, остывали и затем взвешивались. После этого производились расчёты по определению $C_{орг}$ в экспериментальных образцах и сопоставление с содержанием битумоида (таблица 8). Следом за расчетами по определению $C_{орг}$ был произведен перерасчет параметра «г. битумоида / кг. породы» в привычный для геохимиков нефти и газа вид «ХБА». Это битумоид «А», извлекаемый из породы методом хлороформенной горячей экстракции без предварительной обработки соляной кислотой. Это было необходимо для того, чтобы рассчитать битумоидный коэффициент β , который определяется по формуле:

$$\beta = (ХБА / C_{орг}) \cdot 100 \% \quad (5)$$

Битумоидный коэффициент β обычно применяется для того, чтобы оценить тип битумоида – автохтонный или аллохтонный. Если битумоид является автохтонным, значения β не превышают 20-25% [126]. В нашем

случае по значению битумоидного коэффициента был сделан вывод: битумоид является автохтонным, что согласуется с представлениями о типе битумоида в баженовской свите. Во всех образцах, которые подвергались термическому воздействию в магнитном поле, значения битумоидного коэффициента выше, чем в образцах, которые подвергались термическому воздействию без магнитного поля. Отличия составляют от 0,36% до 1,9% – в абсолютных значениях битумоидного коэффициента. Так как тип битумоида является автохтонным, а $C_{орг}$ с некоторыми допущениями пропорционально первоначальному процентному содержанию ОВ в образцах. Можно сделать вывод о том, что магнитные поля увеличивают скорость и/или снижают энергию активации в реакциях крекинга керогена при генерации УВ.

Полученные результаты исследования позволяют аргументированно подойти к выработке критериев поиска и разведки залежей УВ в баженовской свите на основе локализации территорий, где могут проявляться дискретные геомагнитные поля разной интенсивности

Таблица 8 – Результаты определения $C_{орг}$ и битумоидного коэффициента

№ образца	ХВ-3	ХВ-3'	ХВ-4	ХВ-4'	ХВ-5	ХВ-5'
Температура, °С	270-310	270-310	180-270	180-270	150-200	150-200
Вес до прогрева, г.	127.1023	125.9711	116.4610	114.9073	115.0396	111.6188
Вес после прогрева, г.	123.1421	122.2647	112.8561	111.4550	113.0176	109.5209
Средний вес фильтровальной бумаги, г.	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Вес банки, г.	73.1349	72.3274	72.9950	72.4562	72.6980	73.4588
Вес ОБ, г.	3.0602	2.8064	2.7049	2.5523	1.1220	1.1979
Вес образца до прогрева, г.	53.0674	52.7437	42.5660	41.5511	41.4416	37.2600
$C_{орг}$	5.7666	5.3208	6.3546	6.1426	2.7074	3.2150
г.битумоида / кг. породы	12.0871	11.4064	10.4376	11.2565	6.2394	7.5241
ХБА, %	1.2087	1.1406	1.0438	1.1256	0.6239	0.7524
β , %	20.9604	21.4372	16.4253	18.3254	23.0457	23.4034
$\beta_{№М} - \beta_{№}$, %	0.4768		1.9001		0.3577	

3.2.2. Исследование влияния магнитного поля на процессы геохимической эволюции нефти

В нефтедобыче, особенно на месторождениях, представленных тектонически раздробленными отложениями или многопластовыми залежами, корреляция нефть-нефть может быстро дать информацию о существовании гидродинамической связи между различными смещенными блоками или различными продуктивными горизонтами [93, 127]. Наиболее важными целями корреляции нефть – нефтематеринская порода является распознавание различных семейств УВ в залежах и идентификация нефтематеринской породы для данной нефти. Это помогает определить объекты для поиска [128, 129].

На практике при проведении различного рода корреляций геохимических характеристик нефти, битумоида или ОВ ученые сталкиваются с проблемами слабой корреляционной связи. Как правило, наиболее информативными для геохимической корреляции являются биомаркеры [130] и изотопный состав [131]. Однако в некоторых случаях отмечается неявная связь геохимических характеристик, и возникают дискуссии по поводу выбора наиболее информативных параметров [132].

Для повышения качества геохимических корреляционных связей необходимо понимать, в результате каких природных факторов происходит геохимическая эволюция нефти. В литературе хорошо описаны изменения геохимических характеристик нефти в результате процессов миграции, термokatалитических процессов, процессов гидрирования, процессов окисления, процессов биodeградации, процессов каталитического воздействия горных пород [90] и процессов физического фракционирования [133].

В данном разделе будет рассмотрен новый фактор внешней среды, который может оказывать влияние на изменение геохимических

характеристик нефти. Этим фактором являются природные геомагнитные поля. Эксперимент, который мы провели, был описан в начале главы, а в этом разделе мы представим результаты исследования битумоида баженовской свиты методом газовой хроматографии с последующей сравнительной характеристикой основных геохимических параметров.

Контроль изменений вещественного состава проб битумоида проводился газохроматографическим методом на хроматографе «Кристалл-5000» при следующих условиях: колонка – капиллярная, 30 м; фаза – полиметилсилоксан 100%. Температурный режим колонки – программируемый линейный нагрев с 30 до 300°C. Температурный режим испарителя – изотерма 310°C. Расчет компонентного состава проводился по методу имитированной дистилляции. По анализу хроматограмм оценивалось содержание нормальных алканов и площадь «нафтового горба». Далее оценивалось распределение геохимических характеристик – соотношение компонентов.

Полученные результаты распределения нормальных алканов от n-C16 до n-C31 мы представили в виде распространенных в геохимических исследованиях показателей: отношение четных нормальных алканов к нечетным и, наоборот, отношение биомаркеров пристана и фитана между собой и между ближайшими нормальными алканами n-C17 и n-C18, отношение суммы четных алканов к сумме нечетных, а также были рассчитаны такие характеристики как OEP, CPI, TAR, WI – формулы расчета представлены в работе [86]. Далее для получения выводов о влиянии постоянного магнитного поля на геохимические характеристики битумоида мы использовали метод средних значений (рассчитали средние арифметические значения для образцов, прогретых в магнитном поле, и для образцов, прогретых при этих же температурах без магнитного поля). Для визуальной сравнительной характеристики результатов была построена

гистограмма распределения средних значений геохимических характеристик битумоида экспериментальных образцов (Рисунок 55).

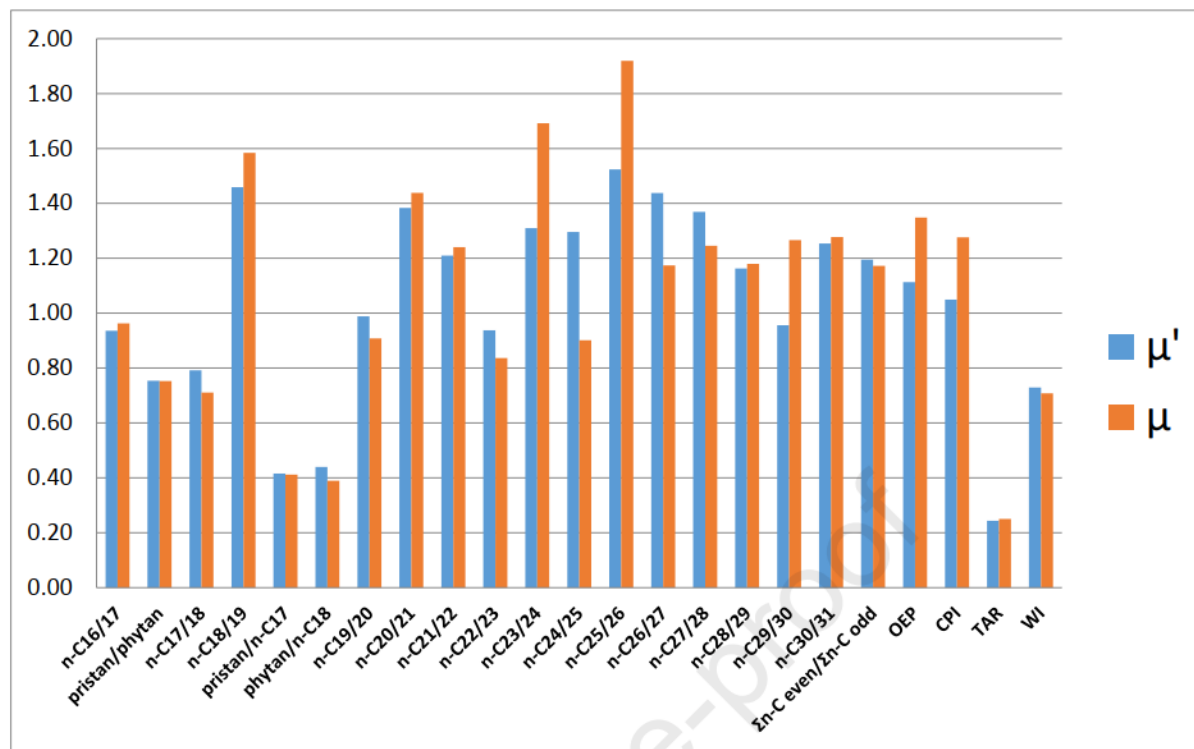


Рисунок 55 – Усредненные геохимические характеристики образцов: μ' – среднее арифметическое значение для образцов, термообработанных в магнитном поле и μ – среднее арифметическое значение для образцов, термообработанных без магнитного поля [86]

Для того, чтобы определить какие именно компоненты в большей степени подвержены изменениям в результате термообработки в магнитном поле, мы рассчитали параметр $\Delta_{\max}$, который определяет максимальные отличия в парных образцах (прогретых при одной температуре и времени) во всех сериях эксперимента. Далее, для выявления наиболее подверженных к изменению геохимических характеристик, мы построили гистограмму распределения значений $\Delta_{\max}$ (Рисунок 56).

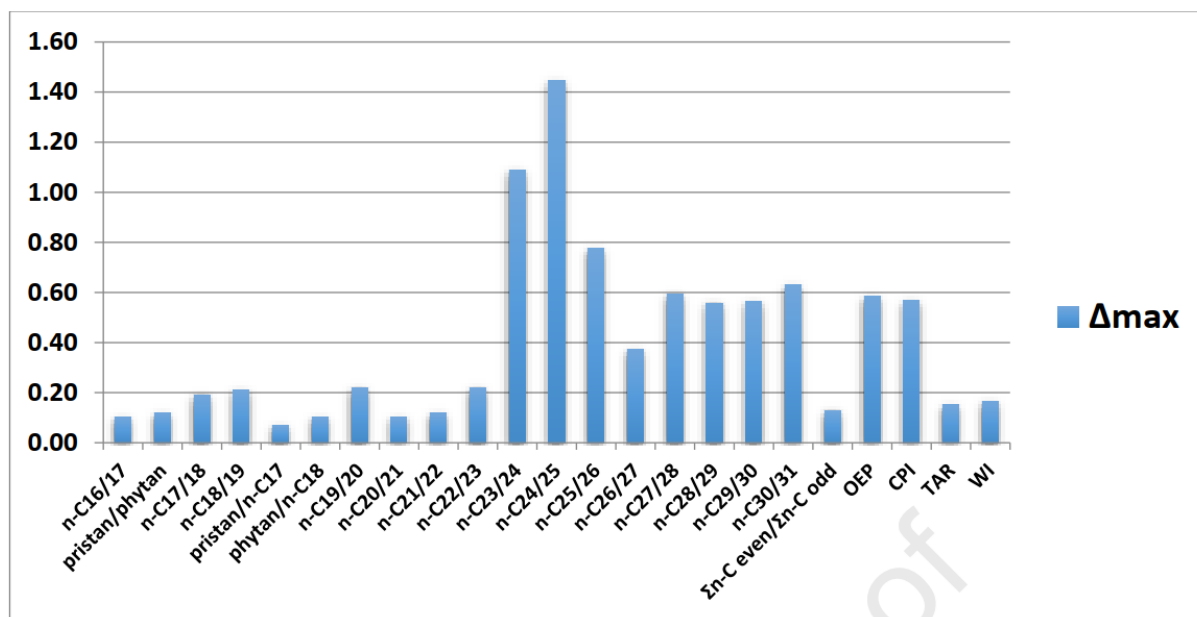


Рисунок 56 – Распределение максимальных различий геохимических характеристик в парных образцах во всех сериях экспериментов [86]

Дополнительно была выполнена обработка хроматографических данных с последующим расчётом площади так называемого «нафтенного горба» для всех исследованных образцов. На следующем этапе определялась разность площадей «нафтенного горба» ($S_{12}=S_1-S_2$) между образцами, подвергнутыми термическому воздействию без магнитного поля (рисунок 57, А), и образцами, прогретыми в условиях магнитного поля (рисунок 57, В). Пример расчёта площади «нафтенного горба» приведён на рисунке 57.

Далее мы построили гистограммы показателя « S_{12} » с корреляцией изменений в зависимости от температуры воздействия (Рисунок 58). Это было необходимо для оценки зависимости между температурой воздействия и эффектов от магнитного поля.

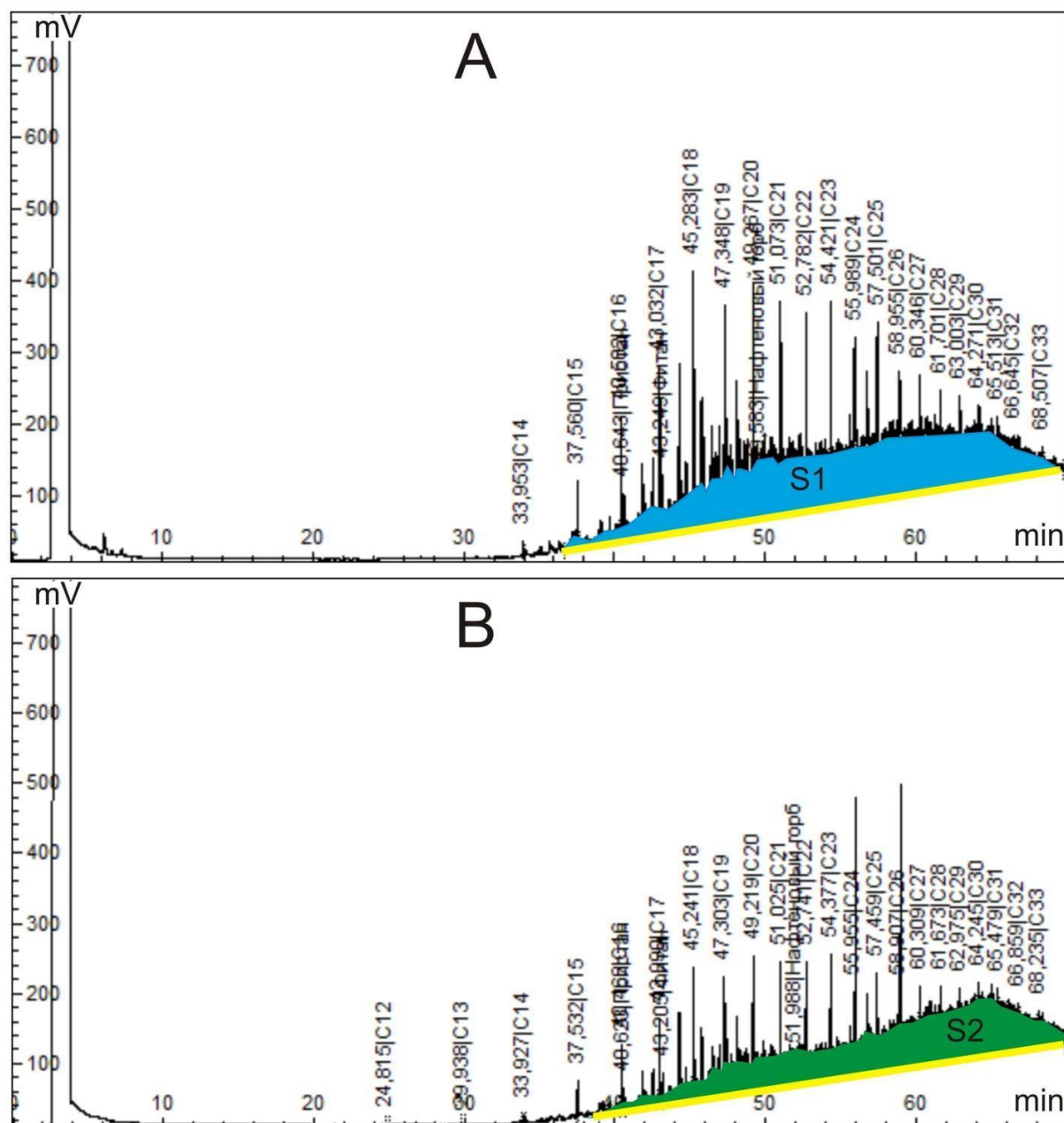


Рисунок 57 – Хроматограммы образцов и оценка «нафтового горба»: (А) – образец ХВ-3 (S1 - площадь «нафтового горба» для образца термообработанного без магнитного поля и (В) – образец ХВ-3' (S2 - площадь «нафтового горба» для образца, термообработанного в магнитном поле). Желтым цветом обозначена нулевая линия [86]

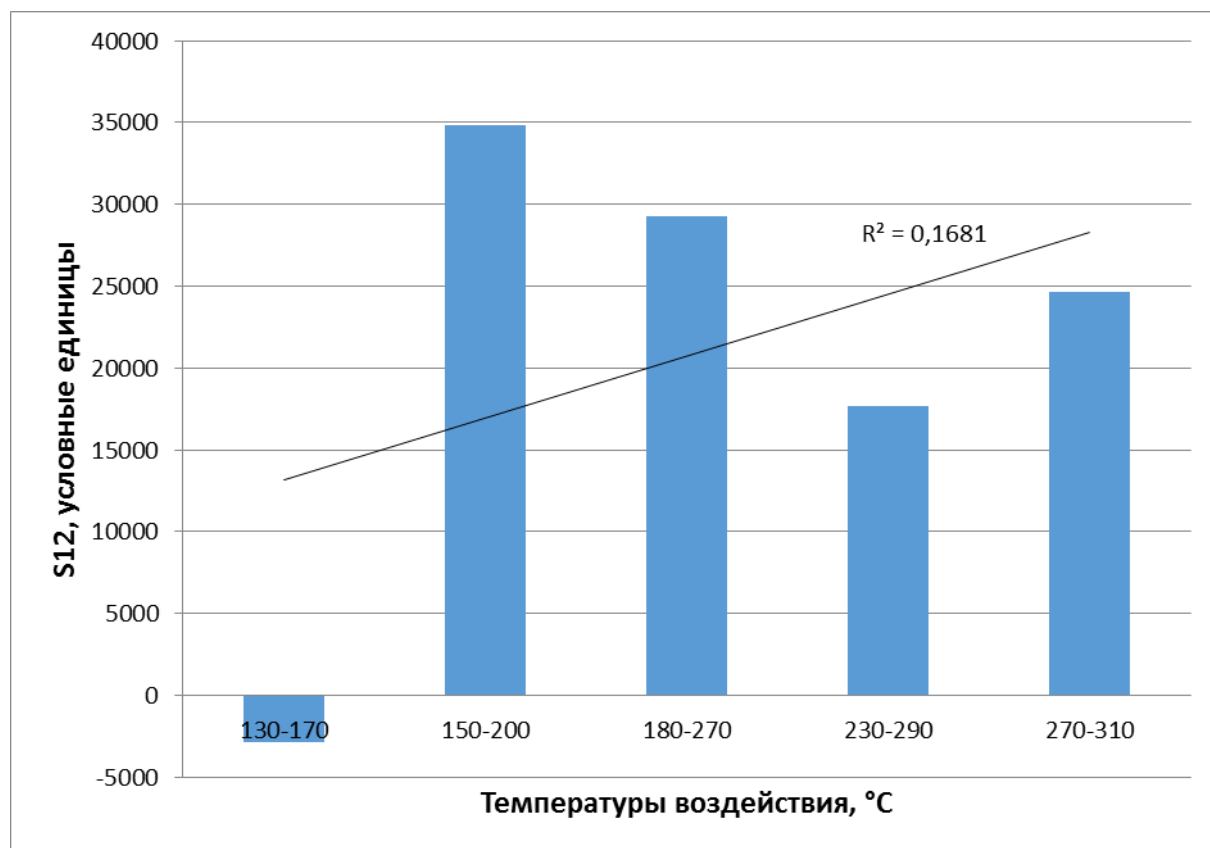


Рисунок 58 – Распределение параметра «S12» в зависимости от температуры прогрева

Возвращаясь к полученным нами экспериментальным результатам (см. Рисунок 55) изменения геохимических характеристик битумоида образцов, прогретых в магнитном поле и без, видно, что основной биомаркер «pristan/phytan» не претерпел значительных изменений, хотя другие характеристики, такие как «ОЕВ» и «CPI», в значительной степени отличаются, так же как и отношения ближайших нормальных алканов, которые и определяют суммарное изменение этих важных характеристик. Анализ рисунка 56 позволяет выделить геохимические характеристики, которые в наибольшей степени изменяются под влиянием магнитного поля и прогрева пород. Так, например, геохимические характеристики от n-C16/17 до n-C22/23, $\Sigma n-C \text{ even} / \Sigma n-C \text{ odd}$, TAR, WI – практически не изменяются (отличия максимальных значений в образцах, прогретых при одинаковой температуре не превышают 0,22); а другие геохимические характеристики от n-C23/24 до

n-C30/31, ОЕР и СРІ – в значительной степени отличаются в образцах, прогретых при одинаковых температурах в магнитном поле и без (максимальные отличия составляют от 0,37 до 1,45).

Важное значение для геохимии имеет проблема состава «нафтового горба», который также называется «неразложившейся сложной смесью» нафтовых УВ [134]. Полученные нами результаты свидетельствуют в пользу того, что при прогреве экспериментальных образцов в магнитном поле происходит усиленное расщепление сложной смеси нафтовых УВ битумоида, в сравнении с парными образцами, прогретыми без магнитного поля. Это говорит о том, что магнитное поле может влиять на состав битумоида при процессах нефтегенерации в сланцах, а, следовательно, и на состав нефтей в случае перепада температур в геомагнитном поле. Нам не удалось отследить зависимость усиления расщепления нафтовой смеси в образцах при наличии магнитного поля с увеличением температуры – об этом свидетельствует коэффициент детерминации $R^2 = 0,17$. Однако в 4 случаях из 5 «нафтовый горб» был меньше в образцах, прогретых в магнитном поле (см. значение параметра «S12» на рисунке 58).

После выявления геохимических характеристик, которые в наибольшей степени были подвержены изменениям, была проведена оценка статистической значимости этих отличий. Для этого было выделено две группы значений геохимических характеристик, которые в значительной степени отличались: первая группа – без воздействия магнитным полем, вторая группа – с воздействием магнитным полем. Далее для каждой геохимической характеристики была проведена оценка статистической значимости по t-критерию Стьюдента (таблица 9).

Таблица 9 – Результаты теста Стьюдента

№	Критерий	Вероятность совпадения, %	Вероятность отличия, %
1	n-C23/24	12	88
2	n-C24/25	22	78
3	n-C25/26	3	97
4	n-C26/27	8	92
5	n-C27/28	48	52
6	n-C28/29	92	8
7	n-C29/30	19	81
8	n-C30/31	93	7
9	ОЕР	7	93
10	СРІ	2	98
11	Нафтенy	13	87

В результате применения теста Стьюдента к выборкам геохимических характеристик пород, прогретых в магнитном поле и без магнитного поля, было установлено, что для характеристиках n-C24/25, n-C27/28, n-C28/29, n-C30/31 статистически значимых отличий не наблюдалось (вероятность отличия выборок не превышает 80%, минимальное значение – 7%), а для характеристик n-C23/24, n-C25/26, n-C26/27, n-C29/30, ОЕР, СРІ, Нафтенy фиксировались статистически значимые отличия (вероятность отличия выборок превышает 80% – максимальное значение 98%). Это говорит о том, что механизм геохимической эволюции жидких УВ при изменении температуры внешней среды в магнитном поле и без магнитного поля будет отличаться.

3.3. Выводы

1. В настоящей главе приведены результаты экспериментальных исследований, направленных на моделирование влияния природных геомагнитных полей, присутствие которых в осадочном чехле установлено, однако их характеристики остаются недостаточно изученными, на процессы генерации и последующей геохимической эволюции нефти.

2. Эксперимент по воздействию на нефть баженовской свиты электромагнитным полем 50 Гц и напряженностью $\approx 0,8$ Тл в течение 60 минут показал следующее: А) Значительные эффекты изменения компонентного состава нефти наблюдаются после 40 минут воздействия, при этом комплексом методов (газовая хроматография и ЭПР-спектрометрия) установлено, что происходит трансформация-крекинг сложной смеси нафтеновых соединений, которые превращаются в алканы, при этом крекинг асфальтенов не происходит (концентрация ПМЦ свободных радикалов остается неизменной); Б) Фиксируются проявления изотопного фракционирования стабильного изотопа ^{13}C , обладающего магнитным моментом, на что указывает изменение геохимического показателя $\delta^{13}\text{C}$ как для отдельных компонентов, так и для нефти в целом. Максимальная амплитуда вариаций $\delta^{13}\text{C}$ для нефти достигает $-2,6\%$, тогда как для отдельных соединений (n-C_{13} , n-C_{14} , n-C_{15} , пристан, n-C_{22}) данный показатель изменяется в диапазоне от 6 до 13‰.

3. Эксперимент по прогреву черных аргиллитов баженовской свиты в постоянном магнитном поле напряженностью 50 мТл показал: А) Значения битумоидного коэффициента β (в 3 из 3 случаев) в образцах, прогретых в магнитном поле больше, чем в образцах, прогретых при таких же условиях без магнитного поля. Разница значений β составляет от 0,36 до 1,9%. Однако статистическую достоверность результатов установить не удалось в связи с

малой выборкой полученных данных (всего 3 эксперимента). Б) Результаты газохроматографического анализа экспериментальных образцов (5 пар) показали, что такие геохимические параметры, как $n\text{-C}_{23/24}$, $n\text{-C}_{25/26}$, $n\text{-C}_{26/27}$, $n\text{-C}_{29/30}$, ОЕР, СРІ, а также суммарное содержание нефтяной фракции («нефтяной горб») в образцах, подвергнутых прогреву в магнитном поле, по сравнению с образцами, прогретыми без воздействия магнитного поля в аналогичных условиях, различаются с вероятностью от 80 до 98%. В) Анализ различий суммарного содержания нефтяных («нефтяной горб») между образцами, прогретыми в магнитном поле и без него при одинаковых температурных условиях, показал, что в 4 из 5 случаев содержание нефтяной фракции ниже в образцах, подвергнутых воздействию магнитного поля. Это может свидетельствовать о том, что совокупное влияние магнитного поля и температурного воздействия способствует более интенсивному протеканию процессов крекинга нефтяной фракции по сравнению с термическим воздействием в отсутствие магнитного поля.

4. Совокупный анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что геомагнитные поля могут оказывать существенное влияние на геохимические характеристики нефти и битумоида. Для уверенного вывода о влиянии геомагнитных полей на процессы генерации требуется повторение эксперимента с большей выборкой образцов и последующим высокочувствительным анализом методом Rock-Eval или HAWK. Подробности представлены в главе 4.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ НЕФТИ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

В предыдущей главе рассматривался эксперимент по тепловому воздействию в комплексе с магнитным на черные битуминозные аргиллиты баженовской свиты. Однако, в связи с ограничениями лабораторных возможностей, на момент проведения эксперимента непосредственно процессы генерации не были детально исследованы. В этой связи аналогичный эксперимент был воспроизведён с достаточной статистически значимой выборкой образцов. Всего было исследовано 26 дезинтегрированных образцов черных аргиллитов баженовской свиты методом пиролиза по технологии и на оборудовании HAWK. Схема эксперимента представлена на рисунке 59.

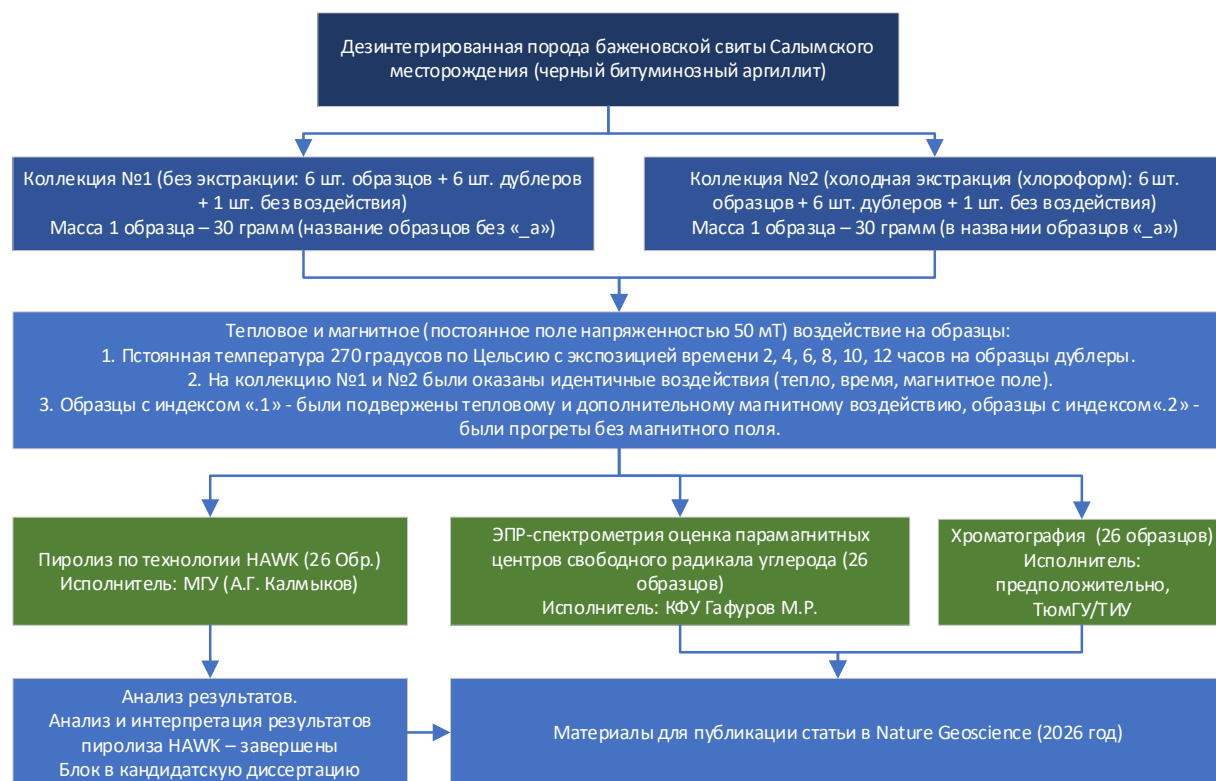


Рисунок 59 – Схема эксперимента по оценке влияния постоянного магнитного поля на процессы генерации УВ

На рисунке 60 представлен фрагмент пробоподготовки и проведения эксперимента.

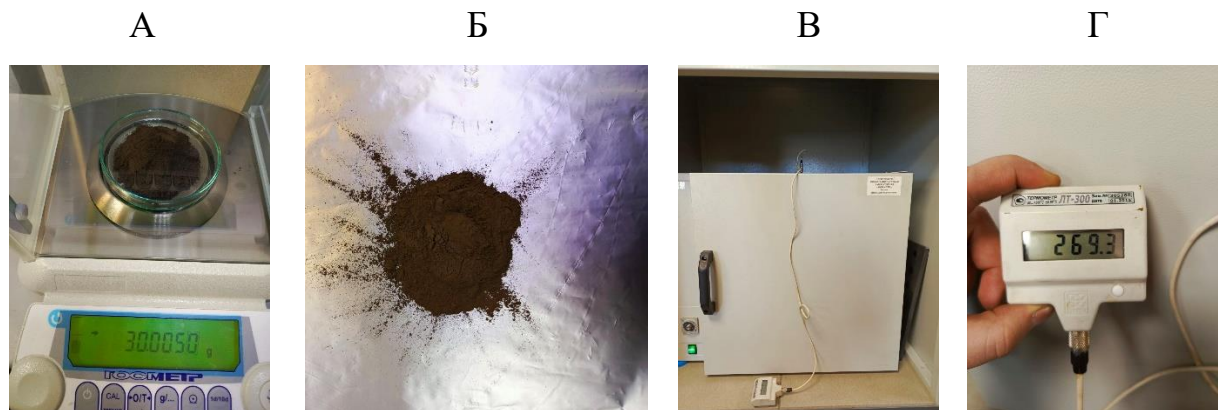


Рисунок 60 – Фрагменты пробоподготовки коллекции образцов и эксперимента: А – навеска, Б – порода в фольге, В – муфельная печь, Г – контроль температуры воздействия

4.1. Принцип действия пиролиза и основные геохимические показатели при исследованиях горных пород

Метод пиролиза является одним из наиболее распространённых методов анализа ОВ горных пород, используемый в геохимии и нефтяной отрасли. Эта технология позволяет количественно оценить содержание ОВ в образцах породы и определить потенциальную продуктивность углеводородов путём пиролитического разложения образца при программируемом нагревании.

Принципиальная схема пиролитической установки приведена на рисунке 61.

Классические геохимические показатели, которые оцениваются пиролизом по технологии Rock-Eval, представлены в таблице 10.

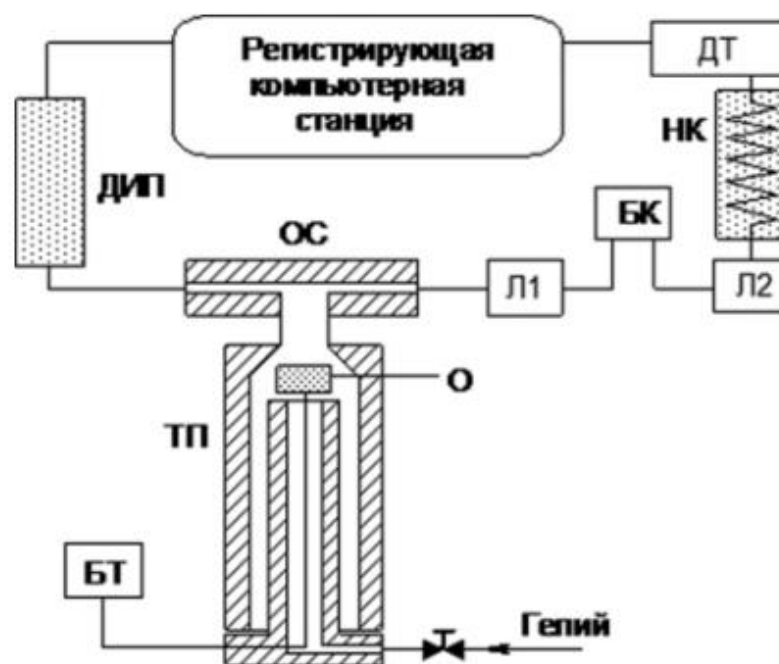


Рисунок 61 – Блок-схема классической установки «Rock-Eval»: ДИП – детектор ионизационно-пламенный; ДТ – детектор теплопроводности; НК – нагревательная колонка; Л1 – ловушка H₂O; Л2 – ловушка CO₂; БК – блок клапанов; ОС – сепаратор обогреваемый; О – место расположения образца; ТП – температурный программатор; БТ – блок термопар. [135]

Таблица 10 – Геохимические показатели, определяемые методом Rock-Eval [135]

Наименование показателя	Обозначение показателя	Единицы измерения
Свободные УВ	S ₁	кг/т
Генерированные УВ	S ₂	кг/т
Двуокись углерода	S ₃	кг/т
Температура максимальной генерации УВ и CO ₂	T _{max}	°C
Генерационный потенциал	G	кг/т
Индекс продуктивности	PI	-
Водородный индекс	HI	-
Кислородный индекс	OI	-

В данном исследовании пиролиз производился на оборудовании и программном обеспечении HAWK. Отчет анализа методом HAWK («High Temperature Advanced Pyrolysis») содержит ряд ключевых параметров, позволяющих комплексно изучить ОВ породы. Рассмотрим и расшифруем каждый параметр (Таблица 11).

Таблица 11 – Характеристики пиролиза HAWK и их физический смысл

Физический смысл	Обозначение показателя	Единицы измерения / формула
1	2	3
Показывает доступные легкие компоненты нефти, доступные без дополнительного нагрева	S ₀ (Free Bitumen)	мг/г
Оценивает объём жидких углеводородов, которые выделяются при начальных этапах нагревания	S ₁ (Kerogen Yield)	мг/г
Общая масса углеводородов, выделившихся в ходе основного пиролиза	S ₂ (Total Hydrocarbons Yield)	мг/г
Содержит минеральные компоненты и остаточную органику, не подвергшуюся пиролизу	S ₃ (Residual Carbon and Minerals)	мг/г
Доля органического углерода, присутствующего в породе	TOC (Total Organic Carbon)	% массы
По значению оценивают степень зрелости органического вещества. Низкое значение связано с незрелым состоянием, высокое — с высоким уровнем преобразования	T _{max} (Maximum Temperature for Maximum S ₂ Production)	°C
Высокая интенсивность HI указывает на большую доступность воды и хорошие условия для формирования жидких углеводородов	HI (Hydrogen Index)	$HI = \frac{S_2}{TOC} \times 100$
Кислородный индекс, отображающий долю кислорода в органическом веществе. Помогает выявить типы органических молекул и условий их сохранения	OI (Oxygen Index)	$OI = \left(\frac{S_3}{TOC} \right) \times 100$

1	2	3
Кислородный индекс, отображающий долю кислорода в органическом веществе. Помогает выявить типы органических молекул и условий их сохранения	OI (Oxygen Index)	$OI = \left(\frac{S_3}{TOC} \right) \times 100$
Балансирует лёгкий выход и общий выход жидких углеводородов, помогая классифицировать природу резервуара	PI (Production Index)	$PI = \frac{S_1}{S_2}$
Он отражает способность породы поглощать углеводороды. Чем выше содержание органического углерода в породе, тем выше значение AI. Например, сланцы с высоким содержанием органики имеют большую адсорбционную способность, чем карбонаты с низким содержанием органики	(AI) Adsorption Index	$AI = 0,82 \times TOC$
Содержание неорганического углерода (минерального углерода) в породе. Важно, что для измерения CC используется специальная температурная программа: образец прогревают до 850°C, в то время как при определении общего органического углерода (TOC) достаточно прогрева до 750°C. Это позволяет полностью разложить карбонаты, такие как кальцит и доломит, и точно измерить количество неорганического углерода	CC (Carbonate Carbon)	% масс
Отражает ресурсный потенциал свободных углеводородов в сланцевой нефти. Чем выше значение OSI, тем лучше подвижность сланцевой нефти и больше содержание подвижных углеводородов	OSI (Oil Saturation Index)	$OSI = \frac{S_1}{TOC} \times 100$
Эквивалент карбоната кальция, который позволяет сравнивать концентрации различных ионов в воде, независимо от их химической природы	CaCO ₃ Calcium Carbonate Eq	$CaCO_3 = \frac{CC \times 100}{12}$
Количество угарного газа (CO), образовавшегося из органического вещества на стадии пиролиза	S3CO	$S3CO = \frac{\text{к - во CO (мг)}}{\text{к - во породы (г)}}$
Количество углекислого газа (CO ₂), образовавшегося из карбонатов на стадии пиролиза	S3'	$S3' = \frac{\text{к - во CO}_2 \text{ (мг)}}{\text{к - во породы (г)}}$

1	2	3
Количество угарного газа (CO), образовавшегося из карбонатов на стадии пиролиза	S3'CO	$S3'CO = \frac{к - во CO (мг)}{к - во породы (г)}$
Количество углекислого газа, образовавшегося из органического вещества на стадии окисления	S4CO2	$S4CO2 = \frac{к - во CO_2 (мг)}{к - во породы (г)}$
Обозначает количество угарного газа, образовавшегося из органического вещества на стадии окисления	S4CO	$S4CO = \frac{к - во CO (мг)}{к - во породы (г)}$
Количество углекислого газа, образовавшегося из карбонатов на стадии окисления	S5	$S5 = \frac{к - во CO_2 (мг)}{к - во породы (г)}$
Мера выхода углеводородов и диоксида углерода (CO ₂) из органического вещества при пиролизе.	GOC-Generative OC	
Содержание остаточного (непиролизуемого) органического углерода в породе	NGOC-Non Generative OC	
Мера относительного содержания кислорода, вычисленная на основе CO ₂ и CO	OI' - Oxygen Index'	

В открытой литературе не так много работ, которые характеризовали бы каждый параметр пиролиза по технологии HAWK, поэтому представленные материалы в таблице 11 могут быть использованы другими учеными, которые планируют исследования, связанные с пиролизом.

4.2 Результаты и анализ данных пиролиза по экспериментальным образцам

Согласно схеме, представленной на рисунке 59, был проведен эксперимент по нагреву дезинтегрированных образцов баженовской свиты с последующим прогревом в магнитном поле и без магнитного поля. Результаты пиролиза представленные в таблице 12.

Для определения статистической значимости отличий выборок образцов, прогретых в магнитном поле и без магнитного поля при прочих равных условиях (температура и время экспозиции воздействия) использовался t-тест Стьюдента. Наиболее распространенный и подходящий для подобного рода сравнения выборок для оценки статистически значимых отличий.

Таблица 12 – Результаты пиролиза экспериментальных образцов по технологии HAWK

№ образца	S0	S1	S2	S3	TOC	Tmax	HI	OI	PI	CC	AI	OSI	CaCO3	S3CO	S3'	S3'CO	S4CO2	S4CO	S5	GOC-Generative OC	NGOC-Non Generative OC	TOC (-S1)	OI' - Oxygen Index'	Масса, мг
6.2_a	0,03	0,11	16,5	0,55	6,10	440	269	9	0,008	6,71	5,01	2	55,9	0,84	6,36	0,82	119,3	32,0	239	1,48	4,63	6,08	22	29,80
6.1_a	0,05	0,19	17,3	0,74	6,12	439	282	12	0,014	6,46	5,02	3	53,8	0,85	6,55	0,81	107,2	38,1	230	1,57	4,55	6,08	26	29,70
5.2_a	0,03	0,21	20,1	0,53	6,11	444	328	8	0,012	6,15	5,01	4	51,2	0,73	5,68	0,50	106,8	32,9	219	1,78	4,32	6,07	20	30,00
5.1_a	0,04	0,13	17,5	1,04	5,90	439	296	17	0,010	6,22	4,84	2	51,8	0,49	4,51	0,76	101,6	36,4	223	1,57	4,33	5,87	25	29,90
4.2_a	0,04	0,10	13,4	0,89	5,60	438	239	15	0,010	6,49	4,59	2	54,1	0,81	3,70	0,64	105,1	35,2	234	1,23	4,37	5,58	30	30,00
4.1_a	0,05	0,25	20,1	0,70	5,56	441	360	12	0,014	6,20	4,56	5	51,7	0,60	2,99	0,49	92,0	29,6	224	1,79	3,78	5,53	23	30,00
3.2_a	0,06	0,20	19,4	1,12	6,10	440	317	18	0,013	6,24	5,00	4	52,0	0,72	3,92	0,48	103,7	35,7	225	1,74	4,36	6,07	30	30,00
3.1_a	0,04	0,30	19,1	0,92	6,03	440	315	15	0,018	6,66	4,95	5	55,5	0,40	3,90	0,62	101,1	36,7	240	1,70	4,33	5,99	21	29,90
2.2_a	0,11	0,42	19,7	0,66	5,75	443	341	11	0,026	6,75	4,72	9	56,3	0,78	3,23	0,37	95,6	32,0	244	1,77	3,98	5,70	25	29,90
2.1_a	0,04	0,45	19,8	0,94	5,92	442	333	15	0,024	6,93	4,85	8	57,7	0,52	3,22	0,57	101,2	32,2	250	1,78	4,14	5,87	24	30,00
1.2_a	0,06	0,47	20,4	1,04	5,94	443	343	17	0,025	6,92	4,87	8	57,7	0,82	3,04	0,56	99,4	32,1	250	1,85	4,09	5,88	31	29,80
1.1_a	0,08	0,70	20,5	0,91	5,95	442	344	15	0,036	6,80	4,88	13	56,7	0,47	2,79	0,54	96,0	34,2	246	1,87	4,08	5,87	23	29,80
0_a	0,50	1,45	21,5	1,12	6,27	443	342	17	0,083	6,90	5,14	31	57,5	0,64	2,56	0,47	96,9	36,5	250	2,06	4,21	6,09	28	30,10
6,2	0,03	0,50	24,9	0,44	6,38	440	389	6	0,021	6,33	5,23	8	52,8	0,81	2,61	0,71	99,8	33,5	229	2,22	4,16	6,32	19	30,00
6,1	0,06	0,84	23,0	1,46	6,90	439	332	21	0,038	6,47	5,66	13	53,9	0,64	2,34	0,81	110,5	41,4	234	2,11	4,79	6,81	30	30,10
5,2	0,03	0,50	24,7	1,03	6,90	440	357	14	0,021	6,80	5,66	7	56,6	0,80	2,31	0,73	111,1	38,4	246	2,22	4,68	6,84	26	29,90
5,1	0,06	1,41	26,6	1,53	6,79	441	392	22	0,052	7,08	5,57	21	59,0	0,67	2,08	0,75	101,6	36,0	257	2,48	4,31	6,65	32	30,00
4,2	0,06	0,97	24,7	1,09	7,17	441	344	15	0,040	7,15	5,88	14	59,6	0,62	2,12	0,59	115,7	41,0	260	2,25	4,91	7,07	23	29,80
4,1	0,10	1,70	25,4	1,82	7,00	439	363	26	0,066	7,11	5,74	25	59,3	0,55	2,50	0,55	103,8	41,3	258	2,40	4,60	6,83	33	29,80
3,2	0,04	0,59	22,6	1,26	7,30	439	310	17	0,027	7,56	5,99	8	63,0	0,45	2,03	0,72	131,0	39,2	275	2,05	5,25	7,23	23	30,30
3,1	0,14	2,09	26,6	1,67	7,80	440	340	21	0,077	7,98	6,40	28	66,5	0,91	2,08	0,58	128,2	41,1	290	2,54	5,26	7,60	32	29,40
2,2	0,07	1,94	25,8	1,68	8,19	443	315	20	0,072	7,78	6,71	24	64,8	0,62	2,40	0,52	142,7	43,1	282	2,45	5,74	8,01	28	29,80
2,1	0,23	2,55	26,4	1,85	8,31	440	317	22	0,096	8,50	6,81	33	70,8	0,59	1,80	0,38	142,5	43,5	309	2,56	5,75	8,07	29	29,80
1,2	0,30	2,88	26,4	1,98	7,86	440	335	25	0,107	9,58	6,45	40	79,8	0,53	2,09	0,63	127,0	42,0	349	2,60	5,26	7,58	31	29,90
1,1	0,35	2,86	25,8	1,76	8,55	439	301	20	0,111	9,91	7,01	37	82,6	0,65	1,71	0,51	140,5	50,7	361	2,55	6,00	8,27	28	30,00
0	0,98	4,99	28,0	0,47	9,86	442	284	4	0,176	12,15	8,08	60	101,2	0,86	1,31	0,71	177,6	48,0	444	2,95	6,90	9,33	13	29,90

Т-критерий Стьюдента — это фундаментальный статистический инструмент, используемый для определения существенной разницы между средними значениями двух групп. Этот тест, разработанный Уильямом Сили Госсетом под псевдонимом «Стьюдент», особенно полезен при небольшом размере выборки и предполагает, что данные подчиняются нормальному распределению. Этот тест широко используется в различных областях, включая медицинские исследования и контроль качества, для сравнения независимых или парных выборок. Суть t-критерия Стьюдента заключается в его способности давать представление о том, являются ли наблюдаемые различия между средними значениями выборки статистически значимыми или, скорее всего, обусловлены случайностью. Т-критерий учитывает несколько статистических параметров, которые имеют решающее значение для его применения и интерпретации.

Ключевые статистические параметры:

1. В основе t-критерия Стьюдента лежит сравнение средних значений в двух группах. Этот критерий вычисляет разницу между средними значениями выборки и оценивает, является ли эта разница статистически значимой [136, 137].

2. Тест учитывает вариативность внутри каждой группы, которая представлена стандартным отклонением. Эта вариативность имеет решающее значение, поскольку она влияет на расчёт стандартной ошибки, которая, в свою очередь, влияет на значение вероятности отличий [138].

3. Размер выборки является критически важным параметром. Т-критерий Стьюдента наиболее подходит для небольших выборок, обычно состоящих из 30 или менее наблюдений. Для более крупных выборок могут потребоваться другие статистические тесты, такие как дисперсионный анализ [139, 140]

4. Степени свободы – этот параметр выводится из размеров выборки и используется в сочетании со значением t для определения значения p . Степени

свободы влияют на форму t-распределения, которое используется для оценки значимости результатов теста [138].

Зависимость критерия от небольшого размера выборки может ограничивать его применимость в исследованиях с большими наборами данных, где могут быть предпочтительны более надёжные методы, такие как дисперсионный анализ. Несмотря на это ограничение, t-критерий Стьюдента остаётся отличным инструментом статистического анализа, предоставляя ценную информацию о сравнении средних значений в различных областях исследований.

В этом эксперименте с учетом того, что количество экспериментальных образцов не превышала 30 – наиболее подходящим среди статистических критериев является t-критерий Стьюдента. Первым делом экспериментальные образцы включая коллекции №1 и №2 были отсортированы на две группы. Первая группа представляла собой значение параметров пиролиза в образцах, прогретых без магнитного поля, а вторая группа представляла из себя эти же параметры для образцов, прогретых в магнитном поле при прочих равных условиях (время и температура). Проведение автоматического теста Стьюдента с помощью программного обеспечения в MS Excel требует задания аргументов для расчетов. В общем виде формула Т-Теста выглядит следующим образом: СТЫУДЕНТ.ТЕСТ(Массив 1; Массив 2; Хвосты; тип). «Массив 1» и «Массив 2» – это наши экспериментальные выборки данных; «Хвосты»: значение «1» - если интересует только 1 направление отличий, например, значения «Массива 1» больше значений «Массива 2», значение «2» - если интересуют отличия могут быть больше как в первом массиве, так и во втором массиве; «Тип»: Тип = 1 — парный тест (для связанных выборок, например, повторные измерения на одних и тех же объектах). Тип = 2 — независимый двусторонний тест с равными дисперсиями (стандартный случай, если вы уверены, что дисперсии выборок сходны). Тип = 3 —

независимый двусторонний тест с неравными дисперсиями (если предварительно установили, что дисперсии существенно различаются).

Для оценки дисперсии использовался «F-Test», который дает информацию о дисперсии выборок, в данном случае значение «F-Test» сравнивалось со значением «0,05», если его значения превышали это значение, значит делался вывод, что дисперсии имеют незначительные отличие, и как следствие при выборе типа Т-теста использовался тип «2» - независимый двусторонний тест с равными дисперсиями. В таблице 13 по отдельности для экстрагированных и неэкстрагированных образцов приведены результаты оценки «F-Test» и «Стьюдент.Тест», а также средние значения сравниваемых массивов параметров пиролиза, дифференцированных по коллекциям №1 и №2 – с экстракцией и без экстракции. Судя по всему, процессы окисления происходили в образцах, прогретых без магнитного поля в состоянии после экстракции. Результаты Т-теста представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты статистической обработки исследуемых параметров и коллекций

Тип выборки	С экстракцией (Коллекция №1)				Без экстракции (Коллекция №2)			
Тип теста	F-Test	T-Test	Ср.знач. "1"	Ср.знач. "2"	F-Test	T-Test	Ср.знач. "1"	Ср.знач. "2"
S0	0,17	0,36	0,05	0,06	0,86	0,15	0,16	0,09
S1	0,55	0,22	0,34	0,25	0,57	0,1	1,91	1,23
S2	0,15	0,27	19,04	18,24	0,89	0,17	25,63	24,84
S3	0,16	0,26	0,88	0,8	0,02	0,05	1,68	1,25
TOC	0,8	0,43	5,91	5,93	0,73	0,27	7,56	7,3
Tmax	0,27	0,23	440,5	441,33	0,28	0,12	439,67	440,5
HI	0,44	0,24	321,67	306,17	0,81	0,48	340,83	341,67
OI	0,12	0,25	14,33	13	0,03	0,04	22	16,17
PI	0,69	0,24	0,02	0,02	0,61	0,09	0,07	0,05
CC	0,99	0,5	6,55	6,54	0,84	0,33	7,84	7,53
AI	0,8	0,43	4,85	4,87	0,73	0,27	6,2	5,99
OSI	0,54	0,29	6	4,83	0,38	0,09	26,17	16,83
CaCO ₃	0,98	0,5	54,54	54,54	0,84	0,33	65,35	62,78
S3CO	0,02	0	0,56	0,78	0,78	0,35	0,67	0,64
S3'	0,96	0,35	3,99	4,32	0,51	0,14	2,09	2,26
S3'CO	0,67	0,21	0,63	0,56	0,19	0,24	0,6	0,65
S4CO ₂	0,35	0,11	99,85	104,98	0,71	0,5	121,18	121,22
S4CO	0,19	0,21	34,52	33,31	0,48	0,14	42,3	39,53
S5	0,98	0,48	235,49	235,19	0,83	0,33	284,99	273,45
GOC *	0,17	0,26	1,71	1,64	0,79	0,11	2,44	2,3
NGOC **	0,76	0,27	4,2	4,29	0,67	0,37	5,12	5
TOC (-S1)	0,76	0,41	5,87	5,9	0,7	0,31	7,37	7,18
OI' ***	0,05	0,11	23,67	26,33	0,12	0,01	30,67	25

* GOC-Generative OC

** NGOC-Non Generative OC

*** OI' - Oxygen Index'

Анализ таблицы 13 показывает, что статистически значимых отличий в параметрах пиролиза выборок образцов, прогретых в магнитном поле и без магнитного поля не наблюдается (статистически значимыми отличиями в данном случае предлагается считать те параметры, в которых Т-Тест Стьюдента не превышает 0,11). Хотя средние значения основных параметров отличаются, они недостаточно выраженные для формулирования уверенных выводов. Исключением является параметр «S3CO» и «OI' - Oxygen Index'», среднее значение первого параметра является повышенным в образцах, прогретых без магнитного поля, точно такая же тенденция наблюдается и во втором параметре.

Анализ результатов статистически значимых отличий коллекции №2 (без экстракции) по критерию, упомянутому выше, показывает большее количество статистически значимых отличий параметров пиролиза. К параметрам, которые с вероятностью в 89% отличаются друг от друга в результате прогрева в магнитном поле и без него наблюдаются в следующих параметрах: «S1» - среднее значение выборки больше при прогреве в магнитном поле, «S3» - больше в образцах прогретых в магнитном поле, «OI» - больше в образцах прогретых в магнитном поле, «PI» - больше в образцах прогретых в магнитном поле, «OSI» - больше в образцах прогретых в магнитном поле, «GOC-Generative OC» - больше в образцах прогретых в магнитном поле, «OI' - Oxygen Index'» - больше в образцах прогретых в магнитном поле.

Для наглядности сравнительной характеристики этих параметров предлагается рассмотреть каждый из них на графиках с линией равных значений (Рисунки 62-68).

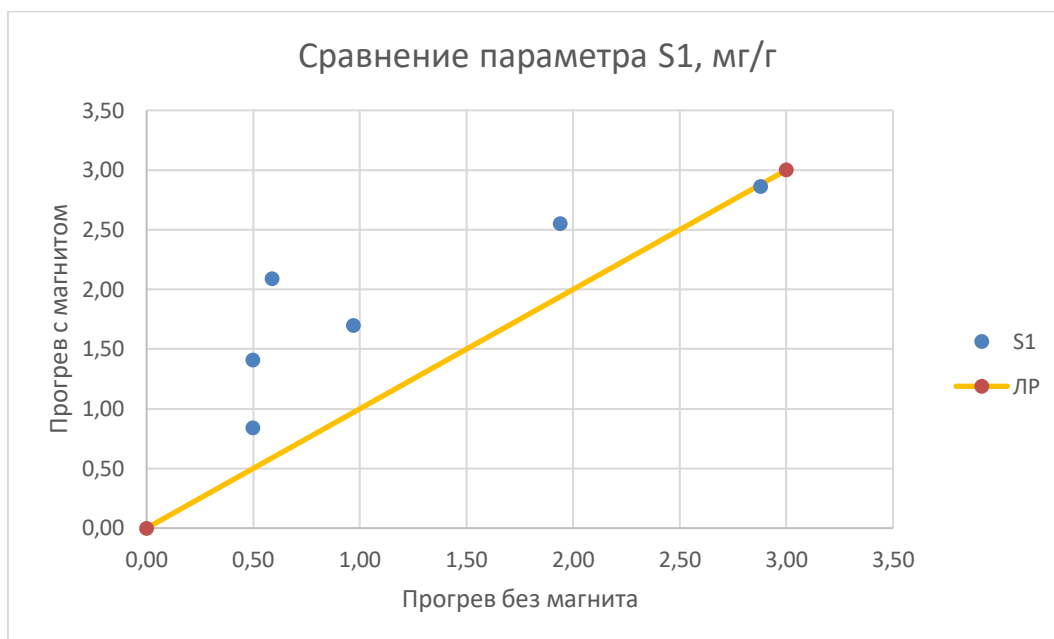


Рисунок 62 – Сравнение параметра S1 в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

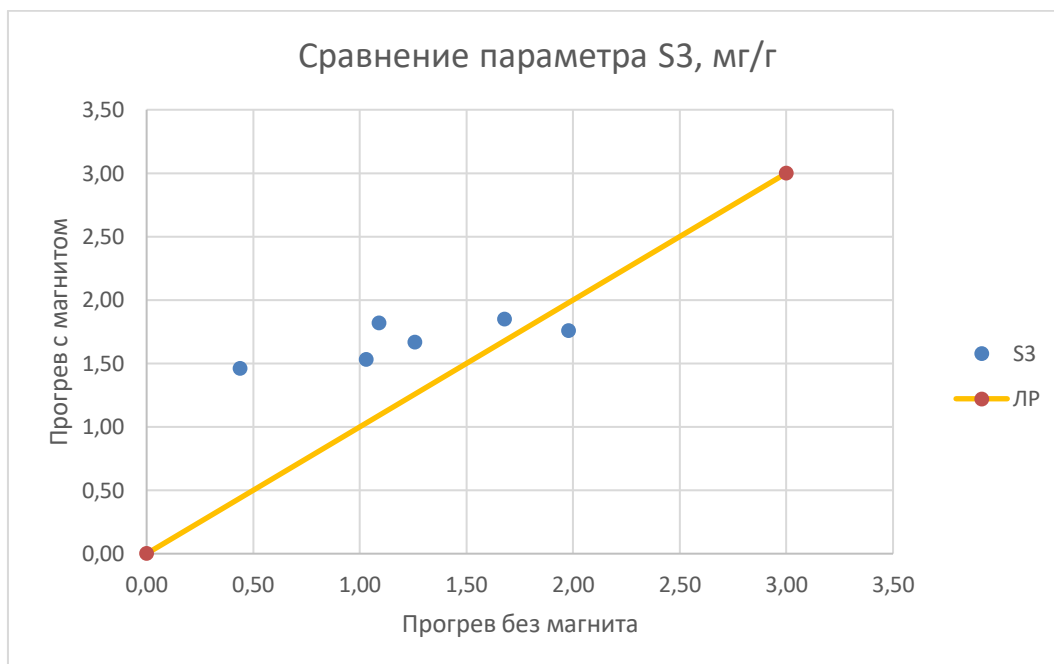


Рисунок 63 – Сравнение параметра S3 в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

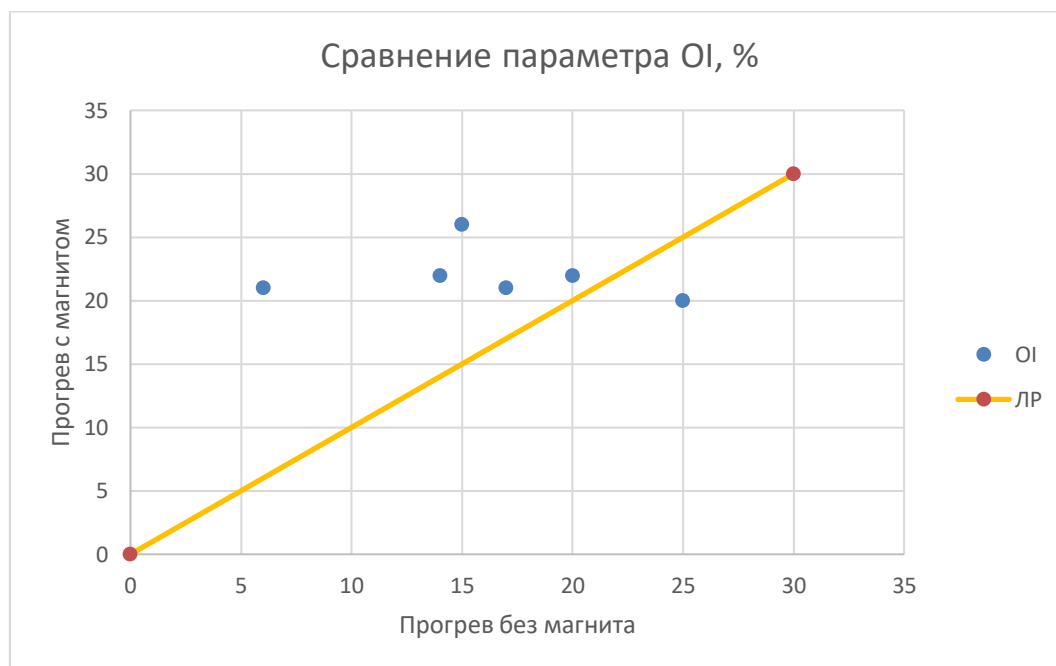


Рисунок 64 – Сравнение параметра ОI в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

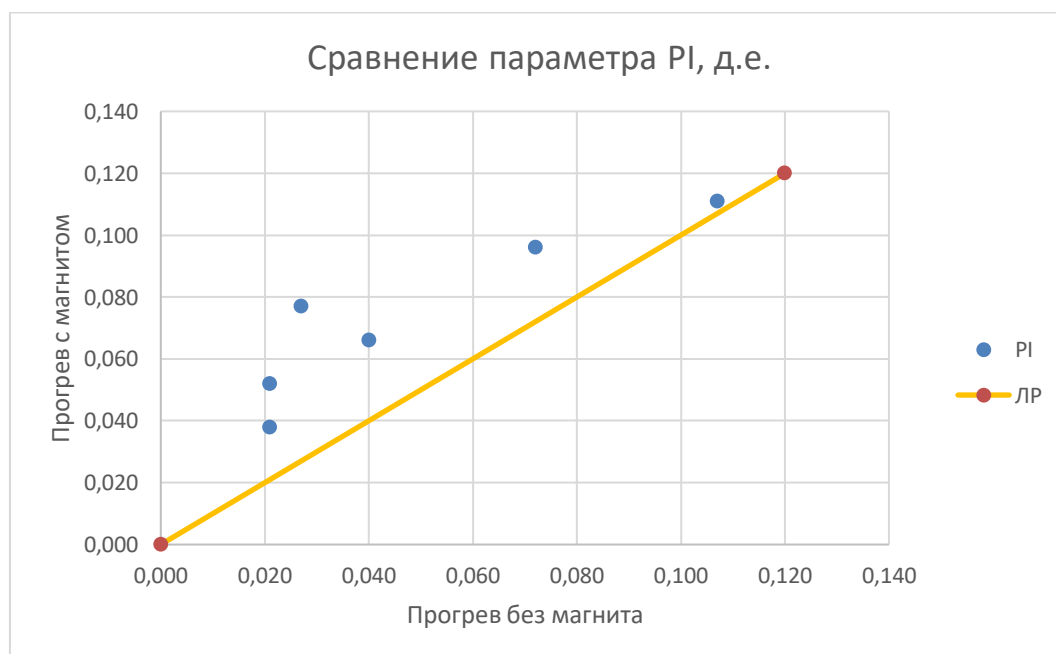


Рисунок 65 – Сравнение параметра PI в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

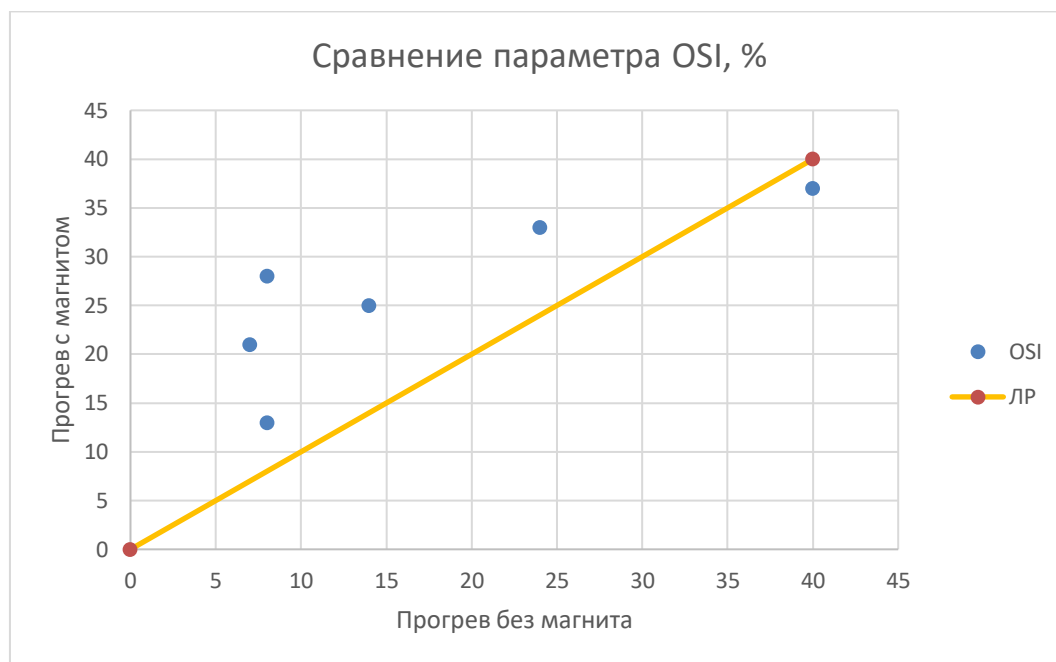


Рисунок 66 – Сравнение параметра OSI в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

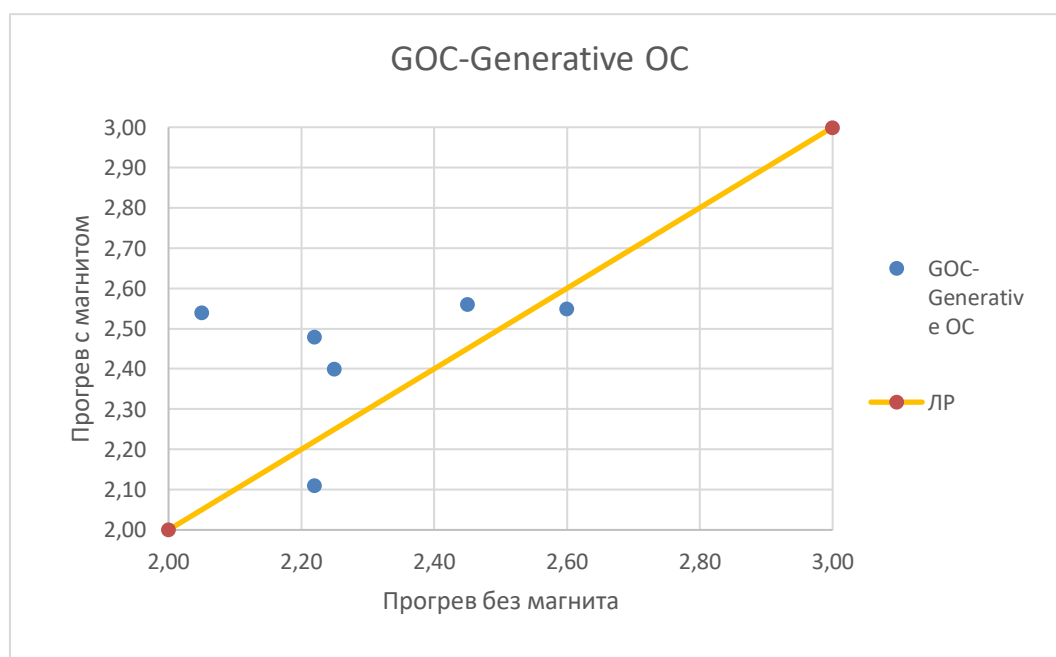


Рисунок 67 – Сравнение параметра GOC-Generative OC в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

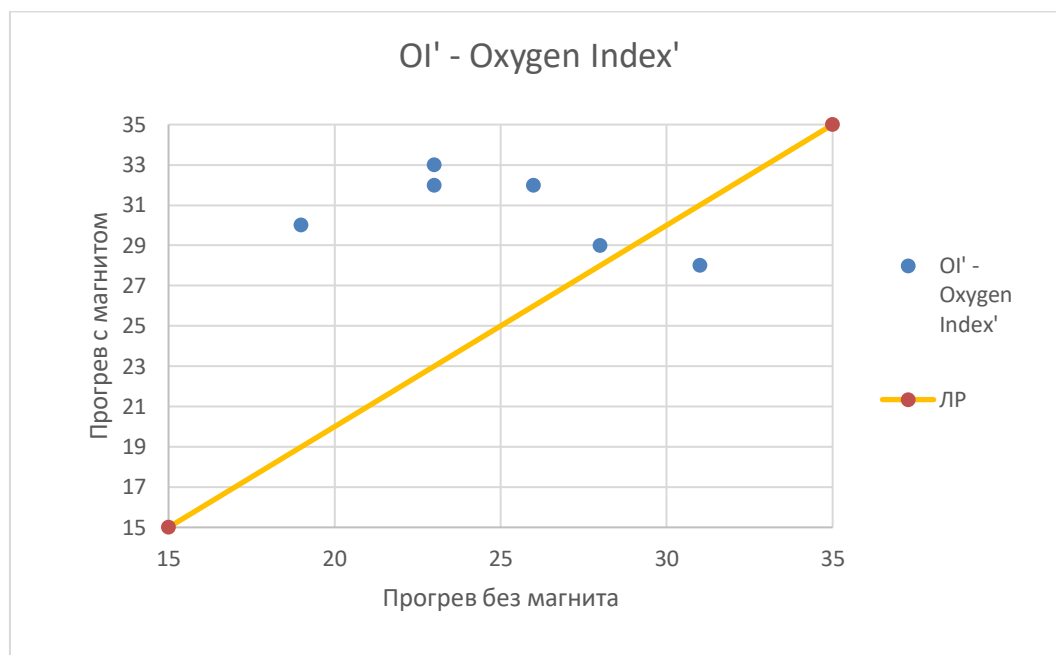


Рисунок 68 – Сравнение параметра OI' - Oxygen Index' в дублерах (магнитное поле и без магнитного поля)

Во всех случаях, когда наблюдаются статистически значимые отличия характеристик пиролиза, повышенные значения наблюдаются в экспериментальных образцах, подвергшихся прогреву в магнитном поле. Повышенные значения S1 и S3 можно объяснить в настоящий момент времени недоизученными химическими реакциями в ОВ в результате теплового и магнитного воздействий, предположительно эти эффекты химических реакций связаны с магнитными эффектами, которые обусловлены наличием ПМЦ и стабильных изотопов с магнитным эффектом. Это предположение обосновывается так: магнитное поле может оказывать эффект только на атомарно-молекулярные соединения, способные трансформировать свою электронную оболочку. Учитывая наличие отличий в коллекции, которая не была подвержена экстракции хлороформом – концентрация ПМЦ в смолах и асфальтенах и частично в ОВ в значительной степени больше.



Рисунок 69 – Разница по модулю средних значений коллекций №1 и №2

Эффекты от прогрева в магнитном поле в коллекциях №1 (после экстракции) и №2 (без экстракции) отличаются.

В некотором приближении покажем, насколько изменяются характеристики в результате экстракции (пиролиз с экстракцией и без экстракции).

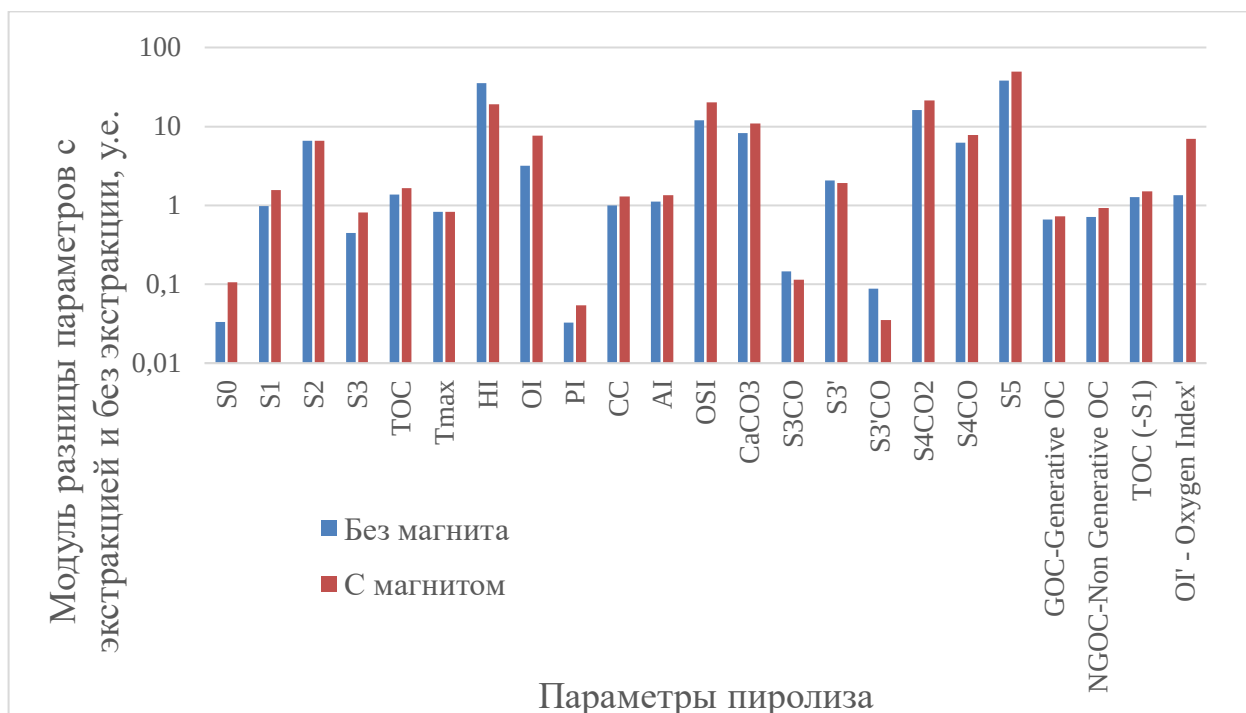


Рисунок 70 – Модуль разницы параметров с экстракцией и без экстракции, у.е.

Влияние экстракции на эффекты трансформации ОВ и битумоида особенно проявляются в следующих основных характеристиках пиролиза: S0, S1, S3, HI, OI, PI, OSI и их производных. Примечательно, что эффекты изменения зафиксированы не только в характеристиках углеводородной составляющей, но и в характеристиках окислительных реакций. Эксперимент, представленный в данной главе, как показал анализ литературных источников, в Мире проведен впервые. Представлены убедительно доказывающие результаты пиролиза, которые свидетельствуют о том, что химические реакции в ОВ при воздействии теплового и магнитного полей отличаются, при этом важнейшие параметры, которые отвечают за количество нефтеподобных УВ, в коллекции образцов, прогретых в магнитном поле, в значительной степени выше, чем в коллекции, прогретой без магнитного поля. В настоящее время экспериментальные образцы переданы на исследования ЭПР-спектроскопии и газовой хроматографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основу настоящего исследования положена концепция И.И. Нестерова, согласно которой формирование залежей нефти в баженовской свите связано с протеканием радикальных реакций, инициируемых вариациями природных геомагнитных полей. Дальнейшее развитие представлений о механизмах формирования нефтяных залежей в баженовской свите может способствовать созданию более эффективных технологий её промышленной разработки.

В развитие идей И.И. Нестерова была выдвинута гипотеза о влиянии природных геомагнитных полей на процессы формирования залежей УВ. Литературный обзор показал, что ранее влияние геомагнитных полей в результате геомагнитных инверсий учеными не рассматривалось, т.е. эта гипотеза была выдвинута впервые в Море. Далее был проведен углубленный литературный обзор по теме дискретности геомагнитных полей в осадочном чехле. Помимо геомагнитных полей (от полюсов геомагнитных) дискретность магнитного поля может быть связана с тектоническими дислокациями при формировании складок – это важный факт, т.к. в результате этого процесса могут возникать электромагнитные поля широкого спектра от СВЧ до рентгеновского излучения.

Далее была спланирована серия экспериментальных работ, которые выполнялись последовательно, т.к. первоначально необходимо было понять есть ли эффекты от магнитных полей в части генерации и геохимической эволюции нефти/битумоида/ОВ. В этой связи в четвертой главе представлен эксперимент со статистически значимым набором данных.

По результатам экспериментов можно констатировать следующее:

1. Термическое и СВЧ воздействия на керн баженовской свиты в значительной степени изменяют структуру пустотного пространства. Трансформация пустотного пространства связана с литолого-геохимическими характеристиками пород. СВЧ-излучение может возникать в зонах с

дизъюнктивными нарушениями при тектонической активности региона, способствуя генерации УВ.

2. Низкочастотное электромагнитное поле и постоянное магнитное поле в комплексе с термическим воздействием обуславливают распад сложной нафтовой фракции нефти и битумоида, обеспечивая статистически значимые изменения в геохимических характеристиках, при этом концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) асфальтенов не изменяется. Разрыв высокоэнергетических связей -С-С- нафтовой фракции, объясняется каталитическими свойствами ПМЦ при взаимодействии с магнитным полем, которые обуславливают химические реакции, противоречащие законам классической термодинамики (в обход энергетического барьера разрыва связей -С-С-).

Доказано влияние постоянного магнитного поля на процессы генерации УВ (увеличение легких фракций УВ) при прогреве дезинтегрированных образцов при температуре 270°C (в образцах, прогретых в магнитном поле, геохимические характеристики, полученные с помощью пиролиза такие как S1, S3, PI и другие – имеют большие значения, нежели в дублерах без магнитного поля).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев, А.А. Научно-детерминистические предпосылки для исследования влияния геомагнитных инверсий и экскурсов на процессы формирования залежей углеводородов / А.А. Пономарев // Нефтяное хозяйство. – 2025. – № 3. – С. 38-43.
2. Cox, A. Reversals of the Earth's Magnetic Field / A. Cox, G.B. Dalrymple, R.R. Doell // Scientific American. – 1967. – Vol. 216. – № 2. – P. 44. – DOI:10.1038/scientificamerican0267-44.
3. Laj, C. Geomagnetic Field, Polarity Reversals / C. Laj // Encyclopedia of Solid Earth Geophysics. – 2020. – P. 1-8. – DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_116-1.
4. Li, L. What causes geomagnetic reversals / L. Li, // Chinese Science Bulletin. – 2016. – Vol. 61. – Iss. 13. – P. 1395-1400. – DOI: <https://doi.org/10.1360/N972015-01299>.
5. Магнитосфера Земли. URL: <https://spacegid.com/magnitosfera-zemli.html>.
6. Winch, D.E. Geomagnetic multipoles, 1965.0 / D.E. Winch, L. Slauter // Pure and Applied Geophysics. – 1966. – Vol. 65. – P. 95-101. – DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00874956>.
7. Runcorn, S.K. Measurements of the Variation with Depth of the Main Geomagnetic Field / S.K. Runcorn, A.C. Benson, A.F. Moore // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 1951. – Vol. 244. – Iss. 878. – P. 113-151. DOI: <https://doi.org/10.1098/RSTA.1951.0017>.
8. Carmichael, R.S. Piezomagnetic Response with Depth, Related to Tectonomagnetism as an Earthquake Precursor / R.S. Carmichael // Journal of Geomagnetism and Geoelectricity. – 1978. – Vol. 30. – Iss. 5. – P. 579–584. – DOI: <https://doi.org/10.5636/JGG.30.579>.
9. Mao, W. Microwave Emission of Rock Change with Compressive Stress: Experiments and Physics / W. Mao, L. Wu, S. Liu, Y. Qi // Photonics & Electromagnetics Research Symposium. Xiamen, China. – 2019. – P. 1811-1818. – DOI: <https://doi.org/10.1109/PIERS-FALL48861.2019.9021879>.

10. Xu, Z. Experimental Study on the Microwave Monitoring of Rock Stress and Fracture / Z. Xu, S. Liu, L. Wu, Z. Feng // Piers Online. – 2010. – Vol. 6. – Iss. 1. – P. 61-65. – DOI: 10.2529/PIERS090907095436.

11. Maeda, T Detection of microwave signals associated with rock failures in an earthquake from satellite-borne microwave radiometer data / T. Maeda, T. Takano // International Geoscience and Remote Sensing Symposium. Cape Town, South Africa. – 2009. – T. III. – P. 61-64. – DOI: 10.1109/IGARSS.2009.5418159.

12. Takano, T. Consideration on the Mechanism of Microwave Emission Due to Rock Fracture / T. Takano, S. Sugita, S. Yoshida, T. Maeda // Geophysical Research Abstracts. – 2010. – Vol. 12. – EGU2010-6398-1. – URL: <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-6398-1.pdf>.

13. Соболев, Г.А. Физика землетрясений и предвестники / Г.А. Соболев, А.В. Пономарев. – М.: Наука, 2003. – 270 с.

14. Хант, Дж. Геохимия и геология нефти / Дж. Хант. – М.: Мир, 1982. – 500 с.

15. Вассоевич, Н.Б. Избранные труды: Геохимия органического вещества и происхождение нефти / Н.Б. Вассоевич. М.: Наука, 1986. – 368 с.

16. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте; пер. с англ. под ред. Н.Б. Вассоевича, Р.Б. Сейфуль-Мулюкова. – М.: Мир, 1981. – 368 с.

17. Дифференцированная оценка перспектив нефтеносности бажендовской свиты Западно-Сибирской НГП (нетрадиционные источники сланцевой нефти) с выделением перспективных зон и участков на основе разработки и совершенствования критериев ее потенциальной продуктивности и методических подходов к оценке прогнозных ресурсов / М.Б. Скворцов, А.Э. Конторович и др. // Отчет по договору с ФГБУ «ВНИГНИ» №7/14 от 26 февраля 2014 г.

18. Дюнин, В.И. Гидрогеодинамика нефтегазоносных бассейнов / В.И. Дюнин, А.В. Корзун. – М.: Научный мир, 2005. – 524 с.

19. Меленевский, В.Н. Моделирование катагенетического преобразования органического вещества рифейского аргиллита в условиях аквапиролиза

(биомаркерные аспекты проблемы) / В.Н. Меленевский // Геохимия. – 2012. – № 5. – С. 470.

20. Нестеров, И.И. Нефть черных сланцев / И.И. Нестеров // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1997. – № 5. – С. 46–52.

21. Нестеров, И.И. Проблемы геологии нефти и газа второй половины XX века / И.И. Нестеров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 608 с.

22. Нестеров, И.И. Нефтегазоносность глинистых пород Западной Сибири / И.И. Нестеров, И.Н. Ушатинский, А.Я. Малыхин и др. – М.: Недра, 1987. – 256 с.

23. Курчиков, А.Р. Тепловой режим нефтегазоносных областей Западной Сибири: дис. ... д-ра. геол.-мин. наук в форме науч. докл.: 04.00.17 / Курчиков Аркадий Романович. – Новосибирск, 1995. – 59 с.

24. Казаненков, В.А. Геотермические условия и нефтегазоносность тюменской и малышевской свит Западно-Сибирского бассейна / В.А. Казаненков, А.Р. Курчиков, А.Г. Плавник, М.Н. Шапорина // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60. – № 2. – С. 209–216.

25. Курчиков, А.Р. Гидрогеотермические критерии нефтегазоносности / А.Р. Курчиков. – М.: Недра, 1992. – 231 с.

26. Курчиков, А.Р. Геотермия нефтегазоносных областей Западной Сибири / А.Р. Курчиков, Б.П. Ставицкий. – М.: Недра, 1987. – 134 с.

27. Нестеров, И.И. Инновационные импортозамещающие прорывные технологии в геологии, не имеющие аналогов за рубежом / И.И. Нестеров // Горные ведомости. – 2016. – № 5-6 (144-145). – С. 36-58.

28. Нестеров, И.И. Инновационные импортозамещающие прорывные технологии в геологии, не имеющие аналогов за рубежом / И.И. Нестеров // Горные ведомости. – 2016. – № 7 (146). – С. 60-86.

29. Нестеров, И.И. Экспериментальные исследования радикальных реакций преобразования углеводородного сырья / И.И. Нестеров, В.М. Александров, А.А. Пономарев, М.Д. Заватский [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2019. – № 4. – С. 57-69.

30. Step, E.N. Magnetic isotope effect in the reaction of disproportionation of radical pairs / E.N. Step, A. Buchachenko, N.J. Turro // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 186. – P. 405.

31. Бучаченко, А.Л. Новая изотопия в химии и биохимии / А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 2007. – 130 с.

32. Бучаченко, А.Л. Спиновый катализ – новый тип катализа в химии / А.Л. Бучаченко, В.Л. Бердинский // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73. – № 11. – С. 1123-1130.

33. Бучаченко, А.Л. Магнитная изотопия: новые горизонты / А.Л. Бучаченко // *Вестник Российской академии наук*. – 2010. – Т. 80. – № 2. – С. 107-113.

34. Nitsan, U. Electromagnetic emission accompanying fracture of quartz-bearing rocks / U. Nitsan // *Geophysical Research Letters*. – 1997. – Vol. 4. – Iss. 8. – P. 333-336. – DOI: <https://doi.org/10.1029/GL004I008P00333>.

35. Warwick, J.W. Radio emission associated with rock fracture: Possible application to the Great Chilean Earthquake of May 22, 1960 / J.W. Warwick, C.R. Stoker, T.R. Meyer // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1982. – Vol. 87. - Iss. B4. - P. 2851-2859. - DOI: <https://doi.org/10.1029/JB087iB04p02851>.

36. Buchachenko, A.L. Self-Excitation of the Earthquakes / A.L. Buchachenko // *Open Journal of Earthquake Research*. – 2022. – Vol. 11. – № 1. – P. 18-30. – DOI: <https://doi.org/10.4236/ojer.2022.111002>.

37. Liu, S. Experimental Study on Microwave Radiation From Deforming and Fracturing Rock Under Loading Outdoor / S. Liu, Z. Xu, J. Wei, J. Huang, L. Wu // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. – 2016. – Vol. 54. – № 9. – P. 5578-5587. – DOI: <https://doi.org/10.1109/TGRS.2016.2569419>.

38. Maki, K. An experimental study of microwave emissions from compression failure of rocks / K. Maki, T. Takano, E. Soma, K. Ishii, S. Yoshida, M. Nakatani // *Journal of the Seismological Society of Japan*. – 2006. – Vol. 58. – Iss. 4. – P. 375-384. – DOI: https://doi.org/10.4294/ZISIN1948.58.4_375.

39. Пивоварова, Н.А. Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья [Электронный ресурс]. – 2009. – [Б.и.]. – 108 с.
40. Полищук, В.Р. Как разглядеть молекулу / В.Р. Полищук. – М.: Химия, 1979. – 383 с.
41. Pliss, E.M. Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances with molecular oxygen / E.M. Pliss, A.M. Grobov, A.K. Kuzaev, A. Buchachenko // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Vol. 30. – Iss. 4. – P. 433-435. – DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.009.
42. Buchachenko, A. New possibilities for magnetic control of chemical and biochemical reactions / A. Buchachenko, R.G. Lawler // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – Vol. 50. – Iss. 4. – P. 877-884.
43. Гафуров, М.Р. Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем / М.Р. Гафуров, А.А. Пономарев, Г.В. Мамин, А.А. Родионов [и др.] // *Георесурсы*. – 2020. – № 22. – Т. 4. – С. 2–14. – DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.2-14>.
44. Taheri-Shakib, J. Analysis of the asphaltene properties of heavy crude oil under ultrasonic and microwave irradiation / J. Taheri-Shakib, A. Shekarifard, H. Naderi // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2018. – Vol. 129. – P. 171-180.
45. Gunal, O.G. Alteration of asphaltic crude rheology with electromagnetic and ultrasonic irradiation / O.G. Gunal, M.R. Islam // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2000. – Vol. 26. – Iss. 1-4. – P. 263-272.
46. Vakhin, A.V. The role of nanodispersed catalysts in microwave application during the development of unconventional hydrocarbon reserves: A review of potential applications / A.V. Vakhin, K.M. Amine, A. Tajik, M. Gafurov // *Processes*. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 3. – P. 420. – DOI: 10.3390/pr9030420.
47. Chhetri, A.B. A Critical Review of Electromagnetic Heating for Enhanced Oil Recovery / A.B. Chhetri, M.R. Islam // *Petroleum Science and Technology*. – 2008. – Vol. 26. – Iss. 14. – P. 1619-1631. – DOI: 10.1080/10916460701287607.

48. Гафурова, Д.Р. Изменение пустотного пространства различных литотипов керогенонасыщенных пород доманиковой формации при разных скоростях нагрева / Д.Р. Гафурова, Д.В. Корост, Е.В. Козлова, А.Г. Калмыков, Г.А. Калмыков // Георесурсы. – 2017. – Т. 19. – № 3. – Ч. 2. – С. 255-263. – DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.17>.

49. Gafurova, D. Macropores generation in the domanic formation shales: Insights from pyrolysis experiments / D. Gafurova, A. Kalmykov, D. Korost, G.A. Kalmykov // Fuel. – 2021. – Vol. 289. – Iss. 13. – P. 119933.

50. Wang, L. Research on the reaction mechanism and modification distance of oil shale during high-temperature water vapor pyrolysis / L. Wang, D. Yang, Y. Zhang, W. Li, Z. Kang, Y. Zhao // Energy. – 2022. – Vol. 261. – Iss. 4. – P. 125213. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125213>.

51. Li, S. Carbon-hydrogen isotopic systematics of gases generated in semi-closed hydrous pyrolysis of type I source rock with the presence of formation water: Implications for gas isotope partitioning under supercritical conditions / S. Li, X. Guo, L. Zheng // Marine and Petroleum Geology. – 2022. – Vol. 142. – P. 105735. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105735>.

52. Yanik, J. Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction / J. Yanik, M. Yüksel, M. Sağlam, N. Olukçu, K. Bartle, B. Frere // Fuel. – 1995. – Vol. 74. – Iss. 1. – P. 46–50. – DOI: [doi:10.1016/0016-2361\(94\)p4329-z](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)p4329-z).

53. Kang S. Extraction of Huadian oil shale in subcritical FeCl₂ solution / S. Kang, Y. Sun, S. Deng, S. Li // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 211. – P. 106571. – DOI: [10.1016/j.fuproc.2020.106571](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106571).

54. Yu, C. Oil shale in situ catalytic conversion over clin/SBA-15 composites under subcritical water / C. Yu, Z. Qi, Y. Guo, J. Bian // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2020. – Vol. 152. – P. 104942.

55. Корост, Д.В. Неоднородность строения терригенных коллекторов и типы структуры их пустотного пространства (на примере верхней части тюменской свиты

Урненского нефтяного месторождения Западной Сибири): дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.12 / Корост Дмитрий Вячеславович. – М., 2012. – 175 с.

56. Никифоров А.С. Возможности применения компьютерной микротомографии для анализа и моделирования процессов миграции нефти в почве / А.С. Никифоров, А.А. Пономарев, В.Г. Парфенов, А.А. Марков, М.А. Кадыров // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2017. – № 2. – С. 97-101.

57. Aleksandrov V.M. Digital petrophysics and standard laboratory methods for determining terrigenous container rocks capacitive properties / V.M. Aleksandrov, A.A. Ponomarev, G. Imashev, V.E. Makhatova, A.N. Shakibayeva // Journal of Industrial Pollution Control. – 2017. – Vol. 33. – Iss. 1. – P. 1048-1051.

58. Ponomarev A.A. Tomography in geology: 3d modeling and analysis of structural features of rocks using computed microtomography / A.A. Ponomarev, R.A. Mamadaliev, T.V. Semenova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – P. 012030.

59. Заватский М.Д. Перспективы повышения обоснованности проведения гидроразрыва пласта с использованием результатов комплексной компьютерной томографии и наземных геохимических исследований / М.Д. Заватский, А.А. Пономарев, И.П. Попов, Д.С. Леонтьев // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 5. – С. 9-15.

60. Пономарев, А.А. Методы применения компьютерной микротомографии в геологии / А.А. Пономарев, М.Д. Заватский // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 3. – С. 31-35.

61. Tang, Z. Frequency-selected method to improve microwave heating performance / Z. Tang, T. Hong, Y. Liao, F. Chen // Applied Thermal Engineering. – 2017. – P. 131.

62. Sun, J. Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies / J. Sun, W. Wang, Q. Yue // Materials. – 2016. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 231.

63. Esmaeili, A. Effects of Microwave Radiation on Oil Recovery / A. Esmaeili // American Institute of Physics Conference Proceedings. – 2011. – Vol. 1414. – P. 137-140.

64. Cao, B. Effects of Hybrid Microwave Heating on the Structural and Mechanical Properties of Heavy Oil / B. Cao, V.S. Dergunov, S.N. Chelintsev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2021. – Vol. 57. – Iss. 3.

65. Scales, J.A. Millimeter wave analysis of the dielectric properties of oil shales / J.A. Scales, M. Batzle // Applied Physics Letters. – 2006. - Vol. 89. - Iss. 2.

66. Sun, C. The temperature and mechanical damage investigation of shale with various dielectric properties under microwave irradiation / C. Sun, W. Liu, T. Ma // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2021. – Vol. 90. – Iss. 3-4. – P. 103919.

67. Yang, Z. Experimental investigation of the transformation of oil shale with fracturing fluids under microwave heating in the presence of nanoparticles / Z. Yang, J. Zhu, X. Li, D. Luo // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31. – Iss. 10. – P. 10348-10357.

68. Zhu, J. The experimental study of microwave heating on the microstructure of oil shale samples / J. Zhu, Z. Yang, X. Li, S. Qi, Q. Fang, Y. Ding // Energy Science & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – Iss. 3. – P. 809-820.

69. Ribas, L. The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process / L. Ribas, J. Neto, A.B. Franca, H.P. Alegre // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Vol. 152. – P. 156-164.

70. Герке, К.М. Изучение и анализ современных подходов к построению цифровых моделей ядра и методов моделирования многофазной фильтрации в масштабах порового пространства / К.М. Герке, Д.В. Корост, М.В. Карсанина, С.Р. Корост [и др.] // Георесурсы. – 2021. – № 23. – Т. 2. – С. 197-213.

71. Ponomarev, A.A. Digital core reconstruction research: challenges and prospects / A.A. Ponomarev, M.A. Kadyrov, O.A. Tugushev, D.A. Drugov // Geology, Ecology, and Landscapes. – 2022. – Vol. 8. – Iss. 8. – P. 1-8.

72. Tissot, B.P. Petroleum formation and occurrence / B.P. Tissot, D.H. Welte. – Second revised and enlarged edition. – Springer Science & Business Media, 2013. – 702 p.

73. Johnson, R.C. Assessment of in-place oil shale resources of the Green River Formation, Piceance Basin, western Colorado / R.C. Johnson, T.J. Mercier, M.E. Brownfield, M.P. Pantea, J.G. Self // Geological Survey Fact Sheet. – 2009. – Vol. 3012. – 6 p.

74. Dyni, J.R. Geology and Resources of Some World Oil-Shale Deposits: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005-5294 / J.R. Dyni. – 2006. – 42 p.

75. Polishchuk, A.M. Current status of oil recovery from Bazhenov formation: Efficiency analysis of existing technologies and new approach / A.M. Polishchuk, S.A. Vlasov, S.E. Yakush // Physical and Mathematical Modeling of Earth and Environment Processes. – Springer, Cham, 2018. – P. 395-410. – DOI: 10.1007/978-3-030-11533-3_39.

76. Peters, K.E. The biomarker guide. Volume 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history / K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan. – Cambridge university press, 2007. – 492 p. – DOI: 10.1017/CBO9780511524868.

77. Glasby, G.P. Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview / G.P. Glasby // Resource Geology. – 2006. – Vol. 56. – Iss. 1. – P. 83-96. – DOI: 10.1111/j.1751-3928.2006.tb00271.x.

78. Walters, C.C. Origin of Petroleum / C.C. Walters // Springer Handbook of Petroleum Technology. – Springer, Cham, 2017. – P. 359-379. – DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-49347-3_10.

79. Connan, J. Time-temperature relation in oil genesis: geologic notes / J. Connan // AAPG Bulletin. – 1974. – Vol. 58. – Iss. 12. – P. 2516-2521.

80. Pikovskiy Y.I. Mineral oil: the development of ideas about the inorganic origin of oil and gas deposits / Y.I. Pikovskiy. – Moscow: INFRA-M, 2021. – DOI: 10.12737/1206680.

81. Biot, M. Memoir sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique /Par M. Biot //Memoirs Academic of Royal Science Institution France. – 1835. – Vol. 13. – P. 39.

82. Treibs, A. Chlorophyll and hemin derivate in bitumens, rocks, oil, waxes and asphalts / A. Treibs // Annals Chemistry. – 1934. – Vol. 510. – P. 42–62.

83. Murzakhanov, F. Conventional and high-field pulsed EPR experimental studies on Bazhenov oil formation under the influence of 50 Hz electromagnetic field / F. Murzakhanov, A. Ponomarev, K.M. Amine // Fuel. – 2023. – Vol. 334. – P. 126580.

84. Ponomarev, A.A. Impact of geomagnetic fields on the geochemical evolution of oil / A.A. Ponomarev, M. Gafurov, M.A. Kadyrov, O.A. Tugushev // Processes. – 2022b. – Vol. 10. – Iss. 11. – P. 2376.

85. Ponomarev A.A. A new set of search criteria for oil deposits in oil-bearing sediments based on geochemical and geophysical information / A.A. Ponomarev, V.M. Alexandrov, D.A. Kobylinskiy, M.A. Kadyrov // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 208. – Iss. 3. – P. 109794.

86. Ponomarev, A.A. Magnetic field impact on geochemistry of soluble organic matter when heat-treating oil shales and search for analogies in nature / A.A. Ponomarev, M.A. Kadyrov, M. Gafurov, M.D. Zavatsky // Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. – 2022. – Vol. 129. – Iss. 2. – P. 103306.

87. Evans, C.R. Evolution and alteration of petroleum in western Canada / C.R. Evans, M.A. Rogers, N.J.L. Bailey // Chemical Geology. – 1971. – Vol. 8. – Iss. 3. – P. 147-170.

88. Mogilevskii, G.A. Geochemical Methods of Prospecting and Exploration for Petroleum and Natural Gas / G.A. Mogilevskii, A.A. Kartsev, Z.A. Tabasarsanskii [et al.] – 1959.

89. Andreev, P.F. Transformation of Petroleum in Nature / P.F. Andreev, A.I. Bogomolov, A.F. Dobryanskii // International Series of Monographs in Earth Sciences. – Elsevier, 2013. – Vol. 29. – 484 p.

90. Milner, C.W.D. Petroleum transformations in reservoirs / C.W.D Milner, M.A. Rogers, C.R. Evans // Journal of Geochemical Exploration. – 1977. – Vol. 7. – P. 101-153.

91. Bailey, N.J.L. Bacterial degradation of crude oil: comparison of field and experimental data / N.J.L. Bailey, A.M. Jobson, M.A. Rogers // Chemical geology. – 1973. – Vol. 11. – Iss. 3. – P. 203-221.

92. Bailey, N.J.L. Alteration of crude oil by waters and bacteria-evidence from geochemical and isotope studies / N.J.L. Bailey, H.R. Krouse, C.R. Evans, M.A. Rogers // AAPG Bulletin. – 1973. – Vol. 57. – Iss. 7. – P. 1276-1290.

93. Tissot, B.P. Petroleum formation and occurrence / B.P. Tissot, D.H. Welte. – Springer-Verlag, 1984. – 414 p.

94. Конторович, А.Э. Геохимия органического вещества кембрия Предъенисейской субпровинции: (по результатам бурения скважин Восток-1 и Восток-3) / А.Э. Конторович, Е.А. Костырева, С.В. Сараев, В.Н. Меленевский, А.Н. Фомин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 6. – С. 737-750.

95. Poturay, V.A. Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor–water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka / V.A. Poturay, V.N. Kompanichenko // *Geochemistry International*. – 2019. – Vol. 57. – Iss. 1. – P. 74-82.

96. Galimov, E.M. Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the Uzon caldera, Kamchatka / E.M. Galimov, V.S. Sevast'yanov, G.A. Karpov, A.I. Kamaleeva [et al.] // *Geochemistry International*. – 2015. – Vol. 53. – Iss. 12. – P. 1019-1027.

97. Кобылинский, Д.А. Прикладные аспекты применения стабильных изотопов в нефтегазовой геологии / Д.А. Кобылинский, М.Д. Заватский // Сборник научных трудов X Международного научно-технического конгресса Студенческого отделения общества инженеров-нефтяников – Society of Petroleum Engineers (SPE), 2016. – С. 76-77.

98. Кобылинский, Д.А. Разработка методики изотопного каротажа скважины с целью выявления продуктивных пластов и оценки их свойств / Д.А. Кобылинский // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 18-22 мая, 2015 г. – Тюмень, 2015а. – Т. 1. – С. 70-73.

99. Кобылинский, Д.А. Разработка методики изотопного каротажа скважины с целью выявления продуктивных пластов и оценки их свойств / Д.А. Кобылинский // Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли: сборник научных трудов IX Международной научно-технической конференции студенческого отделения общества инженеров-нефтяников – Society of Petroleum Engineers (SPE). – Тюмень: ТюмГНГУ, 2015б. – С. 146-148.

100. Koons, C.B. Effects of Depositional Environment and Postdepositional History on Chemical Composition of Lower Tuscaloosa Oils / C.B. Koons, F.L. Peirce, J.G. Bond // AAPG Bulletin. – 1972. – Vol. 56. – Iss. 3. – P. 633-634.

101. Сюняев, З.И. Концентрация сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и методы ее регулирования / З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – Т. 16. – № 7. – С. 484-489.

102. Evdokimov, I. Rheological Evidence of Structural Phase Transitions in Asphaltene-containing Petroleum Fluids / I. Evdokimov, N. Eliseev, D. Eliseev // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2001. – Vol. 30. – Iss. 3. – P. 199-211.

103. Evdokimov, I. Effect of Asphaltenes on the Thermal Properties of Emulsions Encountered in Oil Recovery Operations / I. Evdokimov, N. Eliseev, D. Eliseev // Fuel. – 2004. – Vol. 83. – Iss. 7. – P. 897-903.

104. Yen, T. Asphaltenes and asphalts, vol. 1 (Developments in petroleum science, vol. 40A) / T. Yen, G. Chilingarian. – New York: Elsevier, 1994. – 477 p.

105. Yen, T. Asphaltenes and asphalts, vol. 2 (Developments in petroleum science, vol. 40B) / T. Yen, G. Chilingarian. – New York: Elsevier, 2000. – 621 p.

106. Dolomatov, M. Low-temperature thermal decomposition of heavy petroleum distillates: interconnection between the electrical properties and concentration of paramagnetic centres / M. Dolomatov, M. Gafurov, A. Rodionov, A. [et al.] // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 155. – Iss. 1. – P. 012007.

107. Piccinato, M. Crude Oil by EPR // Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization / M. Piccinato, C. Guedes, E. Di Mauro. – InTech, 2012. – P. 147-168.

108. Zhao, X. Porphyrins in Heavy Petroleums: A Review / X. Zhao, C. Xu, Q. Shi // Structure and Bonding. – 2016. – Vol. 168. – P. 39-70.

109. Абызгильдин, Ю.Н. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей / Ю.Н. Абызгильдин, Ю.Н. Михайлюк, К.С. Яруллин, А.А. Ростовская. – М.: Наука, 1977. – 88 с.

110. Qin, P. Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Biological Systems by Using Spin Labels, Spin Probes, and Intrinsic Metal Ions. Part A. Methods in Enzymology / P. Qin, K. Warncke. – Published by Academic Press, 2015a. – Vol. 563. – 684 p.

111. Qin, P. Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Biological Systems by Using Spin Labels, Spin Probes, and Intrinsic Metal Ions. Part B. Methods in Enzymology / P. Qin, K. Warncke. – Published by Academic Press, 2015b. – Vol. 564. – 613 p.

112. Trukhan, S. In Situ Electron Spin Resonance Study of Molecular Dynamics of Asphaltenes at Elevated Temperature and Pressure / S. Trukhan, V. Yudanov, A. Gabrienko [et al.] // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28. – Iss. 10. – P. 6315-6321.

113. Wang, W. Effect of Temperature on the EPR Properties of Oil Shale Pyrolysates / W. Wang, Y. Ma, S. Li, J. Shi, J. Teng // Energy Fuels. – 2016. – Vol. 30. – Iss. 2. – P. 830-834.

114. Dolomatov, M.U. Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates / M.U. Dolomatov, A.A. Rodionov, M.R. Gafurov, A.V. Petrov [et l.] // Magnetic Resonance in Solids. – 2016. – Vol. 18. – Iss. 1. – P. 16101-16108.

115. Гарифьянов, Н.С. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах / Н.С. Гарифьянов, Б.М. Козырев // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 30. – № 2. – С. 272–276.

116. Gutowsky, H. Carbonaceous Free Radicals in Crude Petroleum / H. Gutowsky, B. Roger Ray, R. Rutledge, R. Unterberger // The Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 28. – P. 744-745.

117. O'Reilly, D. Paramagnetic Resonance of Vanadyl Etioporphyrin I / D.E. O'Reilly // The Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 29. – P. 1188-1189

118. Zavoisky, E. Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields / E. Zavoisky // Journal of Physics (Academy of Sciences of the USSR). – 1945. – Vol. 9. – Iss. 3. – P. 211-216.

119. Gafurov, M.R. EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes'

aggregation / M.R. Gafurov, M.A. Volodin, A.A. Rodionov, A.T. Sorokina [and etc.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 166. – P. 363-368.

120. Mukhamatdinov, I. Study of the oxidized and non- oxidized bitumen modified with additive «adgezolin» by using electron paramagnetic resonance / I. Mukhamatdinov, M. Gafurov, A. Kemalov, A. Rodionov, G. Mamin, P. Fakhretdinov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 155. – Iss. 1. – Art. 012004.

121. Gizatullin, B. Proton–Radical Interaction in Crude Oil – A Combined NMR and EPR Study / B. Gizatullin, M. Gafurov, A. Rodionov, G. Mamin, [et al.] // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32. – Iss. 11. – P. 11261-11268.

122. Абдрафикова, И.М. Влияние микроволнового воздействия на извлечение и состав природных битумов из битуминозных пород и свойства их асфальтенов / И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, С.М. Петров, Ю.М. Ганеева, Д.В. Горячих // Экспозиция Нефть Газ. – 2013. – Т. 5. – № 30. – С. 27-33.

123. Djimasbe, R. Deep insights into heavy oil upgrading using supercritical water by a comprehensive analysis of GC, GC-MS, NMR, and SEM-EDX with the Aid of EPR as a complementary technical analysis / R. Djimasbe, M.A. Varfolomeev, A.A. Al-Muntaser, C. Yuan, [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – Iss. 1. – P. 135-147.

124. Ферриты: Энциклопедический справочник [В 5 т.]. Т. 1: Магниты и магнитные системы / А.В. Куневич, А.В. Подольский, И.Н. Сидоров. – Санкт-Петербург: Лик, 2004. – 358 с.

125. 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.

126. Вертиевец, Ю.А. Геологическое обоснование освоения трудноизвлекаемых запасов нефти кероген-глинисто-силицитовых пород бажендовской свиты района Краснотенинского свода: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.12 / Вертиевец Юлия Александровна. – М., 2011. – 154 с.

127. Russkih, E.V. Using the chromatographic analysis for oil-oil correlation, percentage calculation of the multiple-zone well production / E.V. Russkih, K.Y. Murinov //

SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition. – 2016. – P. 181978-181978.

128. Xu, M. Organic geochemical signatures of source rocks and oil-source correlation in the Papuan Basin, Papua New Guinea / M. Xu, D. Hou, X. Lin, J. Liu, W. Ding, R. Xi÷e // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 210. – Iss. 1. – P. 109972. – DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109972.

129. Márquez, G. Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems. / G. Márquez, A. Morato, M.A. Guzmán, C. Boente, C. Witt // Marine and Petroleum Geology. – 2022. – Vol. 138. – P. 105545. – DOI: 10.1016/j.marpetgeo.

130. Márquez, G. Study on spatio-compositional variations and source facies for oils from the Central Wrench Corridor of the Oriente Basin (Ecuador) / G. Márquez, L. González, A. Permanyer, C. Boente, M.A. Guzmán, E. Lorenzo // Journal of South American Earth Sciences. – 2022. – Vol. 113. – P. 103672. – DOI: 10.1016/j.jsames.2021.103672.

131. Ogbesejana, A.B. Stable Isotope Geochemistry of the Organic Elements within Shales and Crude Oils: A Comprehensive Review / A.B. Ogbesejana, B. Liu, M. Ostadhassan // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – Iss. 1. – P. 34. – DOI: 10.3390/molecules27010034.

132. Sadeghtabaghi, Z. Introducing a Novel Approach for Oil-Oil Correlation based on Asphaltene Structure: X-ray Diffraction / Z. Sadeghtabaghi, A.R. Rabbani, A. Hemmati-Sarapardeh // Acta Geologica Sinica (English Edition). – 2021. – Vol. 95. – Iss. 6. – P. 2100-2119. – DOI: 10.1111/1755-6724.14709.

133. Chen, J. Formation mechanism of condensates, waxy and heavy oils in the southern margin of Junggar Basin, NW China / J. Chen, C. Deng, X. Wang, Y. Ni, Y. Sun, Z. Zhao, D. Liang // Science China Earth Sciences. – 2017. – Vol. 60. – Iss. 5. – P. 972-991. – DOI: 10.1007/s11430-016-9027-3.

134. Vorob'eva N.S. The “unresolved mixture” of petroleum hydrocarbons / N.S. Vorob'eva, A.A. Petrov // Petroleum Chemistry. – 2003. – Vol. 43. – Iss. 1. – P. 1-4.

135. Прищеп, О.М. Практикум по дисциплине «Геохимия пород нефтегазоносных бассейнов» [Учебное издание] / О.М. Прищеп, В.С. Никифорова;

под ред. А.М. Жарков; Минобрнауки России. – Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 2024. – 132 с.

136. Stoltzfus, J. Student's t-test for independent samples / J. Stoltzfus // International Journal of Academic Medicine. – 2015. – Vol. 1. – Iss. 1. – P. 27. – DOI: <https://doi.org/10.4103/2455-5568.172708>.

137. Rivas-Ruiz, R. Del juicio clínico al modelo estadístico. Diferencia de medias. Prueba t de Student / R. Rivas-Ruiz, M. Pérez-Rodríguez, J.O. Talavera // Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social. – 2013. – T. 51. – P – 300-303.

138. Schuurs, A. Statistics for dentists (VIII). Student t-test / A.H. Schuurs, H.J. Duivenvoorden, M.A. van't Hof // Nederlands Tijdschrift Voor Tandheelkunde. – 1993. – Vol. 100. – Iss. 11. – P. 495. – DOI: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11917883>.

139. MacFarland, T.W. Student's t-Test for Independent Samples / T.W. MacFarland // Introduction to Data Analysis and Graphical Presentation in Biostatistics with R. – Springer, 2014. – P. 17-46. – DOI https://doi.org/10.1007/978-3-319-02532-2_3.

140. Pandey, R. Commonly used t-tests in medical research / R. Pandey // Journal of the Practice of Cardiovascular Sciences. – 2015. – Vol. 1. – Iss. 2. – P. 185–188. – DOI: <https://doi.org/10.4103/2395-5414.166321>.