

Т. Т. КЛУБОВА

ГЛИНИСТЫЕ
МИНЕРАЛЫ
И ИХ РОЛЬ
В ГЕНЕЗИСЕ,
МИГРАЦИИ
И АККУМУЛЯЦИИ
НЕФТИ

Т. Т. КЛУБОВА

430

ГЛИНИСТЫЕ
МИНЕРАЛЫ
И ИХ РОЛЬ
В ГЕНЕЗИСЕ,
МИГРАЦИИ
И АККУМУЛЯЦИИ
НЕФТИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва, 1973

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

В монографии изложены результаты систематических, выполненных по единому плану минералого-петрографических и экспериментальных исследований, посвященных установлению роли глинистых минералов во всех процессах, связанных с генезисом, миграцией и аккумуляцией нефти. Экспериментально установлен и теоретически обоснован механизм взаимодействия глинистых минералов с органическим веществом и нефтяными углеводородами на всех стадиях образования и существования последних (на начальном этапе, в путях миграции, при формировании коллекторских и экранирующих свойств пород). Выявлены факторы, определяющие участие и значение глинистых минералов в формировании порового пространства коллекторов. Показана роль структурно-текстурных особенностей глинистых пород и органического вещества в формировании фильтрационных и экранирующих свойств глинистых пород. Создана классификация глинистых и глинисто-алевритовых пород-покрышек в связи с их фильтрационными характеристиками. Составлен атлас текстур пород-покрышек, экранирующих нефтяные и газовые залежи мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности и терригенных отложений девона Волго-Уральской области.

Книга рассчитана на геологов-нефтяников, занимающихся разведкой и разработкой нефтяных месторождений, а также решением теоретических вопросов нефтяной геологии.

Таблиц 11 и 20 клишированных, иллюстраций 96, список литературы 406 назв.



ВВЕДЕНИЕ

Происхождение нефти и формирование ее залежей — сложнейшая научная проблема современного естествознания. Однозначное ее решение имеет большое практическое значение.

В познании процессов генезиса нефти и формирования ее залежей литологическим исследованиям принадлежит ведущая роль.

«Нам совершенно ясно, что полноценное решение проблемы формирования нефтяных залежей, а также решение задач, связанных с выяснением природы процессов заполнения нефтью породы, возможно лишь при условии привлечения к рассуждениям общего характера конкретных данных всестороннего изучения горных пород совместно с включенными в них углеводородами» (Авдусин, 1955).

На длительном пути своего образования и существования нефть постоянно находится в теснейшем контакте с минеральной массой осадка, а затем и породы. Сложные геохимические процессы приспособления минерального состава отложений к физико-химическим условиям, характерным для седиментогенеза, диагенеза и катагенеза, т. е. преобразование аллотигенных компонентов и аутигенное минералообразование, часто протекают при непосредственном участии органического вещества, заключенного в этих отложениях. Минеральная часть пород, в свою очередь, не остается пассивной, а постоянно и активно воздействует на преобразование органического вещества. Таким образом, имеет место не только контакт, но и взаимное влияние органического вещества и минеральных компонентов.

Поэтому чтобы решить вопрос о том, как образовалась нефть и сформировались ее залежи, необходимо совместно изучать органическое вещество и вмещающие его отложения по единой методике. Только при таком подходе можно оценить участие органического вещества в процессах, протекающих в породах на всех стадиях литогенеза, а значит и в процессе нефтеобразования, и выявить влияние вмещающих отложений на характер преобразования органического вещества. Среди этих отложений главная роль принадлежит

глинистым породам благодаря специфическим свойствам слагающих их глинистых минералов (высокоразвитая поверхность и, как следствие, большая емкость поглощения) и широкому распространению в земной коре.

Глинистые минералы участвуют почти во всех процессах, приводящих к образованию нефти и формированию ее залежей. При их каталитическом действии происходит образование нефтяных углеводородов из захороненного в нефтематеринских отложениях органического вещества. Глинистые минералы воздействуют на уже образовавшиеся углеводороды во время их миграции из нефтематеринских отложений в коллекторы. Окончательное «дозревание» химического состава нефтей, аккумулированных в залежах, осуществляется также под влиянием глинистых и других минералов, слагающих породы-коллекторы. И, наконец, они служат экраном, который, располагаясь на пути миграции флюидов, препятствует дальнейшему движению последних и способствует, таким образом, формированию и сохранению нефтяных залежей.

Систематическому изложению результатов изучения роли глинистых минералов во всех процессах, связанных с генезисом, миграцией и аккумуляцией нефти, и посвящена представленная работа, в которой обобщены многолетние (1954—1970 гг.) исследования автора по этой проблеме.

Работа в основе своей методическая.

В геохимической истории осадочных отложений органическому веществу принадлежит ведущая роль. Об этом неоднократно писали В. И. Вернадский, А. П. Виноградов, Н. М. Страхов, Л. В. Пустовалов, Л. А. Гуляева и др. Органическое вещество стимулирует течение многих геохимических процессов, происходящих в осадках, а затем и породах. Важнейшим из этих процессов является нефтеобразование.

Органическое вещество осадочных пород разнообразно по форме, распределению и взаимоотношению с минеральными компонентами. Изучение этих его особенностей возможно только с помощью минерало-петрографических методов, т. е. при исследовании в шлифах и иммерсионных препаратах.

Первое минерало-петрографическое исследование органического вещества было выполнено В. Т. Белоусовой (Белоусова, Туаев, 1948, 1949). Позднее такие же работы проводили П. П. Авдусин (1953, 1955), автор (1957, 1960^{1,2}, 1961⁴, 1967², 1968^{5,6}, 1970), Л. Г. Орьев (1960) и Е. С. Ларская (1965, 1966). В этот перечень не включены многочисленные и детальные исследования рассеянного органического вещества пород, которые выполнены с применением угле-петрографической методики, так как они охватывают не все заключенное в породах органическое вещество, а только ту его часть, которая представлена углефицированным растительным детритом.

Классификации органического вещества осадочных пород по морфологическим признакам созданы В. А. Успенским (1954) и

Е. С. Ларской (1965), по генетическим признакам — П. П. Авдусиным (1955).

Для разделения органического вещества на типы автор в качестве классификационного признака использовала те минералообразующие процессы, которые являются следствием его преобразования. Это позволило выявить пределы взаимного влияния органического вещества и минеральной части пород, т. е. установить, с одной стороны, роль минеральных компонентов в преобразовании органического вещества и, с другой, — воздействие органического вещества на минеральный состав отложений. Кроме того, появилась возможность оценить участие различных типов органического вещества в нефтеобразовании и в формировании фильтрационных и экранирующих свойств глинистых пород.

Для установления роли глинистых минералов в решении теоретических и практических задач нефтяной геологии необходимы объективные данные о генезисе глинистых минералов и их устойчивости в различных физико-химических обстановках седиментогенеза, диагенеза и катагенеза. В решении некоторых из этих вопросов за последние годы в минералогии глин отмечаются заметные достижения. Перестали быть предметом дискуссии вопросы, связанные с генезисом глинистых минералов и их устойчивостью в различных обстановках седиментогенеза. Прогресс в этой области достигнут благодаря фундаментальным исследованиям современных осадков, выполненным отечественными и зарубежными учеными (Correns, 1937; Correns, Barth, Eskola, 1939, Neeb, 1942, Grim, Dietz, Bradley, 1949; Страхов 1954, 1960; Ратеев, 1954, 1960, 1964; Ерошев-Шак, 1961_{1,2}; Горбунова, 1960, 1962, 1963_{1,2}; Ратеев, Покидин, Хеиров, 1963).

Однако не было установлено, насколько глубоко в диагенезе и катагенезе изменяются внесенные в бассейн глинистые минералы, т. е. степень их устойчивости на этих этапах осадочного процесса.

Автор много работала над решением этих важных вопросов минералогии глин. Ею изучено действие на глинистые минералы кислот, щелочей, тяжелых жидкостей и растворов органических веществ (Клубова, 1961_{1,4}, 1965₁, 1966₃, 1968_{3,4}, 1970), а также длительное воздействие воды в спокойном состоянии и при постоянном взмучивании (Клубова, 1961₄).

Минералогическим показателем устойчивости любых минеральных видов, в том числе и глинистых минералов, служит сохранность их аллотигенных представителей в различных физико-химических и термодинамических обстановках. Поэтому при минералого-петрографических исследованиях пород, слагающих разрезы нефтяных месторождений, автор уделяла особое внимание минеральным новообразованиям, возникшим как за счет преобразования аллотигенных глинистых и неглинистых минералов, так и путем выпадения их из растворов. Анализ аутигенных минералов и данные о минеральном составе областей питания позволили автору впервые применительно к ископаемым отложениям высказать мнение об аллотигенном

генезисе глинистых минералов в глинах красноцветной толщи Прибалханского района Западной Туркмении (Клубова, 1957). Позднее такой же вывод был сделан и относительно меловых глин Западно-Сибирской низменности (Клубова, 1961_{2,4}).

Индивидуальные отличия в устойчивости глинистых минералов и масштабы аутигенного глинообразования определены автором при изучении глинистых минералов из пород различной гранулометрической принадлежности, слагающих пашийские отложения на территории Урало-Поволжья. Условия образования и существования этих отложений практически тождественны, что очень важно для решения поставленной задачи.

Мысль о возможном участии минералов осадочных пород в нефтеобразовании возникла как следствие использования природных глин в качестве катализаторов крекинга. Еще в начале текущего столетия на бакинских нефтеперегонных заводах катализаторами процесса получения керосина служили бентонитовые глины Южного Кавказа. Использование глин в качестве катализаторов крекинга запатентовано в Германии в 1923 г., а в 1926 г. французский инженер Эжен Гудри впервые употребил для каталитического крекинга бентонитовую глину, обработанную серной кислотой.

Первую попытку использовать каталитические свойства пород для искусственного получения нефти предприняли в 1920 г. К. Кобаяши и К. Ямамото (Kobayashi, Yamamoto, 1927). При температуре 500° С и каталитическом участии японских кислых глин исследователи получили из рыбьего жира нефтеподобные продукты, так называемую «шотландскую нефть». Они же использовали японские кислые глины в качестве катализаторов крекинга.

Систематическое изучение влияния вещества пород на нефтеобразование начал Н. Д. Зелинский (1944), который в период с 1925 по 1931 г. провел ряд опытов по моделированию процесса образования нефти. При температурах, близких к 200° С, и каталитическом действии хлористого алюминия ему удалось из продуктов, встречающихся в животных и растительных остатках, получить смеси углеводородов, подобные нефти.

Исследования в этой области проводил и А. В. Фрост с сотрудниками (1945—1952 гг.), который рассматривал образование нефти как процесс, обусловленный каталитическим влиянием глин определенного типа, а именно монтмориллонитовых. При каталитическом участии этих глин он получил нефтяные углеводороды из продуктов щелочного гидролиза целлюлозы. Кроме того, ему удалось показать, что глины при контакте с органическими веществами уже при низких температурах катализируют реакции дегидратации спиртов, отщепления воды от кетонов, полимеризации и диспропорционирования водорода, приводящего к гидрированию легких олефинов за счет потери водорода частью вещества с образованием тяжелых, бедных водородом продуктов, которые сорбируются глиной.

Необходимо подчеркнуть, что ни в этих, ни в последующих опытах, моделирующих процессы нефтеобразования, не изучались сами породы-катализаторы. Лишь А. В. Фрост (1946) изучил сравнительную каталитическую активность глин из различных месторождений Советского Союза, да и А. И. Богомолов, Н. В. Стригалева и А. И. Смирнова (1955) испытали каталитические свойства природных глин в естественном состоянии в реакциях разложения дифенилэтана.

Опыты по моделированию процесса нефтеобразования ведутся и в настоящее время в нефтяной лаборатории ВНИГРИ под руководством А. И. Богомолова (К. И. Панина, Н. В. Стригалева, А. И. Смирнова, Л. И. Хотынцева) и в лаборатории геохимии нефти ИГиРГИ под руководством А. А. Петрова (А. А. Михновская, Ю. А. Бедов, С. Д. Пустильникова). Катализаторами этих процессов служат либо искусственные алюмо-кремниевые гели, либо природные глины, активированные кислотами.

Но ни в современных, ни в древних морях, в которых накапливается или накапливалось материнское вещество будущей нефти, не встречены отложения со сколько-нибудь значительным содержанием алюмо-кремниевых гелей. Тем более морские воды не являются сейчас и не являлись в прошлом кислотами достаточной концентрации, чтобы быть пригодными для активации глин. Поэтому опыты по превращению органического вещества в нефтяные углеводороды при каталитическом участии синтетических алюмосиликатов или активированных глин, представляя большой интерес для теории вопроса, не позволяют подойти к познанию характера процессов, протекающих в нефтематеринских отложениях. Эти соображения, а также необходимость получения объективных данных о взаимном влиянии нефтеобразования на глинистые минералы реально существующих глин и глинистых минералов на нефтеобразование побудили автора поставить опыты по получению нефтяных углеводородов при каталитическом участии природных неактивированных глин.

Были поставлены две серии опытов.

Первая серия опытов ставилась с целью установления каталитических возможностей природных неактивированных глин, а также получения сведений о сравнительной каталитической активности различных групп глинистых минералов. Поэтому во всех этих опытах использовалось одно и то же органическое вещество (олеиновая кислота), а катализаторами процесса превращения олеиновой кислоты в органические соединения различных классов, в том числе углеводороды и кетоны, служили природные глины монтмориллонитового, каолинитового и гидрослюдистого состава. Во второй серии опытов использовались различные органические вещества (бурый уголь низкой стадии метаморфизма, бурый уголь в смеси с олеиновой кислотой в отношении 2 : 1, сине-зеленые водоросли и антарктический зоопланктон), а катализатором была природная монтмориллонитовая глина — огланлинский бентонит. Кроме того, автор

провела сравнительное изучение природной активированной и неактивированной глины (гумбрин), используемой в опытах А. И. Богомолова во ВНИГРИ, чтобы выяснить особенности воздействия активации кислотами на каталитические свойства глинистых минералов.

Продукты термокатализа изучены в лаборатории геохимии нефти ИГиРГИ С. Д. Пустильниковой и Ю. А. Бедовым под руководством проф. А. А. Петрова.

Автор впервые дала монографическое описание минерального состава и свойств всех катализаторов, которые используются в экспериментах по нефтеобразованию и практике нефтепереработки (Клубова 1965).

На основе экспериментальных данных по получению нефтяных углеводородов из непредельных жирных кислот при каталитическом участии природных глин и данных кристаллохимического изучения глинистых минералов-катализаторов установлена природа каталитической активности глинистых и других минералов осадочных пород и выявлен механизм их взаимодействия с органическим веществом и образованной из него нефтью.

Нефтяные углеводороды, образованные при каталитическом участии глинистых минералов, под действием физических и физико-химических факторов испытывают те или иные перемещения, приводящие к их уходу из нефтематеринских пород в породы-коллекторы. Вне зависимости от механизма этого перемещения в породах должны оставаться вещественные следы его. Автор детально исследовала глинистые и глинисто-алевритовые породы для выявления петрографических следов миграции и тех особенностей глинистых пород, благодаря которым через них могла осуществляться миграция. Петрографическое изучение глинистых и глинисто-алевритовых пород под таким углом зрения проведено впервые.

Для выяснения возможного участия воды, оставшейся после уплотнения в монтмориллонитовых глинах, автор провела эксперименты по отжатию этой воды под действием высоких и сверхвысоких давлений.

За миграцией нефтяных углеводородов из нефтематеринских пород следует их аккумуляция в породах-коллекторах. Дальнейшая судьба нефти тесно связана с поровым пространством коллектора, с теми минералами, которые участвуют в его формировании, и с теми физическими и физико-химическими условиями, которыми характеризуются соответствующие толщи коллекторов.

Минералы, участвующие в формировании порового пространства коллекторов, не только каталитически воздействуют на заполняющую коллектор нефть, но и определяют характер и скорость движения флюида по пласту.

Изучением структуры порового пространства коллекторов многие годы занимался П. П. Авдусин (1929—1955), которому принадлежит заслуга в разработке методики определения этого параметра нефтьсодержащей породы. Дальнейшее развитие идеи о связи структуры

порового пространства коллекторов с их емкостными и фильтрационными свойствами получили в трудах А. А. Ханина (1962, 1965).

Среди факторов, влияющих на формирование порового пространства коллекторов, существенная роль принадлежит глинистым минералам, присутствующим в виде примеси в большинстве коллектирующих нефть пород.

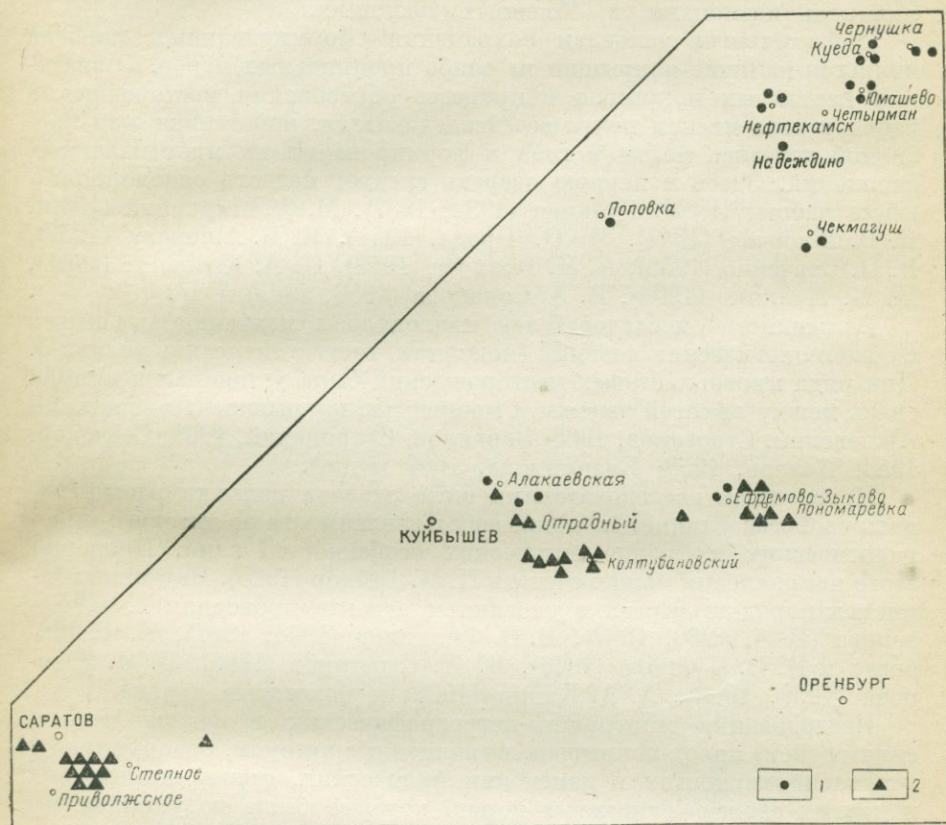


Рис. 1. Обзорная карта исследованных районов Волго-Уральской области. Районы изучения: 1 — пород-коллекторы; 2 — пород-покрышек.

Первые детальные исследования минерального состава глинистых примесей в естественных коллекторах, характера распределения диагенетических и катагенетических преобразований глинистых минералов и аутигенного глинообразования, изменяющих емкостные и фильтрационные возможности коллекторов, выполнены автором (Клубова, 1965₁, 1967₂, 1970) на примере пашийских отложений Волго-Уральской области (рис. 1).

Для проведения этого исследования была разработана методика выделения глинистых примесей из промышленных коллекторов.

Выявленный механизм взаимодействия глинистых минералов и углеводородов нефти в порах пород-коллекторов позволил автору установить критерии воздействия различных глинистых минералов на емкостные и фильтрационные свойства пород-коллекторов. Получены оригинальные экспериментальные данные по изменению проницаемости песчаных пород, содержащих в порах монтмориллонит с различными катионами в обменных позициях.

Обязательным условием сохранения сформированных залежей является наличие покрышки из слабо проницаемых пород. О значении глинистых покрышек в процессе образования месторождений нефти и газа писали почти все исследователи, работавшие над проблемой генезиса нефти и газа и формирования их промышленных скоплений. Здесь в первую очередь следует назвать основополагающие работы И. М. Губкина (1932, 1937), М. Ф. Мирчикка (1946), Д. В. Жабрева (1947), И. О. Брода (1954), К. Б. Аширова (1957), В. П. Савченко (1958), А. Л. Козлова (1959), Н. А. Еременко (1961), М. К. Калинин (1964), В. А. Соколова (1956, 1965) и др.

Большинство исследователей подходило к изучению покрышек с общегеологических позиций (мощности, геотектонические условия). Для ряда многопластовых месторождений была установлена прямая связь между высотой залежи и мощностью покрышки (Дикенштейн, Аржевский, Строганов, 1965; Завьялов, Старинский, 1965; Савченко, 1958; Козлов, 1959; Евдокимова, 1967 и др.).

Некоторыми исследователями была сделана попытка рассматривать свойства глинистых покрышек в зависимости от литолого-минералогических и физико-химических особенностей глин. Пионером этого направления можно считать П. М. Тейлор (1928). Изучение глинистых пород-покрышек в указанном аспекте проводили Т. Ф. Антонова (1964, 1966, 1967), Б. В. Филиппов (1964, 1967), Е. Ф. Шабаяева и В. В. Чулкова (1966), В. П. Строганов (1966), В. М. Лазарева (1966, 1968), А. А. Ханин (1968) и некоторые другие.

Исследования минералого-петрографических и физико-химических свойств пород-покрышек, выполненные автором, базируются на тех закономерностях в изменении физических, физико-химических и других свойств глинистых пород, которые были ею установлены при изучении глинистых минералов, участвующих в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов, а также на выявленном ее работами механизме контактных явлений, протекающих на границе органической и минеральной частей пород (Клубова, 1964, 1965₁, 1966₄, 1967₁, 1968_{2, 3, 4}, 1969). Изучены минеральный состав, физико-химические и структурно-текстурные особенности пород-покрышек месторождений нефти и газа мезозойского возраста на территории Западно-Сибирской низменности и терригенного девона на территории Волго-Уральской области (рис. 1 и 2) и дана оценка их роли в формировании экранирующих свойств глинистых пород. Создана классификация глинистых и глинисто-алевроитовых пород, связывающая текстурные и экранирующие свойства пород. Впервые для пород-покрышек

учтена роль органического вещества в улучшении изолирующих качеств покрышек. Благодаря сравнительному изучению глинистых пород-покрышек мезозойского и девонского возраста выявлено влияние геологического времени на формирование нефте- и газопоруд.

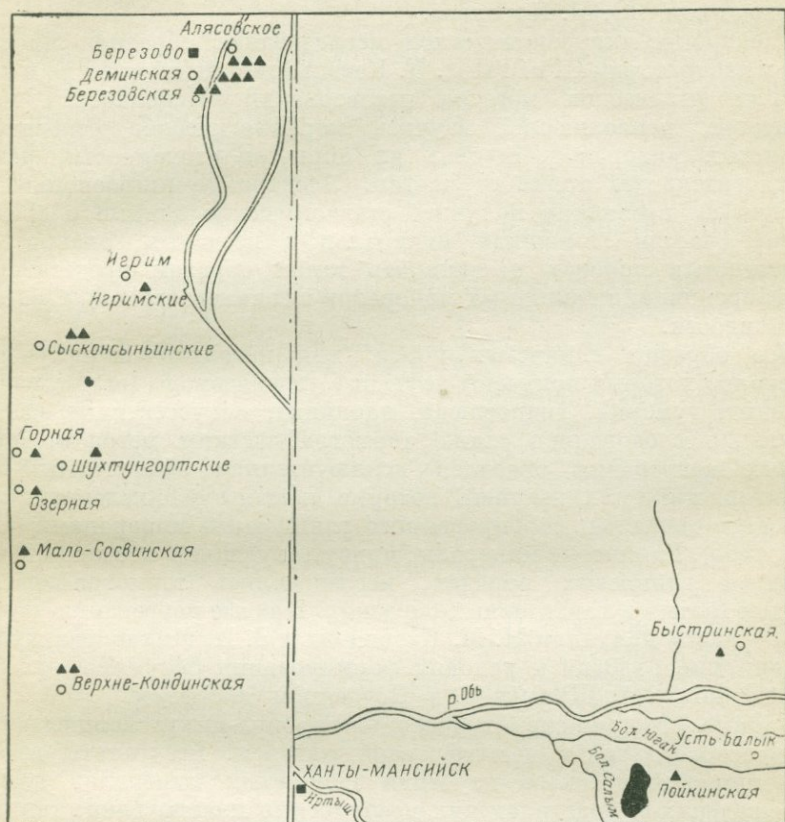


Рис. 2. Обзорная карта исследованных районов Западно-Сибирской низменности.

1 — районы изучения пород-покрышек, 2 — опорные скважины.

Чтобы ответить на поставленные вопросы основным методом исследования глинистых минералов был выбран минералогический (изучение в шлифах и в иммерсионных препаратах). Для уточнения диагностики отдельных минеральных видов, а также для решения некоторых генетических вопросов, таких, например, как воздействие органического вещества пород и нефтяных углеводородов на глинистые минералы, привлекались данные рентгеноструктурного (фотографического и дифрактометрического), электронно-микроскопического и термического анализов.

Все рентгеноструктурные исследования глин фотографическим методом выполнены во ВСЕГИНГЕО А. М. Царевой. Там же проведена рентгеновская съемка микротекстурных особенностей глинистых пород. Дифрактометрическое изучение образцов выполнено в лаборатории физических методов исследования ИГиРГИ под руководством Ю. М. Королева.

Электронно-микроскопическое исследование образцов произведено в лаборатории ИГиРГИ Д. Д. Котельниковым и частично в лаборатории физических методов исследований. Использован метод суспензий, позволяющий изучить морфологические особенности глинистых минералов, степень их окристаллизованности, размер и относительную толщину частиц. Электронно-микроскопические фотографии позволили получить статистические данные о среднем размере частиц глинистых минералов в песчаных, алевроитовых и глинистых породах и составить таким образом представление о дифференциации глинистых минералов в седиментогенезе, т. е. об их устойчивости.

Все образцы глинистых пород, при каталитическом участии минералов которых получены нефтяные углеводороды (огланлинский бентонит, гумбрин, гидрослюда, каолинит, искусственные катализаторы), исследовались также термографическим методом. Метод кривых нагревания оказался исключительно эффективным для характеристики тех реакций, которые связаны с окислением органического вещества, сорбированного глинистыми минералами (Клубова, 1965). Глинистые минералы, присутствующие в песчано-алевритовых и глинистых породах, исследовались термографическим методом только в характерных образцах. Кривые нагревания изученных образцов получили Н. М. Касьянова и З. И. Михайлова в лаборатории минералогии и условий формирования битуминозных свит и частично Е. А. Шурьгина в Почвенном институте.

Данные рентгено-структурного, электронно-микроскопического и термического методов расшифрованы автором. Результаты детального минералогического изучения глинистых минералов как из покрывающих и подстилающих нефтеносные пласты глин, так и из самих продуктивных горизонтов (при котором большое внимание уделялось аутигенному глинообразованию и преобразованию аллотигенных глинистых частиц) позволили автору прокорректировать данные указанных выше физических методов и получить объективное представление о вещественном составе глинистых пород-покрышек и глинистых примесей в коллекторах и стадиях их изменения.

Физико-химические особенности глинистых пород, определяющие их поведение на всех стадиях осадочного процесса, характеризуются величиной обменной емкости, тесно связанной с природой обменных ионов, т. е. с концентрацией и солевым составом пластовых вод. Определение величины обменной емкости глинистых пород производилось по методу Р. Робертсона и Р. Уорда (Robertson a. Word, 1951), видоизмененному Л. И. Кульчицким (1961). Этот метод основан на адсорбции органического красителя (метиленового голу-

бого) активными центрами глинистых минералов. Так как большинство активных центров находится на базальной поверхности глинистых минералов, то полученная таким способом величина обменной емкости может служить косвенным показателем величины активной поверхности глинистых минералов, входящих в состав глинистых пород-покрышек и глинистых примесей в коллекторах. Величина обменной емкости глинистых пород по адсорбции метиленового голубого определена на приборе ФЭК-56 Р. Н. Вдовиной. С этой величиной причинно связаны пластичность, пористость, проницаемость, набухаемость и другие свойства глин.

Набухаемость глин, т. е. их способность увеличивать объем в воде и ее растворах, исследовалась методом измерения разности объемов начального и конечного (Жигач и Яров, 1959). Определение набухаемости глинистых покрышек проведено во ВНИИГАЗ О. К. Макаровым.

Открытая пористость глинистых пород определена в лаборатории ИГиРГИ по методике И. А. Преображенского, основанной на насыщении породы керосином. Величина пористости выводится из отношения объема керосина, прошедшего через поры, к объему породы.

Для выделенных автором типов пород-покрышек определена способность глин к трещинообразованию в условиях объемно-напряженного состояния. Определение проведено на приборе УМГЦ-3 в группе геомеханики горных пород под руководством Н. Н. Павловой.

В конце работы помещен атлас текстур, характерных для пород-покрышек различных нефтегазоносных горизонтов.

Автор выражает искреннюю признательность К. Р. Чепикову за постоянное внимание и помощь в работе. Глубочайшую благодарность автор приносит своим помощницам Е. Ф. Рехлинг и Р. Н. Вдовиной, чей самоотверженный труд позволил получить тот большой объем аналитических данных, которые легли в основу работы.

Автор благодарит также всех названных выше лиц, которые оказали помощь в получении материалов, необходимых для решения поставленных задач.

ГЛАВА I

ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Разделяемая большинством геологов-нефтяников гипотеза органического происхождения нефти вызвала к жизни многочисленные исследования органического вещества осадочных пород, послужившего основой для нефтеобразования. Эти исследования в первую очередь были направлены на изучение состава органического вещества и его распределения по типам пород.

Впервые состав и распределение органического вещества осадочных пород для решения вопроса о генезисе нефти изучил А. Д. Архангельский (1927) на примере современных отложений Черного моря. Позднее такие же исследования проводили П. Д. Траск (Trask, 1932), Н. М. Страхов (1937), К. Ф. Родионова (1939), П. Д. Траск и Х. В. Патнод (Trask and Patnod, 1942), В. В. Вебер (1950), П. В. Смит (Smith, 1952), Н. Б. Вассоевич (1955) и многие другие.

Во всех исследованиях указанного типа для изучения природы органического вещества как современных, так и ископаемых отложений с помощью различных растворителей и комплекса специальных обработок в нем выделяют битуминозные компоненты, гуминовые кислоты, остаточное органическое вещество. Кроме того, изучают элементарный и компонентный составы битумов (масла, смолы асфальтены), элементарный состав гуминовых кислот и остаточного органического вещества. Определяют также отношения $\frac{C}{H}$, $\frac{C}{O+N+S}$, кислого битумоида к нейтральному и другие (Родионова, 1967).

Как эти данные, так и результаты определения $C_{орг}$, по величине которого судят об общем содержании органического вещества в породах, относятся ко всему органическому веществу без указания на принадлежность выделенных групп к тем или иным морфологическим типам органического вещества.

При таком подходе представляет значительные трудности разделение битуминозных веществ в ископаемом органическом веществе на возникшие в самом осадке (сингенетичные) и появившиеся в породе в результате миграции (эпигенетичные).

Кроме того, раздельное изучение извлеченных различными растворителями компонентов органического вещества и нерастворимого остатка, не совсем правильно отождествляемого с буроугольными компонентами углей¹, не позволяет получить представление о морфологических особенностях всего органического вещества, взаимоотношении различных форм его с минеральными компонентами пород и оценить таким образом воздействие последних на характер преобразования различных типов органического вещества.

Необходимость получения этих дополнительных сведений об органическом веществе направляла творческую мысль исследователей по пути поисков таких методов исследования последнего, которые дали бы возможность подойти к познанию всего разнообразия форм и характера органического вещества осадочных пород.

В результате этих поисков было установлено, что форму рассеянного органического вещества, характер его распределения в породе и взаимоотношение с минеральными компонентами породы можно изучить только используя методику минералого-петрографических исследований.

Первое минералого-петрографическое изучение органического вещества было выполнено В. Т. Белоусовой (Белоусова и Туаев, 1948, 1949). Исследовано органическое вещество из окатышей палеозойских пород, извлеченных из линз мелкогалечных конгломератов, входящих в состав непостоянного слоя закированного песчаника (ур. Кызыл-Тепе, Северная Фергана, сборы Н. П. Туаева, 1946). Битуминологическое исследование тех же образцов выполнил В. А. Успенский.

По характеру распределения в породах (плотных гомогенных окремненных известняках, окремненных известняках с частично сохраненной зернистой структурой и тонкозернистых оолитовых известняках) все органическое вещество было разделено на три группы. В первой группе пород оно располагается по трещинам, в двух других — в виде различной формы сгустков, как внутри зерен или оолитов, так и в промежутках между ними. Органическое вещество этих двух групп авторы справедливо считают образованным *in situ*. Однако разделение его на две группы носит условный характер, так как форма сгустков и характер их распределения (беспорядочный и равномерный) определяются только петрографическими особенностями пород (окремненный известняк и тонкозернистый оолитовый известняк), т. е. размером и формой промежутков, в которых выделялось органическое вещество, а характер его распределения один и тот же — внутри зерен, или в промежутках между ними.

Проведенное авторами изучение показало, что органическое вещество в иммерсионных жидкостях в отдельных случаях двупреломляет и отличается друг от друга показателями преломления. По способности растворяться в иммерсионных жидкостях органическое

¹ Часть нерастворимого остатка составляют сорбированные глинистыми минералами очень крупные молекулы тяжелых полимеров, возникшие при каталитическом преобразовании органического вещества.

вещество было разделено на два типа. Первый тип с показателями преломления 1,570—1,598 в иммерсионных жидкостях растворялся. Второй тип органического вещества с показателем преломления выше 1,780 не растворялся.

В дальнейшем при изучении органического вещества осадочных пород В. Т. Белоусова (1955) стремилась сблизить минералого-петрографические и химико-битуминологические методы исследования, что завершилось разработкой люминесцентного метода исследования органического вещества под микроскопом.

Разработанная П. П. Авдусиным (1953) методика иммерсионного исследования глинистых пород с применением дифференциального гравитационного разделения предварительно выделенных гранулометрических фракций позволила подробно исследовать также заключенное в глинах органическое вещество. Было установлено (Авдусин, 1953, Клубова, 1957), что органическое вещество сосредоточено в двух гравитационных фракциях (удельного веса 2,20—1,80 и легче 1,80 г/см³), в которых оно распределено в зависимости от степени его изменения. Наиболее метаморфизованные компоненты органического вещества попадают во фракцию с наименьшей плотностью (фракция легче 1,80 г/см³).

Изучение в шлифах и иммерсионных препаратах дало возможность дифференцировать рассеянное органическое вещество на различные группы и подойти к созданию его классификации по морфологическим или генетическим признакам.

Одну из первых самых общих классификаций рассеянного органического вещества осадочных пород по морфологическим признакам приводит В. А. Успенский (1954). По этой классификации все органическое вещество пород разделено на три типа: 1) молекулярно-дисперсное, присутствующее в виде веществ, сорбированных поверхностно-активными компонентами породы; 2) бесструктурная коллоидная масса, цементирующая частицы породы; 3) детрит, рассеянный в породе в качестве одного из кластических ее элементов.

В. А. Успенский считает, что соотношения между первой и второй формами определяются, по-видимому, соотношениями между сорбционными свойствами породы и содержанием в ней органического вещества. Соответственно этому наибольшую роль сорбированная часть должна играть при прочих равных условиях в органическом веществе глинистых пород.

Классификацию органического вещества по морфологическим признакам провела также Е. С. Ларская (1965, 1966), выполнившая детальное петрографическое изучение рассеянного органического вещества, содержащегося в мезо-кайнозойских отложениях Западного Предкавказья.

Все органическое вещество Е. С. Ларская подразделила на четыре группы, которые, кроме морфологических особенностей, различаются также по характеру контакта с минеральной массой пород.

1. Мельчайшие углистые частички крупнопелитовой размерности (0,001—0,01 мм), имеющие угловатые очертания и четкую границу

с вмещающей минеральной массой, а также черный цвет в проходящем и отраженном свете. Распределены в породе хаотически.

2. Крупные углистые частички (0,01—2 мм), иногда сохраняющие структуру растительных тканей. Черные в проходящем и отраженном свете. Контакт с минеральной массой нечеткой благодаря бурой (в отраженном свете) оболочке из дисперсного материала. Ориентированы параллельно слоистости.

3. Дисперсное органическое вещество, окрашивающее глинистую или карбонатную массу породы в бурый цвет, интенсивность которого зависит от концентрации органического вещества.

Название этой группы органического вещества в классификации неудачно, так как речь идет не вообще о дисперсном органическом веществе, а о такой степени дисперсности, при которой органическое вещество может быть сорбировано минеральной частью породы, т. е. имеется в виду молекулярно- и коллоидно-дисперсное органическое вещество.

4. Прожилки аморфного органического вещества, бурого в проходящем и отраженном свете, неправильной дендритовидной формы с неясными очертаниями. Расположены преимущественно по слоистости пород.

Предложенное Е. С. Ларской деление органического вещества на четыре морфологические разновидности, имеющие характерный контакт с породой, является дальнейшей детализацией морфологических типов органического вещества, вошедших в классификацию В. А. Успенского.

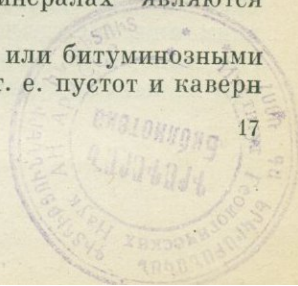
430
Генетическая классификация органических включений в нефтеносных породах создана П. П. Авдусиным (1955). В этой классификации отражена связь постседиментационных преобразований пород с процессами образования органических включений, т. е. показано место органических включений в общем цикле осадочного породообразования. Все органические включения в нефтеносных породах разделены на пять типов.

Первый тип. Заполнение нефтью или битумом первичных сообщающихся поровых каналов. Контакт между органическими и минеральными частицами непосредственный, без указаний на время заполнения нефтью порового пространства породы.

Второй тип. Нефть заполняет только те участки поровых каналов, которые остались свободными после выделения аутигенных минералов. Здесь нефть последний по времени аутигенный минерал. Это тип заполнения промышленных коллекторов нефти.

Третий тип. Нефть присутствует в виде включений в эпигенных минералах. Образование этого типа включений происходит в результате механического вытеснения нефти пластовыми водами, стимулировавшими аутигенное минералообразование. Сохранившиеся включения нефти в аутигенных минералах являются следами когда-то существовавшей залежи.

Четвертый тип. Выполнение нефтью или битуминозными веществами пустот вторичного происхождения, т. е. пустот и каверн



выщелачивания, трещин и т. д. К этому генетическому типу относятся битуминозные включения в конкреционных образованиях из среднетриасовых отложений Челябинского и Анохинского грабен, описанные Л. Г. Орьевым (1960_{1,2}).

Пятый тип. Включения битумов в отдельных зернах кластического материала, а также в виде самостоятельных обломков аллотигенного битуминозного вещества. Здесь имеется в виду перенос битумов вместе с кластическим материалом.

Многолетние минералого-петрографические исследования органического вещества из отложений, слагающих разрезы нефтяных месторождений различных нефтегазоносных провинций СССР, проведенные автором с учетом закономерностей осадочного породообразования, позволили классифицировать органическое вещество на типы по тем минералам, которые возникают при его преобразовании. Автор установила, что независимо от возраста (изучались породы среднеплиоценовой красноцветной толщи Прибалханского района Западной Туркмении, мезозоя Западно-Сибирской низменности и девона Волго-Уральской области) и гранулометрического состава пород (изучались как песчано-алевритовые, так и глинистые разности) в них в разных количественных соотношениях присутствуют три типа органического вещества, различающихся по влиянию на физико-химическую обстановку в осадке, т. е. по аутигенному минералообразованию, и по взаимодействию с минеральной массой осадков.

Первый тип органического вещества присутствует в породе в виде углефицированных растительных остатков различных размеров, от очень крупных до тонко измельченных, не содержащих в своем составе легко гидролизуемых подвижных компонентов. При отсутствии энергичных окислителей изменение этих растительных остатков сводится к потере ими водорода, кислорода, серы и сопровождается образованием аутигенных минералов углерода (графит), титана (анатаз), железа (сидерит и пирит). Возникновение названных выше аутигенных минералов (рис. 3 а, б, в, г) полностью зависит от состава органического вещества, физико-химических условий (рН, Eh, солевой состав иловых вод) и проницаемости пород, причем два последних фактора обуславливали особенности разложения этого типа органического вещества.

Преобразование органического вещества первого типа вызывается главным образом температурой и не сопровождается изменением присутствующих в породе аллотигенных минералов, в том числе и глинистых, равно как и они не влияют на этот процесс. Поэтому первый тип органического вещества не рассматривается здесь более подробно.

Но один из минералов, возникающих при преобразовании этого типа органического вещества, а именно графит, требует особого внимания, прежде всего потому, что принадлежит к числу тех немногих минералов, образование которых в осадочных породах до сих пор не констатировано. Первое указание на возможность образова-

ния графита по органическому веществу, заключенному в осадочных породах, было сделано автором (Клубова, 1957) при изучении глинистых пород красноцветной толщи среднего плиоцена, вскрытых опорной скв. 367 в Небит-Даге.

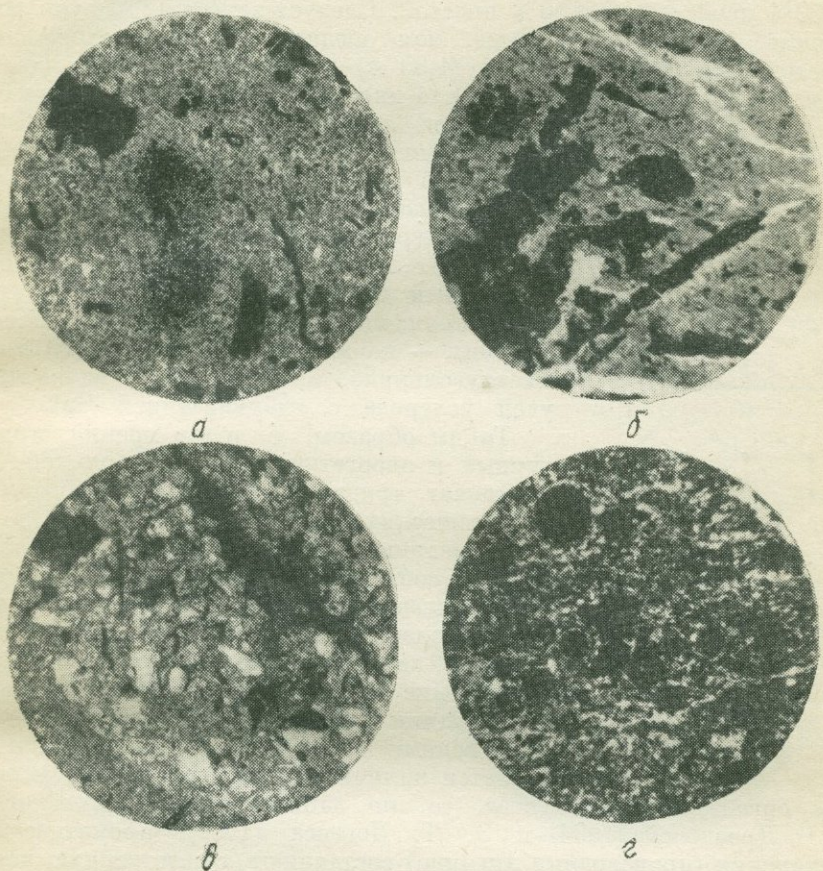


Рис. 3. Органическое вещество первого типа.

a — графит, Поповка, скв. 29, обр. 49, ув. 120, ник. ||; *б* — анатаз, Сысгонсыньинская, скв. 273, обр. 8, ув. 150, ник. ||; *в* — сидерит, Арлан, скв. 7, обр. 43, ув. 20, ник. ||; *г* — пирит, Малососьвенская, скв. 411, обр. 2, ув. 150, ник. ||.

Чтобы представить себе процесс осадочного новообразования графита, необходимо обратиться к анализу его кристаллической структуры (рис. 4). Это типичная слоистая структура, каждый слой которой образован плоскими гексагональными сетками из атомов углерода (рис. 4 *a*). Эти сетки аналогичны гексагонам углерода, существование которых в ароматических соединениях доказал еще

В. Брэгг. Отдельно взятый слой атомов углерода в графите (рис. 4 б) представляет собой как бы гигантскую ароматическую молекулу. Это зрительное впечатление подтверждается и близостью расстояний между углеродными атомами в графите (1,42 Å) и бензоле (1,39 Å). Расстояние 1,39 Å представляет собой длину связи, являющейся на 50% двойной и на 50% простой. Следует заметить, что это расстояние значительно меньше, чем среднее арифметическое длин простой (1,54 Å) и двойной (1,33 Å) связей. Такое уменьшение длины связи обусловлено тем, что плоский бензольный цикл стаби-

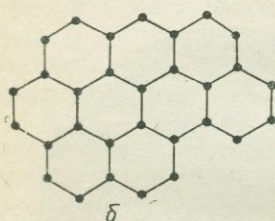
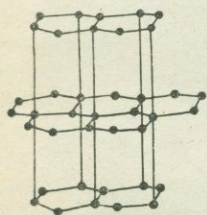


Рис. 4. Структура графита.

а — решетка графита в масштабе; б — один слой атомов углерода.

лизирован за счет сопряжения. Эффект сопряжения характерен также и для плоских гексагонов углерода в графите, благодаря чему длина простой углерод-углеродной связи в графите равна 1,54 Å, 1,42 Å. Кроме того, гексагоны углерода как в графите, так и в бензольном цикле построены без напряжения, так как угол 120° , с одной стороны, — нормальный угол правильного шестиугольника, а, с другой, — валентный угол углерода с гибридизацией Sp^2 .

Таким образом, с точки зрения структурных и энергетических особенностей не возникает трудностей для преобразования ароматических соединений особенно с конденсированными ядрами в графит. При этом должно соблюдаться только одно условие: ароматические соединения не должны иметь алкилпроизводных. Наличие последних сделает энергетически невозможным возникновение графита в диагенезе при преобразовании органического вещества с ароматическими структурными единицами. Что касается наличия таких соединений в исходном органическом веществе, то, по данным С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964) и Э. Т. Дегенса (1967), ароматические соединения (производные лигнина) составляют существенную часть ископаемого органического вещества.

Кроме того, в настоящее время в литологию успешно внедряется методика определения степени измененности осадочных пород по метаморфизму заключенного в них органического вещества. И графит является показателем максимальной углефикации органического вещества, ее пределом. Автору хотелось бы подчеркнуть, что факты нахождения в породе графитизированного органического вещества всегда необходимо тщательно анализировать, ибо графит, как показано выше, может образоваться во втором этапе диагенеза при преобразовании органического вещества определенного состава и по этой причине не всегда может служить показателем преобразованности пород.

Второй тип органического вещества представлен растительными остатками, содержащими значительное количество легко гидролизующихся компонентов, главным образом гуминовых кислот (рис. 5 а, б, в, г). Ко второму типу органического вещества относятся

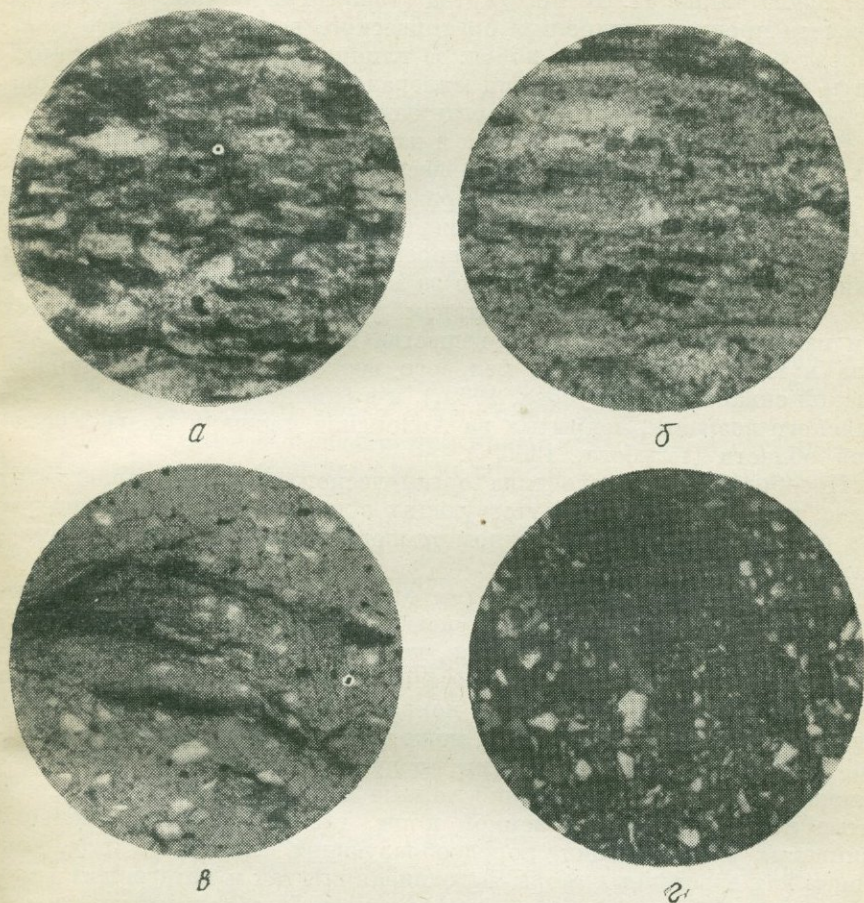


Рис. 5. Органическое вещество второго типа.

а — Омск, скв. 1, обр. 430, ув. 100, ник. ||; б — Омск, скв. 1, обр. 431, ув. 100, ник. ||;
в — Арлан, скв. 7, обр. 50, ув. 120, ник. ||; г — Арлан, скв. 7, обр. 50, ув. 120, ник. ×.

также споры, споровые оболочки, смоляные тельца и другие форменные части растений, а также аморфные темно-бурые гелифицированные продукты разложения растительных остатков, принесенные в бассейн и отложившиеся вместе с терригенными компонентами. Все они, преобразуясь, выделяют легко гидролизующиеся компоненты. Вместе с этими компонентами могут уноситься из органического вещества второго типа и растворимые формы титана и железа.

В некотором удалении от органических остатков иногда можно наблюдать новообразованные кристаллики сидерита, пирита и анатаза, не имеющие четкой связи с органическим веществом. Такого рода новообразования анатаза в песчаных породах угленосных свит наблюдала также Н. В. Рентгартен (1955). Расстояние, на которое уносятся продукты гидролиза органического вещества второго типа, зависит от проницаемости пород. В глинистых породах эти компоненты сорбируются глинистыми минералами, расположенными в непосредственной близости от органических остатков.

В процессе позднего диагенеза и начального катагенеза в молекулах гумусового органического вещества происходит разрыв кислородных связей, в результате которого образуется углекислота (Григорьев, 1954). Ее выделение понижает рН поровых вод и приводит к частичному или полному растворению гидрослюды, неустойчивых в кислой среде, и возникновению за их счет каолинита. Этот процесс, происходящий под действием углекислоты, выделяющейся при изменении органического вещества второго типа, автор наблюдала в глинистых породах мелового возраста, вскрытых опорной Омской скважиной (Клубова, 1960₂), и в глинистых алевролитах пашийского возраста, вскрытых на Арланской площади Волго-Уральской области (Клубова, 1966_{1,2}).

Преобразование этого типа органического вещества происходит также независимо от присутствующих в породе глинистых минералов и стимулируется в основном температурой, повышающей энергию органических молекул.

Непосредственным результатом этого процесса является изменение рН пластовых вод, что, в свою очередь, влечет за собой перестройку тех глинистых минералов, которые в новых условиях существовать не могут. Процесс перестройки протекает чрезвычайно медленно и часто не доходит до конца, до образования устойчивого в данных условиях минерала, а может остановиться на промежуточной стадии. Такими стадийными продуктами изменения глинистых минералов являются смешаннослойные образования, широко развитые во всех участках земной коры, где происходит изменение глинистых и глинизация порообразующих минералов под действием как экзогенных (коры выветривания), так и катагенных (осадочные породы в зоне катагенеза) факторов. Необходимым условием возникновения смешаннослойных образований является низкая проницаемость пород, препятствующая энергичному выносу продуктов разрушения.

Таким образом, температура¹ является главным фактором преобразования органического вещества первого и второго типов. Отличие между ними состоит в том, что органическое вещество первого типа, преобразуясь, не влияет на аллотигенные глинистые минералы, но служит основой для образования целого ряда аутигенных мине-

¹ В преобразовании органического вещества первого и второго типов существенную роль играют также биохимические реакции, которые сопровождают их превращения, но эти реакции, равно как и воздействие других видов энергии, вследствие специфики стоящей перед автором задачи, в работе не освещаются.

ралов, которые частично или полностью его замещают. Органическое вещество второго типа по своему составу не может служить основой для образования аутигенных минералов, но, изменяя характер пластовых вод, вызывает изменения аллотигенных глинистых и неглинистых минералов.

Третий тип органического вещества в изученных породах — органическое вещество, сорбированное глинистыми минералами. Этот тип органического вещества распространен в породах морского происхождения наиболее широко. Интенсивное накопление сорбированного органического вещества в осадках, наследуемого затем породами, обусловлено давно известной способностью глинистых минералов легко сорбировать органическое вещество. Экспериментальные исследования Ю. У. Уайтхауза и Р. С. Мак-Картера (Whitehouse, McCarter, 1953) не только еще раз подтвердили эту способность глинистых минералов, но и выявили избирательность такой сорбции. Ю. У. Уайтхауз и Р. С. Мак-Кэртер показали, что при наличии в морской воде органического вещества глинистые минералы не только не сорбируют из морской воды неорганические катионы, но и легко обменивают катионы, находящиеся в их обменных позициях, на катионы органического вещества.

Однако благодаря особенностям кристаллической структуры глинистых минералов последние могут сорбировать органическое вещество и значит способствовать его каталитическому преобразованию только в том случае, если оно находится в виде коллоидных или истинных растворов. Такое ограничение размера сорбируемого органического вещества обусловлены величиной площади обменной позиции глинистых минералов, которая равна приблизительно 80 \AA^2 (Hendricks, 1944).

Значительное содержание органического вещества, сорбированного глинистыми (и карбонатными) минералами, зависит от характера распределения различных типов органического вещества в бассейнах гумидных зон, которые представляют особый интерес для нефтяников благодаря обилию в них органического вещества.

Чтобы представить себе количество органического вещества, находящегося в растворенном состоянии, и таким образом оценить масштабы участия глинистых минералов в преобразовании органического вещества, необходимо обратиться к подсчетам Б. А. Скопинцева (1950), В. Г. Дацко (1955) и В. А. Успенского (1956), свидетельствующим о том, что в современную геологическую эпоху основную массу органического вещества составляют его растворы — промежуточный продукт минерализации живого вещества как продуцируемого в самом бассейне, так и вносимого реками. По данным Б. А. Скопинцева и Л. Т. Крыловой (1955), изучавших вынос органического вещества крупнейшими реками Советского Союза, в водах рек преобладает (90%) органическое вещество в растворенном состоянии (кроме весенних паводковых вод и вод богатых гумусовыми соединениями). Ежегодно реки Советского Союза вносят в океан $7,0 \cdot 10^8$ т органического вещества.

То огромное количество растворенного органического вещества, которое вносится реками в бассейны гумидных зон и производится в них, не может быть полностью сорбировано глинистыми минералами. Ионно-обменные реакции между глинистыми минералами и растворенным в речных и морских водах органическим веществом протекают очень быстро, причем катионы, располагающиеся на внешних поверхностях глинистых частиц, обмениваются на органические ионы с гораздо большей скоростью, чем межслоевые катионы. Полное завершение реакций обмена неорганических катионов на органические в каолините происходит почти мгновенно, а в монтмориллоните и гидрослюдах занимает несколько часов (Crim, 1953). Большие скорости ионно-обменных реакций приводят к тому, что глинистые минералы сорбируют органическое вещество в верхних горизонтах морской воды энергичней, чем в нижних.

Глинистые минералы, основная часть обменных позиций которых занята органическими ионами, сорбированными в верхних горизонтах морской воды, по мере погружения на дно продолжает дополнительно сорбировать органические ионы из морской воды или обменивать уже сорбированные ионы на более активные, т. е. более крупные, обладающие большими Ван-дер-Ваальсовыми силами, или более полярные. Поэтому когда глинистые минералы попадают в осадок, они уже практически лишены возможности сорбировать новые порции органического вещества. В этом и заключается причина закономерности, отмеченной Н. Д. Стариковой (1959) и Н. М. Страховым (1962) и состоящей в том, что иловая вода всех водоемов значительно обогащена растворенным органическим веществом по сравнению с наддонной.

Н. Д. Старикова (1959) считает, что накопление в иловой воде растворенных органических соединений является следствием интенсивной деятельности бактериального населения илов и их ферментов, разлагающих трупы планктонных организмов, захороненных в осадках. При этом белки расщепляются до водорастворимых аминокислот, жиры распадаются на спирты и жирные кислоты, углеводы также дают кислородные производные, частично растворимые в воде. Такой процесс, безусловно, имеет место, и часть вновь образующегося здесь растворимого органического вещества может дополнительно сорбироваться минеральной массой осадков, но не деятельность бактериального населения илов, а скорость ионно-обменных реакций является в данном случае определяющим фактором.

Осаждение глинистых минералов с органическими ионами в обменных позициях происходит под контролем гидродинамического режима бассейна.

Сорбция глинистыми минералами органического вещества способствует его сохранности и уходу вместе с глинистыми минералами из зоны диагенеза в зону катагенеза, где оно и преобразуется в нефтяные углеводороды (Клубова, 1965). При этом закрепление органических ионов на активных центрах, расположенных на базальных

плоскостях (монтмориллонит, гидрослюда) в бóльшей степени предохраняет их от любого химического изменения, будь то гидролиз или действие энзимов, чем сорбция вокруг краев кристалла и внешних поверхностей (каолинит). Необходимо добавить, что каталитическое преобразование органического вещества практически всегда сопровождается повышением температуры в связи с переходом в зону катагенеза, так что это процесс термокаталитический (Соколов, 1948).

Впервые вопрос о бóльшей сохранности сорбированных органических веществ по сравнению со свободными затронул С. Маттсон (Mattson, 1932), установивший, что протеины, адсорбированные почвенными минералами, значительно лучше сопротивляются микробиологическому разложению, чем протеины свободные. Позже такое же предположение применительно к гумусовым веществам почв высказал С. А. Ваксман (Waksman, 1936) на том основании, что в почвах, богатых глинистыми минералами, гумусовые вещества определяются легче, чем в почвах, бедных глинистым веществом.

Но если глинистые минералы, сорбируя органическое вещество, предохраняют его от бактериального и химического разрушения, то сорбированное органическое вещество, в свою очередь, повышает устойчивость глинистых минералов, защищая их от воздействия агрессивных вод. Под защитным действием сорбированного органического вещества глинистые минералы сохраняются неизменными даже в обстановке, резко отличающейся по физико-химическим параметрам от той, в которой они могут существовать.

Сорбированное органическое вещество положительно влияет также на формирование экранирующих свойств глинистых пород. Оно служит как бы цементом, упрочивающим глинистые породы, благодаря чему они становятся лучшими нефте- и газопорами, чем аналогичные породы, лишённые сорбированного органического вещества. Некоторую роль в улучшении изолирующих свойств глинистых пород играет и органическое вещество второго типа, при преобразовании которого выделяются легко гидролизуемые подвижные компоненты, также сорбируемые глинистыми минералами. В глинистых породах, содержащих органическое вещество второго типа, вокруг его обрывков создаются причудливой формы участки повышенной прочности. Улучшение экранирующих свойств таких пород пропорционально содержанию органического вещества второго типа.

Таким образом, глинистые минералы могут каталитически воздействовать только на органическое вещество третьего типа и на ту часть органического вещества второго типа, которая выделяется при гидролизе последнего. Органическое вещество первого типа и основная масса вещества второго типа не испытывают каталитического влияния пород, а преобразуются под действием главным образом температуры, давая преимущественно газообразные продукты.

ГЛАВА II

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В УСЛОВИЯХ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА, ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА

Устойчивость глинистых минералов тесно связана с термодинамическими и физико-химическими условиями, господствующими на изученном участке земной коры. Изменение этих параметров на всех этапах образования и существования осадочных пород служит как бы региональным фоном, на котором проступают индивидуальные отличия в устойчивости отдельных глинистых минералов. Эти отличия можно было выявить, только изучив глинистые минералы в породах всего гранулометрического спектра, причем в таких отложениях, физико-химические условия образования и существования которых одинаковы или по крайней мере очень близки.

Указанным требованиям полностью отвечают выбранные для исследования нашийские отложения на территории Волго-Уральской области. Глинистые минералы были изучены из песчано-алевритовых пород пласта Д-1 и из подстилающих и покрывающих его глин. Основными аллотигенными глинистыми минералами в этих породах являются гидрослюды и каолинит. Особенно широким распространением пользуются деградированные гидрослюды, что вполне закономерно, так как источником для формирования взвешенного материала и коллоидов рек служила каолиновая кора выветривания пород кристаллического фундамента, постоянно содержащая гидрослюды, как стадийные продукты превращения различных минералов в каолинит.

Рассмотрим поведение названных глинистых минералов в различных гранулометрических типах этих отложений отдельно по сменяющим друг друга во времени этапам осадочного процесса (седиментогенез, диагенез, катагенез).

Седиментогенез. Фундаментальными исследованиями современных осадков, выполненными отечественными и зарубежными учеными, охвачен весь диапазон физико-химических типов водоемов. Результатом этих исследований, обобщенных в монографиях Н. М. Страхова (1954, 1962) и М. А. Ратеева (1964), явился вывод об отсутствии связи между составом глинистых минералов и физико-

химическим типом водоема. Установлено, что «при полном аналогии физико-химической обстановки в пределах одного и того же водоема встречаются весьма разнообразные глинистые минералы часто совместно, в теснейшем смешении» (Страхов, 1962).

Анализ данных о размещении глинистых минералов в современных морских и океанических бассейнах привел М. А. Ратеева к следующим выводам:

1. Набор или ассоциация глинистых минералов донных осадков морского или океанического бассейна всех зон гумидного климата и даже начального этапа возникновения аридных условий в основных чертах не зависит от его геохимических условий.

2. Отсутствует связь глинистых минералов с фациальными типами осадков, иначе говоря, каждый тип осадков не имеет специфического комплекса минералов глинистой фракции.

3. Набор глинистых минералов донных осадков того или иного водоема зависит в основных чертах от состава речных взвесей, поступающих с его водосборного бассейна...

4. Поскольку глинистые минералы морских и океанических осадков зависят от характера выветривания пород и почвообразования на водосборном бассейне, постольку их размещение подчинено, как и в почвенном покрове, климатической зональности.

Подводя итог сказанному, М. А. Ратеев пишет: «Если иметь в виду морские водоемы всех поясов гумидного климата, то приведенные факты о пространственном размещении глинистых минералов, их полиморфных модификаций и абсолютном возрасте не оставляют сомнений в аллотигенной природе основной массы глинистых минералов в донных осадках современных бассейнов» (Ратеев, 1964).

Вывод о том, что накопление глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах происходит под значительным влиянием механической их седиментации, отнюдь не исключает возможности хемогенного образования некоторой части глинистых минералов в стадии седиментогенеза за счет вносимых в бассейн продуктов разрушения материнских пород. Автором, в частности, описаны седиментогенетические новообразования глауконита в глинах мелового возраста, пройденных Березовской, Хантымансийской и Омской опорными скважинами (Клубова, 1960_{1,2}, 1961₄). Изолированные зерна новообразованного глауконита округлой, лапчатой или остроугольной формы внедряются в осадок в виде гелевидных сгустков, размер которых в несколько раз превосходит средний размер присутствующих в нем терригенных частиц. Этот глауконит является нормальным химическим осадком, возникшим при взаимодействии внесенных в бассейн коллоидных растворов, содержащих кремниекислоту и гидраты окисей алюминия и железа, с одновременной сорбцией из морской воды калия и магния. Такое представление о генезисе глауконита развито в работах Л. В. Пустовалова (1933, 1940), Б. Б. Польшова (1956), А. Я. Микее (1936), Г. И. Бушинского (1937), А. В. Казакова и Л. И. Горбуновой (1947), Л. Н. Формозовой (1949) и др.

Интенсивность аутигенного минералообразования в стадию седиментогенеза зависит главным образом от характера выветривания на водосборе. Седиментогенетические новообразования возникают особенно энергично при господстве интенсивного химического выветривания на континенте при значительной пенецпленизации последнего, когда подавляется принос в бассейн терригенного материала. Но и в этом случае поступление глинистых минералов, сформированных на водосборе, продолжает играть доминирующую роль.

Здесь снова необходимо обратить особое внимание на то, что глинистые минералы, принесенные в составе взвесей и коллоидных растворов в морские бассейны, ни в коем случае нельзя отождествлять с терригенными или обломочными минералами, поступающими с ними с водосбора. Глинистые минералы не являются продуктом механического дробления материнских пород, как кварц, полевые шпаты и другие минералы любой степени измельчения. Глинистые минералы, возникая в корах выветривания и в почвах, как энергетически выгодные заместители разрушающихся магматических минералов, сносятся в бассейн седиментации, отлагаются там и продолжают существовать до тех пор, пока не наступят термодинамические и физико-химические условия, препятствующие этому.

Вместе с глинистыми минералами, образованными как синтетическим, так и гидролитическим путем, с водосбора в бассейн седиментации поступают и неизрасходованные на образование глинистых минералов продукты разрушения материнских пород. При соответствующих условиях они могут послужить основой для возникновения разнообразных седиментогенетических минералов, не обязательно только глинистых.

Доказанная на примере изучения современных осадков идентичность комплексов глинистых минералов на водосборе и в зоне осадкообразования дает возможность сделать еще один чрезвычайно важный для суждения об устойчивости глинистых минералов вывод. Он заключается в том, что весьма высокая дисперсность глинистых минералов практически исключает возможность их механического разрушения при переносе (Клубова, 1965).

В седиментогенезе вследствие высокой обводненности осадков гранулометрический тип их не влияет на устойчивость глинистых минералов.

Диагенез. Тотчас после образования осадков начинаются процессы диагенеза, т. е. приспособления разнородных минеральных компонентов друг к другу и к окружающей среде. Результатом этого приспособления должно быть растворение минералов, неустойчивых в физико-химических условиях, господствующих в осадке, и образование из продуктов их разрушения минералов, устойчивых в данной обстановке.

Но если об устойчивости глинистых минералов в различных обстановках седиментогенеза, а значит и во время транспортировки в бассейн седиментации, в настоящее время существует полное единство мнений, то по поводу того, насколько глубоко подвергаются изме-

нениям в диагенезе и катагенезе внесенные в бассейн глинистые минералы, такого единства нет. Однозначное решение этой проблемы представляет значительные трудности вследствие различий в существовании и типах тех пород, в которых глинистые минералы изучаются. Отсутствие полноценного сравнительного материала является главной причиной того разнообразия точек зрения, которые в настоящее время бытуют в литературе.

При рассмотрении вопроса об устойчивости глинистых минералов в диагенезе необходимо помнить указание Н. М. Страхова о том, что «этот процесс протекает в таких термодинамических условиях, которые чрезвычайно близки к термодинамическим условиям, господствовавшим на участке, где шло формирование осадка... Это означает, что источником энергии для протекающих сложных физико-химических процессов на стадии диагенеза являются не изменения термодинамических условий существования системы, а внутренняя энергия самой системы, запасенная в стадии седиментогенеза и освобождающаяся в процессах уравнивания самой системы» (Страхов, 1962, т. II).

Практическое тождество термодинамических условий зоны диагенеза и зоны осадкообразования делает вполне закономерным сохранение принесенных глинистых минералов. Поэтому все возможные изменения их в диагенезе будут обуславливаться лишь внутренними факторами: физико-химической средой осадка и в первую очередь характером иловых вод.

Начальный этап диагенетического преобразования осадков характеризуется значительной обводненностью последних, причем практически отсутствуют различия в составе и концентрации солей в иловых водах и наддонной воде. Затем начинаются и последовательно нарастают процессы, приводящие к потере осадками заключенной в них воды и биохимическому превращению части органического вещества, что влечет за собой изменение концентраций и солевого состава иловых вод и приводит в конечном итоге к образованию поровых вод, в большей или меньшей мере отличающихся от наддонной воды.

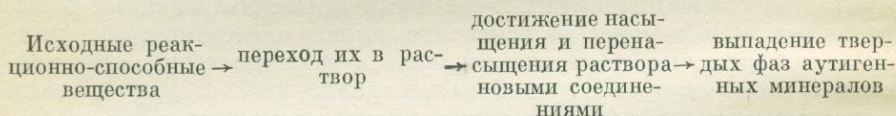
Потеря осадками значительной части пропитывающей их воды, равно как и биохимическое изменение заключенного в них органического вещества, протекает неодинаково в различных гранулометрических типах осадка. В глинистых осадках, богатых органическим веществом первого и второго типов, происходит интенсивное восстановление сульфатов при участии сульфатредуцирующих бактерий. Щелочной резерв иловых вод повышается. В результате нарушения катионного равновесия, вызванного восстановлением сульфатов, происходит выпадение в осадок карбонатов Са и Mg, что приводит к уменьшению их содержания в иловой воде.

Метаморфизм иловых вод, пропитывающих осадки с большим содержанием алевритовых частиц и небольшим — органического вещества, отличается от описанного выше меньшей интенсивностью биохимических процессов. Поэтому в таких осадках концентрация

сульфатов с глубиной почти не меняется или слабо понижается. Таким образом, возникновение иловых вод, отличающихся от наддонной воды, зависит от гранулометрического типа осадка и связанного с ним содержания органического вещества.

Возникновение иловых вод, в разной степени отличающихся от воды наддонной, стимулирует интенсивность процессов, приводящих к установлению физико-химического равновесия в осадках и превращению их в породы. Согласно Н. М. Страхову, таких процессов два. «Первый заключается в «обмене веществ» между наддонной водой и иловым раствором. Исчезающие из осадка в ходе диагенеза O_2 и SO_4^{2-} , а вместе с сульфатным ионом также Ca^{2+} и Mg^{2+} , интенсивно диффундируют в иловый раствор из придонной воды и поглощаются илом. С другой стороны, газы, накопившиеся в илах (CO_2 , NH_3 , H_2S , CH_4 и др.), а также Mn^{2+} , P , Fe^{2+} , SiO_2 , $CaCO_3$ и другие компоненты, обогащающие иловый раствор, медленно диффундируют в наддонную воду. Этот своеобразный «обмен веществ» между осадками и наддонной водой захватывает осадок на глубину до нескольких метров. Именно он позволяет некоторым компонентам, как, например S и Mg^{2+} , накапливаться в осадке в количествах, гораздо больших, чем те, какие имеются в первоначально захороненной в осадке воде. Этот же «обмен веществ» с другой стороны ведет иногда к полному удалению из осадка некоторых компонентов, например внесенной биогенно SiO_2 , в тех случаях, конечно, когда количество ее было вообще незначительно.

Еще существеннее другой процесс, свойственный только осадкам. Дело в том, что сочетания некоторых ионов, находящихся в растворе рано или поздно достигают стадии насыщения раствора тем или иным веществом, которое поэтому и выпадает в осадок, образуя диагенетические минералы. Такими являются лептохлориты, сидерит, родохрозит, сульфиды железа, свинца, цинка и т. д. С началом образования этих аутигенных минералов ранее указанные процессы редукции, растворения и десорбции элементов, понятно, не прекращаются, но между ними и садкой аутигенных минералов устанавливается характерное соотношение:



В целом за счет исходных неравновесных реакционноспособных твердых фаз происходит генерация новых устойчивых аутигенных минералов. Именно таким путем возникло подавляющее большинство аутигенных минералов осадочных пород; немногие из минералов сформировались в седиментогенезе (кальцит, опал, гидроокислы железа, марганца) (Страхов, 1962, т. I).

Первый процесс, приводящий к окончательному оформлению солевого состава вод, представляет для нас особый интерес, так как

именно он определяет степень устойчивости аллотипных глинистых минералов, т. е. их способность к диагенетическим преобразованиям. При этом необходимо помнить о двух особенностях глинистых минералов, благодаря которым их поведение на всех сменяющих друг друга во времени этапах осадочного процесса отличается от поведения всех других минералов. Первая особенность — термодинамическая устойчивость глинистых минералов в зоне диагенеза, где условия температуры и давления практически не отличаются от тех, которые господствовали в седиментогенезе. Согласно основным принципам термодинамики характерным свойством каждой системы, в том числе и минералов, является ее стремление к минимальному уровню энергии, к наиболее низкому потенциалу. Поэтому устойчивость минералов тем выше, чем меньше запас их внутренней энергии. Отсюда вытекает общее представление о различной устойчивости минералов, которая связана антибатной зависимостью с запасом их внутренней энергии. «Соединение тем устойчивее, т. е. тем менее способно к превращениям, чем меньше запас его внутренней энергии. Поэтому понятно, что при прочих равных условиях экзотермические соединения будут более устойчивы, чем эндотермические, причем в принципе среди экзотермических наиболее устойчивыми будут те, образование которых сопровождалось наибольшим выделением тепла, и наоборот» (Сауков, 1946).

Глинистые минералы, образующиеся в корях выветривания и в почвах при экзотермических преобразованиях магматических минералов, обладают среди осадочных минералов максимальной устойчивостью, так как характеризуются минимальным запасом внутренней энергии. Запас внутренней энергии в различных группах глинистых минералов несколько различен, чем и обуславливаются некоторые различия в устойчивости отдельных глинистых минералов.

Вторая особенность глинистых минералов — способность к ионному обмену. Она выражается величиной обменной емкости, колеблется в широких пределах у различных групп глинистых минералов и зависит от структуры их поверхности.

Вследствие неоднородности поверхности глинистых минералов обменные ионы располагаются лишь в тех ее участках, где имеется избыточный отрицательный заряд. Силы, удерживающие обменные ионы в этих активных участках поверхности, различаются как по природе, так и по величине. От природы и величины сил зависит и прочность, с которой хемосорбированные органические и неорганические ионы удерживаются на поверхности глинистых минералов. Чем эта связь прочнее, тем труднее оторвать сорбированные ионы от активного центра. И наоборот, более слабая связь сорбированного иона с активным центром увеличивает возможность его отторжения.

Природой и величиной сил, удерживающих обменные ионы на поверхности глинистых минералов, обуславливаются и различия в скоростях ионно-обменных реакций на различных глинистых

минералах. Реакции ионного обмена протекают с большой скоростью, причем катионы, расположенные на внешних поверхностях, обмениваются быстрее, чем межслоевые. Поэтому обменные реакции в каолините, активные центры которого расположены на внешних поверхностях частиц, протекают почти мгновенно, тогда как и в монтмориллоните и в гидрослюдах на их завершение требуется несколько часов, так как основная масса активных центров этих минералов располагается между силикатными слоями.

Благодаря большим скоростям ионно-обменных реакций глинистые минералы на своем пути через толщу морской воды в осадок должны достигнуть равновесия с катионами морской воды. Дальнейшие изменения обменного комплекса глинистых минералов могут обуславливаться различием в концентрации солей в морской воде и в иловых водах. Как происходят такие изменения видно из опытов Д. Керрола и Х. Старкея (Carrol a. Starkey, 1960), исследовавших воздействие морской воды на обменный комплекс глинистых минералов. Параллельно контролировалось удаление из глинистых минералов SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Во всех группах глинистых минералов исследовались как исходные, так и водородзамещенные образцы.

Результаты опытов свидетельствуют о том, что невозможно достигнуть полного замещения емкости глинистых минералов катионами, растворенными в морской воде. Например, несмотря на наличие в морской воде катионов для замещения 90% обменных позиций монтмориллонита, реально замещено было только 55% их. Таким образом, даже обменный комплекс глинистых минералов не обновляется полностью при контакте с морской водой (35,5%). Необходимо отметить, что в опытах Керрола и Старкея не исследовалась фиксация калия различными глинистыми минералами.

В более ранних по времени опытах Ю. У. Уайтхауза и Р. С. МакКартера (1958) было изучено воздействие искусственной морской воды на обменный комплекс и структуру глинистых минералов, т. е. на способность их к диагенетическим преобразованиям. Они установили, что длительное воздействие искусственной морской воды, лишенной органического вещества, на каолинитовые и гидрослюдистые глины не сказывается на структуре слагающих их минералов, а затрагивает лишь обменный комплекс.

При воздействии искусственной морской воды на монтмориллонит зафиксировано новообразование хлорита и иллита, причем первый начинал развиваться после 30—34 месяцев контакта искусственной морской воды с монтмориллонитом, а иллит через 40—48 месяцев. Авторы показали, что интенсивность изменений монтмориллонитовой глины зависит не столько от концентрации солей, сколько от отношения $\text{MgO} : \text{K}_2\text{O}$. Попытки авторов вызвать заметные изменения монтмориллонита растворами, менее концентрированными, чем морская вода, оказались безуспешными. Во второй серии опытов в искусственную морскую воду было добавлено органическое вещество. Изменение монтмориллонита равно как и других глинистых минералов в этом случае не было констатировано.

Таким образом, описанными выше экспериментами установлено, что диагенетические преобразования глинистых минералов в отсутствие органического вещества — случай в природных водоемах чрезвычайно редкий — не сопровождается изменением аллотигенных гидрослюдов и каолинита, но приводят к частичному преобразованию монтмориллонита и новообразованию на его основе хлорита и иллита. Диагенез глинистых осадков, протекающий в присутствии растворенного органического вещества, т. е. диагенез бассейновых осадков всех водоемов гумидных зон, не приводит к изменению аллотигенных глинистых минералов благодаря избирательной способности глинистых минералов сорбировать органические ионы из растворов. Повышение устойчивости глинистых минералов под защитным действием растворов органических веществ подробно разбирается в первой главе. Здесь же важно только указать на наличие такого процесса, препятствующего постседиментационному преобразованию аллотигенных глинистых минералов.

Итак, основными реакциями, протекающими в диагенезе с участием глинистых минералов, являются реакции ионного обмена, причем интенсивность течения их контролируется количеством растворенного органического вещества.

Второй процесс, способствующий установлению физико-химического равновесия в осадке и превращению осадков в осадочные породы, приводит к возникновению диагенетических минералов. Новообразование глинистых минералов в диагенезе происходит как при преобразовании незначительной части аллотигенных глинистых минералов, так и за счет компонентов, растворенных в иловых водах. В изученных автором папийских отложениях, развитых на территории Волго-Уральской области, новообразование аутигенных глинистых минералов при выпадении из насыщенных растворов распространено значительно шире, чем преобразование аллотигенных глинистых минералов.

Суммируя изложенное, отметим, что при диагенезе осадков различных гранулометрических типов оба процесса, приводящие к установлению физико-химического равновесия в осадке и формированию породы, а именно изменение солевого состава иловых вод и аутигенное минералообразование, часто идут рядом, причем аутигенное глинообразование из растворов имеет значительно большую интенсивность, чем преобразования аллотигенных глинистых минералов.

В диагенезе между устойчивостью глинистых минералов и гранулометрическим типом осадков существует лишь косвенная связь, обусловленная различным содержанием реакционноспособного органического вещества в различных гранулометрических типах осадков.

Катагенез. В катагенезе могут продолжаться некоторые реакции, начатые в диагенезе, ибо они текут очень медленно и иногда наследуются катагенезом. В основном же физико-химическое равновесие достигнуто, и сдвиг его может быть обусловлен либо существенным изменением температуры и давления, либо внедрением вод, солевой состав и концентрация ионов в которых резко отличаются от характера

поровых вод. Автор показала (Клубова, 1965₁), что и температура и давление, имеющие место в стратиффере, не приводят к изменению минерального состава породообразующих компонентов глинистых пород, существенно меняют их физико-механические свойства. Поэтому, как и в диагенезе, основная роль остается за формационными водами. Взаимодействие пластовых вод с глинистыми минералами может осуществляться либо путем непосредственного контакта, либо путем диффузии. Оба эти процесса иногда протекают одновременно.

В катагенезе связь между устойчивостью глинистых минералов и гранулометрическим типом пород становится очень тесной, а в связи с этим главным фактором, который может вызвать их преобразование, оказывается проницаемость пород (Клубова, 1965₁, 1966_{1, 2, 3}, 1967₂, 1968₄).

Интересный материал для суждения о масштабах постседиментационных изменений глинистых минералов в породах с различной проницаемостью получен автором при изучении закономерности распределения частиц различной крупности минералов каолинитовой и гидрослюдистой групп по гранулометрическим типам пород. С этой целью была проведена статистическая обработка данных электронномикроскопических исследований фракции меньше 1 мк этих образцов. Данные о размерах каолинитовых и гидрослюдистых частиц в различных типах пород обобщены в виде двух видов графиков, на которых показаны распределение по типам пород абсолютных содержаний выделенных размерных фракций, а также их соотношения, выраженные в процентах от фракции меньше 1 мк. Методика построения этих графиков и их подробное описание даны в главе V работы. Для разбираемого в этой главе вопроса об устойчивости глинистых минералов нам важен только вывод, вытекающий из этих построений. Он заключается в том, что распределение каолинитовых и гидрослюдистых минералов различной крупности по гранулометрическим типам пород подчиняется в основном закону механической седиментации осадков. Для частиц гидрослюдистых минералов эта закономерность в изученных отложениях очень отчетлива: размер их частиц последовательно возрастает при переходе от глин через алевролиты к песчаникам (рис. 6). Для частиц каолинита фиксируются незначительные отклонения от этого главного направления, обусловленные наложением процесса аутигенного глинообразования (выпадение каолинита из растворов) или преобразования аллотигенных глинистых минералов (каолинизация гидрослюд) в катагенетическую стадию существования пород (рис. 7).

Преимущественно аллотигенный генезис глинистых минералов в глинах и незначительная постседиментационная трансформация их в проницаемых породах устанавливаются также при анализе диаграмм, показывающих соотношения между различными фракциями гравитационного анализа (Клубова, 1957, 1961₃). На этих диаграммах в условном масштабе по оси абсцисс откладываются удельный вес минералогических групп, а по оси ординат — массы

фракций в весовых процентах. На рис. 8 приведены диаграммы гравитационного анализа некоторых образцов глин из различных районов.

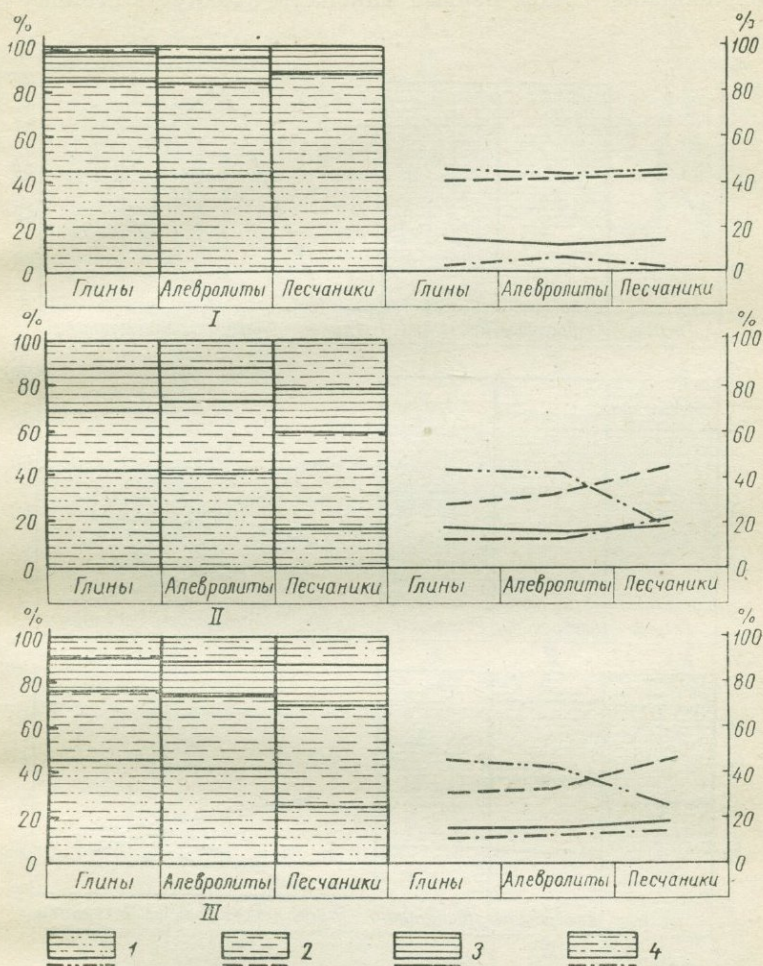


Рис. 6. Распределение гидрослюдистых минералов по крупности частиц в различных гранулометрических типах пород.

I — Ефремово-Зыково; II — Арлан, III — Суммарная. Частицы размером: 1 — $< 0,08\mu$; 2 — $0,08 - 0,2\mu$; 3 — $0,2 - 0,4\mu$; 4 — $> 0,4\mu$.

Кривые для пелитовых и алевритовых фракций этих глин, за исключением опоковидной глины из верхнемеловых отложений, вскрытых Березовской опорной скв. 1-р (рис. 8, e), аналогичны и максимумы кривых обеих фракций совершенно симметричны; лишь для пелитовой фракции удельного веса 1,80 наблюдается как бы

второй максимум. Последнее объясняется повышенным содержанием органического вещества в пелитовой фракции глин по сравнению с алевритовой. На кривой гравитационного анализа пелитовой фракции опоковидной глины первый максимум сдвинут в сторону фрак-

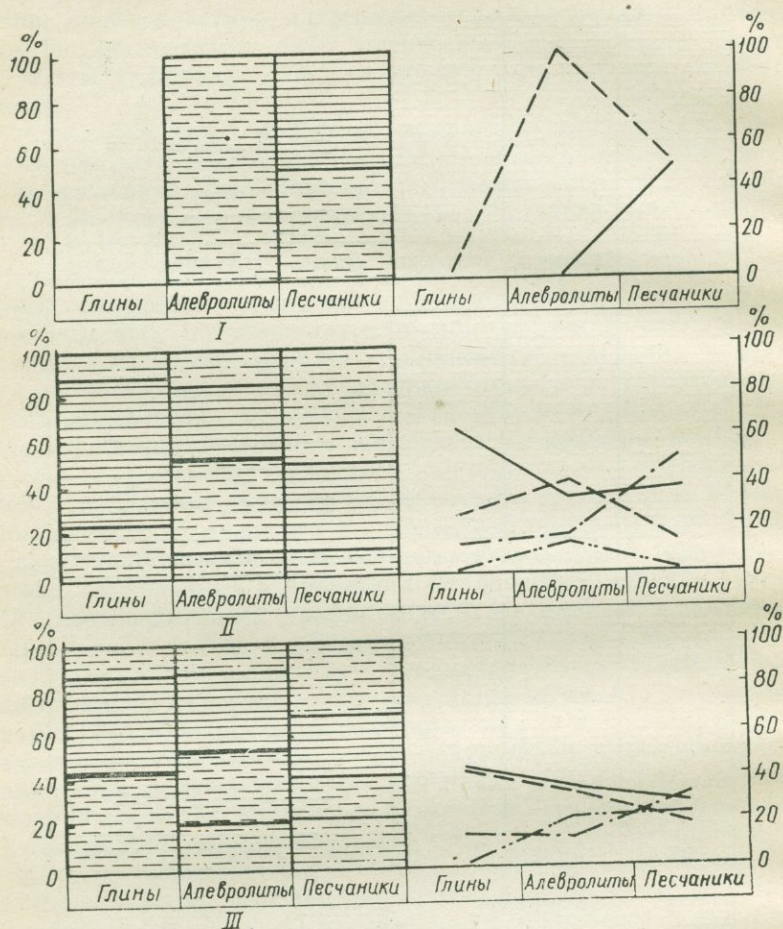


Рис. 7. Распределение каолинита по крупности частиц в различных гранулометрических типах пород.

Условные обозначения см. на рис. 6.

ции удельного веса $2,20-1,80 \text{ г/см}^3$, что связано с большим количеством органического опалового кремнезема в породе, наличием которого обуславливается опоковидность глин. Кривая пелитовой фракции, выделенной из крупнозернистого алевролита (рис. 8, ж), имеет несколько иной вид, что связано с появлением аутигенного каолинита (фракция $2,47-2,20$) и повышенным содержанием дисперсного

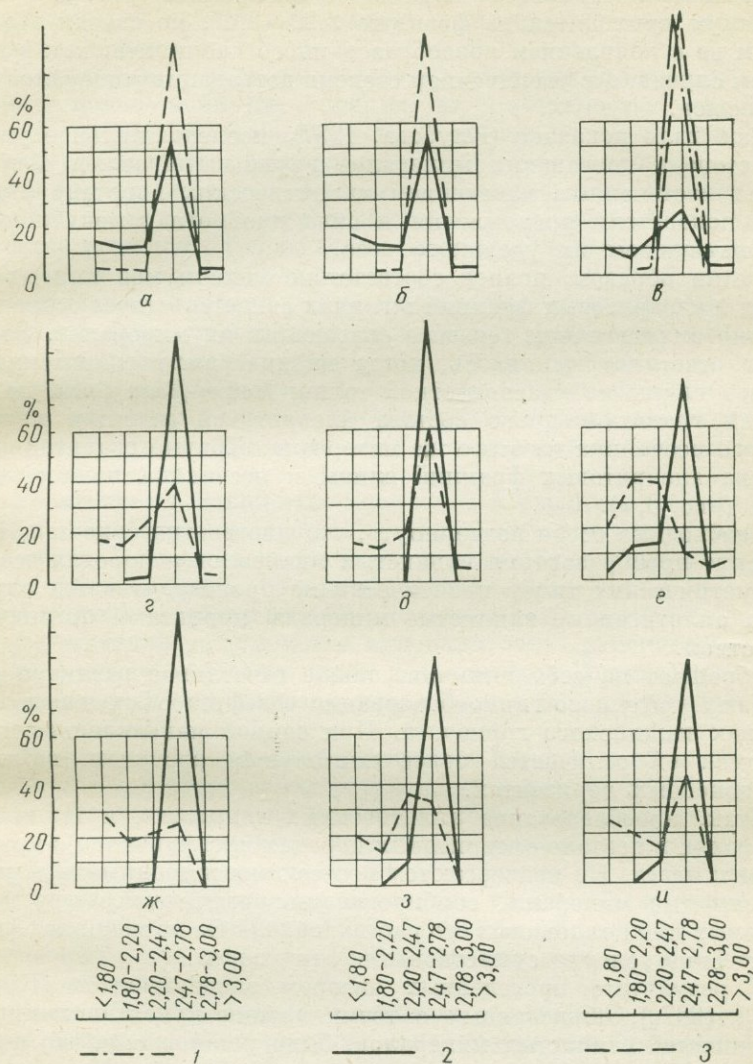


Рис. 8. Кривые гравитационного анализа глин,

а — Челекен; б — Сыртлаңли; в — Небит-Даг, скв. 367; г — Викулово, скв. 2-р; д — Омск, скв. 1-р; е — Березово, скв. 1-р; ж — Арлан, скв. 7; з — Арлан, скв. 6; и — Четырман, скв. 53; 1 — целитовая фракция глин; 2 — алевритовая фракция глин; 3 — алевритовая фракция песчанника.

кремнезема (фракция 2,20—1,80), освободившегося при преобразовании калиевых полевых шпатов в каолинит. На кривой пелитовой фракции мелкозернистого глинистого алевролита (рис. 8, з) второй максимум приходится на фракцию 2,20—2,47, но связан этот максимум не с появлением новообразованного каолинита, как в предыдущем случае, а с увеличением степени деградации минералов групп гидрослюд.

Как было показано (Клубова, 1957), последовательное увеличение степени деградации минералов группы гидрослюд сопровождается постепенным изменением их оптических констант (понижаются показатели преломления и сила двойного лучепреломления) и уменьшением их удельного веса.

Таким образом, полное соответствие максимумов кривых пелитовых и алевроитовых фракций в глинах свидетельствует о преимущественно аллотигенном генезисе слагающих их минералов. Это особенно отчетливо выявилось, когда на диаграмму гравитационного состава глины из красноцветной толщи Небит-Дага была нанесена кривая гравитационного состава алевроитовой фракции мелкозернистого песчаника из этого же интервала. Кривые гравитационного состава алевроитовых фракций глины и песчаника полностью совпали (рис. 8, в).

Необходимо особо подчеркнуть, что диагенетические и катагенетические преобразования глинистых минералов в породах всех гранулометрических типов практически не происходят в тех случаях, когда аллотигенные глинистые минералы пропитаны органическим веществом.

Обращает на себя внимание также отчетливое различие в масштабах аутигенного глинообразования в нефтеносных и водоносных породах пашийского горизонта. При единой направленности этого процесса он отличается более длительным временем протекания в водоносных горизонтах.

Итак, преобразование аллотигенных глинистых и неглинистых минералов в песчано-алевритовых породах прекращается с приходом нефти в пласт. Не подвергаются постседиментационным изменениям и глинистые минералы, сорбировавшие органическое вещество из истинных или коллоидных его растворов, как бы не менялись физико-химические условия существования этих пород.

В результате проведенных автором экспериментов (Клубова, 1965₁, 1967₂), объясненных с точки зрения кристаллохимических особенностей глинистых минералов, было установлено, что повышение устойчивости глинистых минералов под действием нефтяных углеводородов и растворов органического вещества связано с потерей водой ее растворяющей способности в связи с прекращением трансляционных движений молекул воды, в пустоты структуры которой входят молекулы углеводородов нефти. Главным же образом защитное действие органических молекул обусловлено ионно-обменными реакциями, в результате которых нефтяные углеводороды занимают обменные позиции глинистых минералов и прочно удерживаются.

живаются на них не только поляризационными силами, но и дополнительно силами Ван-дер-Ваальса, которые тем больше, чем крупнее органические ионы. Этим же обуславливается и предпочтительная сорбция глинистыми минералами органических ионов из водных растворов.

Основным фактором взаимодействия глинистых минералов и органических ионов является сорбция их поверхностью глинистых минералов и именно теми ее участками, где вследствие дефектов в структуре создается дефицит положительных зарядов.

Органические ионы, занимающие обменные позиции глинистых минералов, не изменяют их структуры. Они лишь контролируют количество межслоевой воды и величину агрегатов глинистых минералов.

Изложенный материал об устойчивости глинистых минералов в седиментогенезе, диагенезе и катагенезе в различных типах осадочных пород позволяет сделать следующие выводы.

1. Глинистые минералы, образованные в зоне выветривания и в почвах как энергетически выгодные заместители магматических минералов, обладают среди минералов осадочных пород максимальной устойчивостью.

2. Устойчивость глинистых минералов в различных гранулометрических типах осадочных пород тем выше, чем ниже проницаемость последних и больше сходство физико-химических условий образования и существования глинистых минералов.

3. При резком различии физико-химических условий на водосборе и в стратифере глинистые минералы будут изменяться в соответствии с проницаемостью пород и характером формационных вод и тем энергичней, чем выше проницаемость и меньше растворенного органического вещества.

4. Процесс преобразования глинистых минералов часто не доходит до конца (до образования устойчивого в данных условиях минерала), а останавливается на промежуточной стадии. Такими стадийными продуктами изменения глинистых минералов являются смешаннослойные образования, широко развитые во всех участках земной коры, где происходят изменение глинистых и глинизация породообразующих минералов под действием как экзогенных (коры выветривания), так и эндогенных (осадочные породы в зоне катагенеза) факторов.

5. Масштабы постседиментационных изменений в изученных породах невелики и полностью контролируются проницаемостью пород, а также количеством и качеством органического вещества.

6. Приход нефти в коллектор прекращает процессы аутигенного глинообразования благодаря сорбции углеводородов нефти поверхностью глинистых минералов. Сорбция глинистыми минералами органических ионов защищает их от воздействия физико-химических условий, резко отличных от тех, в которых они могут существовать.

ГЛАВА III

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ГЕНЕЗИСА НЕФТИ

Нефть образуется в результате ряда химических превращений органического вещества, заключенного в нефтематеринских отложениях. Впервые такое мнение о ее генезисе высказал в 1763 г. М. В. Ломоносов — автор первой гипотезы органического происхождения нефти. Дальнейшее развитие этой гипотезы связано с именами Л. Лекере (Lesguereux, 1886), К. Энглера (1895), Г. Т. Михайловского (1906), Г. Гефера (1907), Г. Потонье (Potonie, 1909, 1912), К. П. Калицкого (1924), А. Д. Архангельского (1927), И. М. Губкина (1932), П. Траска (1932), В. И. Вернадского (1934), Н. Д. Зелинского (1941^{1, 2, 3}), Г. Л. Стадникова (1937) и других исследователей.

Крупным событием в геологии нефти этого периода было опубликование в 1932 г. монографии И. М. Губкина «Учение о нефти», в которой он, обобщив большой фактический материал по геологии нефтегазоносных областей СССР и мира и критически переработав представления различных исследователей о генезисе нефти, создал гипотезу о генезисе нефти как длительном процессе, начинающемся накоплением исходного органического вещества и заканчивающимся разрушением сформированных залежей.

За годы, прошедшие с момента выхода в свет трудов И. М. Губкина (1932, 1937), в решении проблемы генезиса нефти и формирования ее залежей достигнуты значительные успехи. Осуществлены всесторонние исследования современных и древних отложений, направленные на выяснение условий накопления и преобразования органического вещества в нефть, среди которых особенно следует отметить работы В. В. Вебера с сотрудниками, П. Д. Траска, Г. И. Теодоровича с сотрудниками, К. Ф. Родионовой с сотрудниками, П. П. Смита, Н. Б. Вассоевича, Л. А. Гуляевой с сотрудниками, О. К. Бордовского и других исследователей.

Пополнились также наши знания в области геохимии нефти и органического вещества благодаря работам С. С. Наметкина, С. Н. Обрядчикова, А. Ф. Добрянского, В. А. Соколова, В. А. Ус-

пенского и О. А. Радченко, В. Э. Левенсона, А. А. Карцева, П. Ф. Андреева, А. А. Петрова, А. И. Богомолова, К. Ф. Родионовой, Л. А. Гуляевой, И. А. Юркевича, Е. А. Барс, Т. А. Ботневой и др.

Получены интересные данные по различным вопросам, связанным с миграцией нефти. Исследована возможность миграции нефти в воднорастворенном состоянии (Е. Baker, М. И. Гербер, М. Ф. Двали) и в виде раствора в сжатых газах (М. А. Капелюшников, С. Л. Закс, Т. П. Жузе, М. Н. Соколова, Г. Н. Юшкевич, В. И. Сергеевич, Т. П. Сафронова, М. И. Гербер, М. Ф. Двали). Выявлены особенности механизма образования нефтяных и газовых залежей при направленной миграции флюидов (И. О. Брод, В. А. Соколов, В. П. Савченко, А. Л. Козлов, А. И. Леворсен, В. К. Гассоу, С. П. Максимов и др.). Проведены оригинальные исследования по выявлению геологических критериев миграции нефти (К. Р. Чешиков, Е. П. Ермолова, Н. А. Орлова, А. М. Медведева, Т. Т. Клубова, Г. И. Суркова).

Фактический материал, полученный при проведении указанных выше исследований, послужил дополнительным обоснованием гипотезы органического происхождения нефти, и в настоящее время ее разделяет большинство исследователей. Однако не все положения органической гипотезы одинаково хорошо аргументированы, вследствие чего различные исследователи по-разному их трактуют. Существенную помощь в правильном истолковании различных положений гипотезы органического происхождения нефти оказывают литологические исследования, подкрепленные хорошо поставленными экспериментами.

Это относится и к лабораторному моделированию процесса нефтеобразования. Обычная трудность всех лабораторных работ, воспроизводящих геологические явления, обусловленная невозможностью моделирования длительности процесса, здесь не является существенной, так как направленность изменения органического вещества выявляется уже в ходе лабораторного опыта, а глубина превращения достигается повышением температуры до 200—250° С, которая не является запрещенной при нефтеобразовании.

Значение экспериментальных исследований, моделирующих процессы нефтеобразования, не исчерпывается познанием закономерности и направленности превращения органического вещества в нефтяные углеводороды. Благодаря экспериментам мы получаем возможность, исследовав породы-катализаторы, установить механизм взаимодействия глинистых минералов и органического вещества на всех стадиях образования и существования пород.

Для этого по инициативе автора были проведены опыты по термокаталитическому превращению различных органических веществ (олеиновая кислота, бурый уголь низкой стадии метаморфизма, синезеленые водоросли и антарктический зоопланктон) на природных глинах монтмориллонитового, каолиникового и гидрослюдистого состава. Автором были изучены также искусственные алюмосиликатные

катализаторы, используемые в опытах А. А. Петрова (ИГиРГИ), трепел из Зикеевского месторождения Калужской области, служащий катализатором на Горьковском нефтеперерабатывающем заводе, а также природная и активированная глина (гумбрин), при каталитическом участии которой проводил эксперименты А. И. Богомолов (ВНИГРИ). Сравнительное изучение природной и активированной глины позволило выявить особенности воздействия активации кислотами на каталитические свойства глинистых минералов.

Термокаталитическое превращение жирных кислот и других органических веществ в присутствии искусственных и природных глин проводилось во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали при 200°C в течение 50 ч. Катализатор и органическое вещество брались в отношении 3 : 1. Подготовленные для опыта природные глины по аналогии с искусственными катализаторами были подсушены при 200°C в течение 6 ч.

Образцы глин как природных, так и искусственных до и после опыта были изучены рентгеноструктурным, термографическим, электронномикроскопическим и оптическим методами.

Этот сравнительный материал позволил автору понять механизм взаимодействия глинистых минералов и органического вещества в процессе нефтеобразования, а также глинистых минералов и углеводородов нефти в поровом пространстве коллекторов.

Полученные результаты подробно изложены в нескольких статьях (Клубова, 1964, 1966₄, 1967₁, 1968_{2,3}) и двух монографиях (Клубова, 1965₁, 1970₁) и поэтому здесь не приводятся. Излагаются лишь новые факты, не вошедшие в статьи и монографии, а из опубликованных только те, которые позволяют понять механизм взаимодействия глинистых минералов и углеводородов нефти.

В связи с широким использованием природных глин в практике нефтепереработки выяснению механизма их каталитического действия посвящено большое число исследований, причем выдвинуто несколько гипотез. Установлено значение геометрических параметров (Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин) и электронной структуры (Л. В. Писаржевский, С. Э. Рогинский) твердых катализаторов в создании их каталитических возможностей.

Широкое распространение получили представления о так называемых активных центрах, впервые выдвинутые Д. П. Коноваловым (1885) и далее развитые американским химиком Х. Тейлором (H. Taylor, 1926).

Проявление сил, обуславливающих связь органических веществ с активными центрами катализатора, характеризуется рядом специфических особенностей, связанных с тем, что одним из участников взаимодействия является твердое тело, а другим — жидкость или газ. Поэтому для установления механизма каталитического взаимодействия глинистых минералов и органического вещества автор привлекла как современные представления о кристаллохимических особенностях глинистых минералов, так и достижения в области исследования механизмов органических реакций.

Имеющийся в распоряжении автора фактический материал позволил установить, что благодаря особенностям структуры глинистых минералов все реакции между ними и органическим веществом, в том числе и нефтяными углеводородами, протекают на поверхности кристалликов глинистых минералов.

Как известно, типичные глинистые минералы характеризуются слоистыми структурами, основу которых (силикатный слой) составляют два структурных элемента: листы кремнекислородных

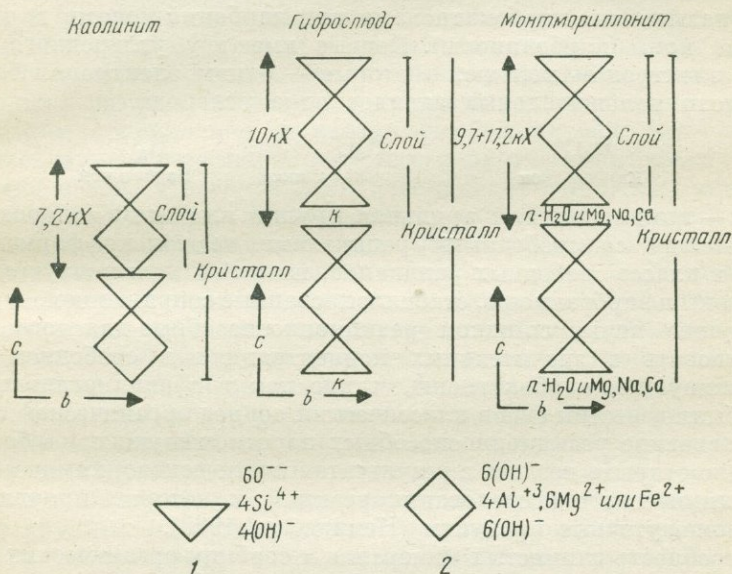


Рис. 9. Схема структур глинистых минералов (по Дж. И. Муру, 1960).

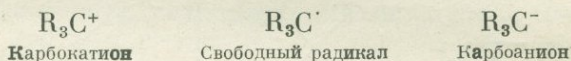
1 — кремнекислородный тетраэдр; 2 — алюмо-кислородно-гидроксильный октаэдр.

тетраэдров и листы гидроксильно-кислородных октаэдров с атомами Al^{+3} и Fe^{+3} или Mg^{+2} и Fe^{+2} в центре. Если в октаэдрической координации находятся атомы Al^{+3} или Fe^{+3} , то они заполняют лишь две трети октаэдрических пустот, а одна треть остается свободной. Двухвалентные же атомы (Mg^{+2} и Fe^{+2}) полностью заполняют все октаэдрические пустоты.

Сочетанием этих структурных элементов определяются различия между основными группами глинистых минералов (рис. 9). Для минералов каолинитовой группы характерно наличие одного тетраэдрического листа и одного октаэдрического с отношением 1 : 1. Минералы группы гидрослюды и монтмориллонита состоят из двух тетраэдрических листов и одного октаэдрического, расположенного между ними. Это минералы с отношением 2 : 1.

Основой взаимодействия нефтяных углеводородов и растворов органических веществ с минералами осадочных пород (главным образом глинистыми) является сорбция органических молекул поверхностью минералов и именно теми ее участками, где вследствие дефектов в структуре минерала создается дефицит положительных зарядов.

Исследование механизмов органических реакций привело химиков-органиков к заключению, что, кроме свободных радикалов, существуют также и другие типы неустойчивых промежуточных соединений с аномальной валентностью, а именно положительные ионы (называемые карбокатионами или карбоний-ионами) и отрицательные ионы (карбоанионы). Первые имеют у углеродного атома одним электроном меньше, а вторые — одним электроном больше, чем число положительных зарядов ядра углерода.



где R — алкильная или арильная группа или атом водорода.

Аналогия со свободными радикалами не только формальная. Как и в классе свободных радикалов, известны долгоживущие карбокатионы и карбоанионы, стабилизированные сопряжением, и короткоживущие ионы, слишком реакционноспособные для того, чтобы существовать в значительных концентрациях в свободном виде. Долгоживущие карбокатионы, такие как трифенилметильный катион, были известны еще в классический период органической химии. Существование реакционноспособных короткоживущих карбокатионов было открыто позднее в результате кинетического, химического и стереохимического исследования реакций, в которых проявляются эти промежуточные продукты (Неницеску, 1963).

Способность глинистых минералов к сорбции органических ионов зависит от нескольких причин, среди которых большую роль играют поверхностные силы, которые тем больше, чем больше удельная поверхность, т. е. чем выше дисперсность минералов.

Поверхность глинистых минералов практически сводится к поверхности слоев, параллельных грани (001), имеющих относительно слабое силовое поле. Боковая же поверхность глинистых частиц, где силы связи уравновешены гораздо меньше, составляет ничтожную часть всей поверхности кристалла. На этих-то поверхностях глинистых частиц, перпендикулярных силикатным слоям, вследствие увеличения дисперсности слоистых силикатов возникают так называемые оборванные связи (Грим, 1953, Викулова и др., 1957), которые ведут себя чрезвычайно активно при адсорбции органических ионов.

Гидратация поверхности глинистых минералов, т. е. соотношение между числом кислородных и гидроксильных ионов на ней, также сказывается на сорбционной способности их.

Известно (Самойлов, 1957), что в жидкостях существует порядок в расположении частиц, который непрерывно нарушается их тепловым движением. Этот порядок тем отчетливее, чем ближе частица

жидкости к поверхности твердого тела. Слой воды, прилегающий к поверхности глинистых частиц, в статическом смысле сохраняет структуру льда (Винтеркорн, 1943; Веденева, 1947; Самойлов, 1951 и др). Образованию этой ледяной пленки способствует совпадение плоских сеток в структуре льда и на тетраэдрической спайной поверхности глинистых минералов. Толщина пленки контролируется типом обменных катионов. «Ажурная» структура льда с координационным числом четыре обладает большим количеством пустот, в которые могут входить даже крупные нефтяные углеводороды, и способствует поэтому увеличению сорбционной емкости глинистых частиц. Удаление этой пленки нагреванием до температур, близких к тем, при которых происходит потеря гидроксильной воды решетки, приводит к резкому снижению, а иногда и полной потере глинистым минералом сорбционной и каталитической активности.

Здесь нужно разъяснить кажущееся противоречие между утверждением о том, что гидратация поверхности глинистых минералов повышает сорбционные и каталитические свойства глинистых минералов и подсушиванием образцов перед опытом. Удаление воды нагреванием до 200° С производится не для того, чтобы увеличить каталитические и сорбционные свойства глинистых минералов, а лишь для того, чтобы исключить чрезмерное повышение давления в автоклаве, что в лабораторных условиях не всегда удобно. Удаление воды подсушиванием совершенно не обязательно, так как она, образуя пленки вокруг кристалликов глинистых минералов, иногда толщиной до 50 мкм (монтмориллонит) в статическом состоянии сохраняет структуру льда и не только не препятствует сорбции органических ионов, но и дополнительно способствует их закреплению в крупных пустотах своей структуры. Одним из доказательств правоты высказанного соображения служит использование в практике нефтепереработки для контактной очистки масел мокрой активированной глины с влажностью до 70—75%, причем активность этой глины на 25—30% выше, чем активность той же глины, но высушенной до влажности 15% (Благодаров, 1934).

Другим доказательством того, что наличие воды не препятствует каталитическому преобразованию органического вещества, являются опыты И. Юрга и Э. Эйсма (1967) по получению углеводородов из жирных кислот. Было изучено превращение бегеновой кислоты при 200° С и каталитическом действии бентонитовой глины. Опыты проводились параллельно с водой и без воды. В результате было установлено, что при нагревании до 200° С с бентонитом бегеновая кислота преобразуется в углеводороды. Нагревание до 200° С без бентонитовой глины не приводит к образованию углеводородов из бегеновой кислоты. Из бентонита же, содержащего всего около 0,1% органического углерода, при 200° С было получено незначительное количество углеводородов. При отсутствии воды отношение углеводородов изостроения к углеводородам нормального строения гораздо выше, чем при реакции с водой. Кроме нормальных алканов от C₂₁ и ниже, образовались также нормальные алканы с 22—34 атомами

углерода. Для выяснения влияния воды на результаты опыта бегеновую кислоту и бентонитовую глину нагревали в запечатанной трубке с водой в количестве, достаточном для того, чтобы при 200° С часть ее оставалась в жидкой фазе. Опыты показали, что промежуточными продуктами при отсутствии воды являются карбониевые ионы (Greensfelder, Voge and Good, 1949), а при ее наличии — радикалы (Kosiakov and Rice, 1943).

И, наконец, изоморфные замещения основных катионов решетки катионами низшей валентности сказываются на субмикроскопической структуре граней, а, следовательно, и на топографии электростатического поля, в условиях которого фиксируются карбокатионы. Возникающие при таких замещениях участки с избыточным зарядом в первую очередь захватывают из окружающей среды имеющиеся в ней карбокатионы. Силы, удерживающие органические ионы у активных центров глинистых минералов, различаются как по природе, так и по величине. Так как все активные центры, возникающие в результате изоморфных замещений, расположены на базальной поверхности глинистого минерала, то замещения в тетраэдрических листах благодаря близости к базальным плоскостям, будут приводить к более прочной адсорбции и меньшей замещимости органических ионов, чем замещения в октаэдрических листах. От величины сил, притягивающих сорбированные ионы, зависит и прочность, с которой эти ионы удерживаются на поверхности глинистых минералов. Чем эта связь прочнее, тем больше она противостоит тепловому движению, которое создает беспорядочные колебания органического катиона вокруг активного центра, приводящие к отрыву адсорбированной частицы от активного центра. И наоборот, более слабая связь адсорбированных карбоний-ионов с активным центром увеличивает возможность их отторжения. Оторвавшийся от активного центра органический ион способен двигаться по поверхности, то возвращаясь на прежнее место, то связываясь с любым другим активным центром, в сферу действия которого он попадает. Сближенность поверхностей кристалликов глинистых минералов создает возможность для перехода органических ионов с поверхности, лишенной активных центров, на поверхность, где такие центры имеются.

Значение перечисленных выше факторов для разных глинистых минералов не одинаково. Но при прочих равных условиях главнейшую роль в увеличении сорбционной и каталитической способностей глинистых и других минералов осадочных пород играет дисперсность, так как основные реакции гетерогенного катализа осуществляются на поверхности катализатора, которая тем больше, чем выше их дисперсность.

Все минералы монтмориллонитовой группы обладают частицами высокой степени дисперсности и вследствие этого максимальной среди глинистых минералов емкостью поглощения. Вариации в величинах обменной емкости у отдельных представителей этой группы обуславливаются преимущественно изоморфными замещениями в решетке (около 80%) и лишь незначительно (около 20%) наруше-

нием связей на плоскостях, перпендикулярных силикатным слоям, в результате увеличения дисперсности. Замещения водорода из групп Al—ОН для них ничтожно, ибо эти вершины находятся во внутренних частях силикатных слоев. К особенностям адсорбции на минералах монтмориллонитовой группы относится и способность этих минералов к внутрикристаллическому набуханию, величина которого определяется типом обменных ионов. Как будет показано ниже, эти их свойства отрицательно влияют на фильтрацию нефти через коллектор, в поровом пространстве которого присутствуют минералы монтмориллонитовой группы, но существенно улучшают изолирующие качества глин, в состав которых они входят.

Природные глины монтмориллонитового состава (бентониты) благодаря перечисленным выше особенностям обладают достаточно высокой каталитической активностью. В проведенном нами опыте за 50 ч при 200° С и каталитическом участии монтмориллонита из огланлинского бентонита в углеводороды и кетоны преобразовалось 35% исходной олеиновой кислоты, причем из этих 35% на долю углеводородов приходится 10,6% (Клубова, 1965₁).

Катионы исходного органического вещества и образованные из него алифатические и ароматические углеводороды закрепляются на обменных позициях глинистых минералов по законам ионной сорбции. При этом в раствор переходят катионы, занимавшие обменные позиции глинистого минерала до того, как их заняли органические ионы. Эти катионы сорбируются образующимися углеводородами и наследуются нефтями. Изучение микрокомпонентов в нефтях, проведенное С. М. Катченковым (1960), показало, что, кроме элементов, участвующих в образовании углеводородов нефти, т. е. С, Н, О, N, S, в нефтях почти постоянно присутствуют наряду с другими элементами такие микроэлементы, как Ca, Mg, Na, Si, Al, K. Присутствие их в нефтях обусловлено главным образом ионно-обменными реакциями между глинистыми минералами и органическим веществом и лишь частично составом глинистых частиц, увлекаемых нефтью при ее извлечении из пластов.

Особое место среди этих катионов занимает водород, расходуемый впоследствии вместе с водородом, освобождающимся при образовании тяжелых полимеров, сорбируемых глиной, на гидрирование продуктов преобразования органического вещества. Но так как природные глины редко содержат значительное количество обменного водорода (японские кислые глины являются в этом смысле редким исключением), то при каталитическом крекинге нефтепродуктов и в опытах по превращению органического вещества в различные, классы углеводородов используются монтмориллонитовые глины активированные кислотами. При активации глин кислотами происходит замена катионов, находящихся в обменных позициях глинистых минералов, ионами водорода. Интересно в этом смысле сравнение кривых нагревания природной и активированной монтмориллонитовой глины — гумбурина (рис. 10, а и б).

Гумбрин представляет собой глину желтовато-зеленоватого цвета, в которой монтмориллонит, так же как и в оглаулинском бентоните, развился по вулканическому стеклу. При микроскопическом изучении видно, как тонкие волокна монтмориллонита либо полностью,

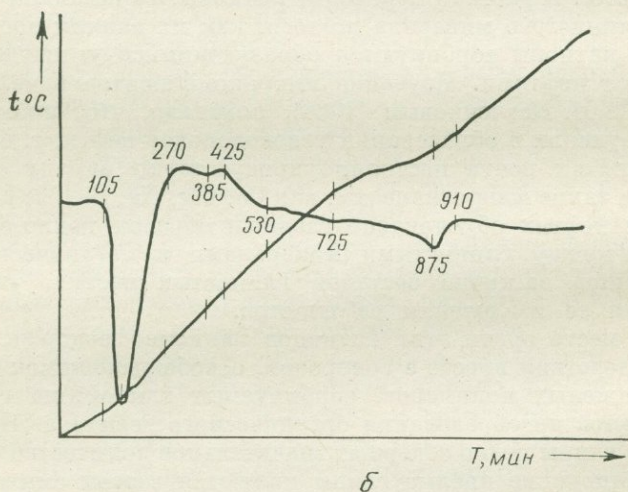
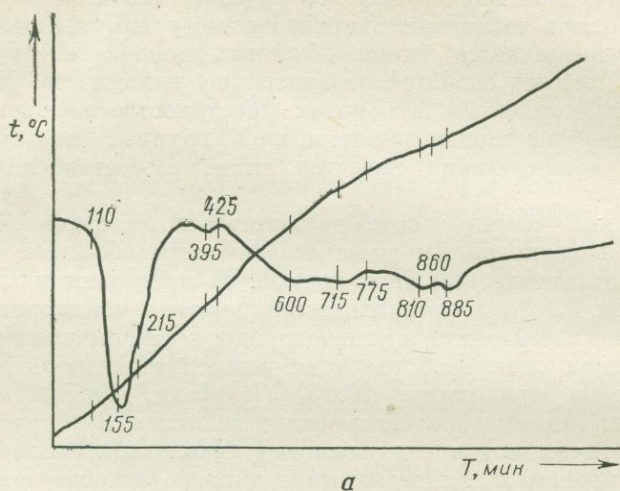


Рис. 10. Кривые нагревания гумбрин.
а — исходный образец; б — активированный образец.

либо частично замещают стекловатую массу, а также окружают, а иногда и корродируют спикулы губок и зерна полевых шпатов и глауконита.

На кривой нагревания исходного образца гумбрин (рис. 10, а) фиксируются три эндотермических эффекта, характерных для мине-

ралов монтмориллонитовой группы. Выделению межслоевой воды отвечает первый очень интенсивный эндотермический эффект при 155°C , имеющий слабый изгиб при 215°C , связанный с преобладанием в поглощенном комплексе двухвалентных катионов, главным образом Ca^{+2} . В отличие от огланлинского бентонита (рис. 11) гумбрин содержит небольшое количество пирита, окислением которого обусловлена слабая экзотермическая реакция при 425°C . Потеря гидроксильной воды решетки у гумбрина сопровождается двойным эндотермическим эффектом с максимумами при 600 и 715°C . Снижение температуры второй эндотермической реакции обычно наблюдается у монтмориллонитов, у которых в октаэдрических позициях значительная часть

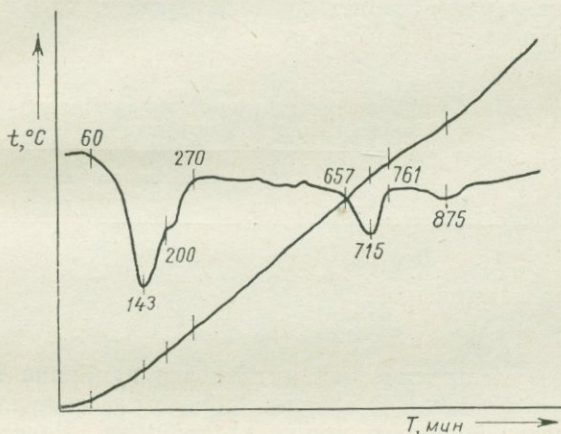


Рис. 11. Кривая нагревания огланлинского бентонита.

алюминия замещена железом. Такая высокая температура второй эндотермической реакции, как у огланлинского бентонита (720°C), характерна для монтмориллонита, в октаэдрических позициях которого практически отсутствуют замещения алюминия железом и магнием (Сrim, 1953). Двойной эндотермический эффект может быть связан с тем, что гумбрин представляет смесь сильно железистых и сильно глиноземистых разновидностей монтмориллонита. Третий эндотермический эффект у огланлинского бентонита и у гумбрина наблюдается при 880°C .

Обратимся теперь к кривой нагревания активированного гумбрина (см. рис. 10, б). Термограмма активированного гумбрина почти тождественна термограмме исходного образца. Единственное отличие состоит в том, что первый эндотермический эффект лишен изгиба при 215°C , который был обусловлен выделением воды, связанной с двухвалентными катионами. Это вполне закономерно, так как при кислотной активации происходит замена двухвалентных катионов в обменных положениях гумбрина на водород. Удалить этот изгиб на кривых нагревания монтмориллонита можно не только кислотной активацией, но и электродиализом. К. М. Феодотьев, специально

изучавший этот вопрос, доказал, что монтмориллонит, освобожденный электродиализом от поглощенных оснований, не дает этого эффекта (Гинзбург и Рукавишников, 1951). Нужно отметить, что активация кислотами не сказывается ни на величине, ни на интенсивности первого базального отражения монтмориллонита. Насыщение ориентированных агрегатов глицерином привело к появлению на рентгенограмме рефлекса (001) при 17,6 Å у исходного образца и при 18,0 Å — у активированного.

Итак, активация кислотами монтмориллонитовых глин сводится, как уже было сказано, к замене катионов, находящихся в обменных позициях глинистого минерала, на ионы водорода, благодаря чему каталитическая активность их резко возрастает, хотя емкость поглощения и уменьшается (табл. 1).

Таблица 1

Изменение емкости поглощения гумбрина
при активации кислотами

Гумбрин	Емкость поглощения, мг-экв/100 г
Исходный	67,4
Активированный	49,4

Повышение каталитической активности гумбрина после активации кислотами происходит главным образом за счет водорода, заместившего часть обменных ионов в гумбрине. Известно (Берлин, Звягин и др.), что глинистые минералы, содержащие в качестве обменных катионов водород, отличаются от глинистых минералов, насыщенных другими катионами, тем, что задолго до насыщения всех обменных центров ионами водорода происходят такие изменения в их структуре, при которых алюминий переходит из октаэдров частично в обменные положения, а частично в раствор в виде окиси алюминия. Окись алюминия способна в растворе присоединять к себе ионы хлора, что делает ее каталитически активной (Миессеров, Морозова, Петров, 1955). Поэтому превращение олеиновой кислоты на активированном гумбрине значительно глубже, чем на неактивированном огланлинском бентоните (30 и 10,6% углеводов), хотя в неактивированном виде они обладают практически равной каталитической активностью. Нужно заметить, что большая глубина превращения на активированном гумбрине не целиком достигнута за счет активации. Здесь имеет существенное значение также и то, что А. И. Богомоллов проводил свои опыты при соотношении органического вещества и породы равном 1 : 5, тогда как в наших опытах это соотношение было равно 1 : 3.

Для минералов каолиновой группы, силикатные слои которых имеют почти строго определенный химический состав, увеличение обменной емкости практически не зависит от изоморфизма. Основная

роль в создании их сорбционной и каталитической активности принадлежит дисперсности, так как с ее увеличением возрастает и количество «оборванных связей». Кроме того, в минералах каолиновой группы органические ионы могут занимать места водорода из группы Al—OH, большая часть которых в каолиновых минералах расположена на внешней поверхности. Как известно, минералы каолиновой группы обладают самой низкой среди глинистых минералов емкостью поглощения. Использованный в нашем опыте просяновский каолинит имеет емкость поглощения 6,7 мг-экв/100 г.

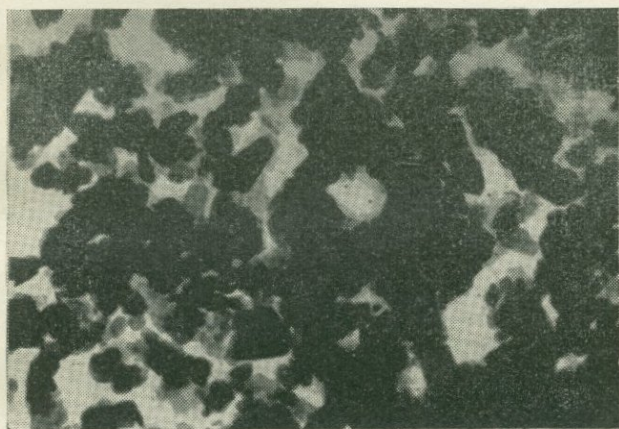


Рис. 12. Электронная фотография исходного образца каолинита.

Просьяновский каолинит — порода белого цвета землистого строения. Под микроскопом она состоит из тонких листочков, нередко соединенных в своеобразные агрегаты червеобразной формы.

$$N_g = 1,566 \pm 0,005; N_p = 1,560 \pm 0,005; \Delta = 0,005 \pm 0,006.$$

На электронной микрофотографии исходного образца (рис. 12) видны различного размера, но преимущественно крупные, изометричные полупрозрачные чешуйки каолинита. Отдельные чешуйки обладают четко выраженными гранями, но у большинства сохранились лишь две — три грани, а остальные частично или полностью разрушены.

Кривая нагревания просяновского каолинита типична для хорошо окристаллизованного каолинита (рис. 13). На ней зафиксированы два эффекта: первый — эндотермический эффект с максимумом при 595° С, отвечающий обезвоживанию минерала и его аморфизации, и второй — экзотермический эффект при 1035° С, связанный с образованием муллита и частично $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ (Comfero, Fisher, Bradley, 1948; Белянкин и Феодотьев, 1949).

Реакция эта идет уже при 170° С, но может идти и при более низких температурах.

При отделении катализата от катализатора, произведенном, как и во всех предыдущих опытах, кипячением в спирто-бензольной смеси (1 : 1) и последующим фильтрованием, некоторое количество органического вещества (1,5% $C_{орг}$) оказалось необратимо сорбированным частицами каолинита. Причем любопытно, что это сорбированное органическое вещество почти не изменило белой окраски просяновского каолинита.

Объясняется это прежде всего значительно меньшей сорбционной емкостью каолинита, а также и тем, что в отличие от минералов монтмориллонитовой группы органические ионы, сорбируемые минералами каолининовой группы, будут располагаться не между силикатными слоями, а главным образом у краев кристалла, где находятся так называемые «оборванные связи», и на внешней поверхности, где располагается основная часть групп $Al - OH$. Поэтому растворимые продукты термокатализа легко десорбируются растворителями, а необратимо сорбированные окрашивают породу не равномерно, как в гумбрине (рис. 14) и огланлинском бентоните (рис. 15), а пятнами. Окраска пятен имеет различную интенсивность, что демонстрируется на приводимых ниже фотографиях двух участков шлифа, изготовленного из каолинита-катализатора (рис. 16, а и б).

Образовавшийся при преобразовании олеиновой кислоты в кетоны обуглероженный остаток, необратимо сорбированный каолинитом, в отличие от монтмориллонита не привел к уменьшению обменной емкости каолинита. Наоборот, емкость поглощения каолинита-катализатора даже несколько увеличилась (табл. 2).

Таблица 2

Емкость поглощения каолинита — исходного
и катализатора

Каолинит	Емкость поглощения, мг-экв/100 г
Исходный	6,7
Катализатор	12,1

Увеличение обменной емкости каолинита после термокатализа автор объясняет некоторым увеличением дисперсности каолинита в результате пятидесятичасового перемешивания в стальном автоклаве, которое не сказалось на монтмориллоните благодаря природной исключительной дисперсности его частиц. Однако увеличение дисперсности не отразилось на совершенстве структуры каолинита, о чем свидетельствует тождественность рентгенограмм исходного образца и катализатора, а также электронномикроскопические фотографии их. Кстати, именно на электронной микрофотографии

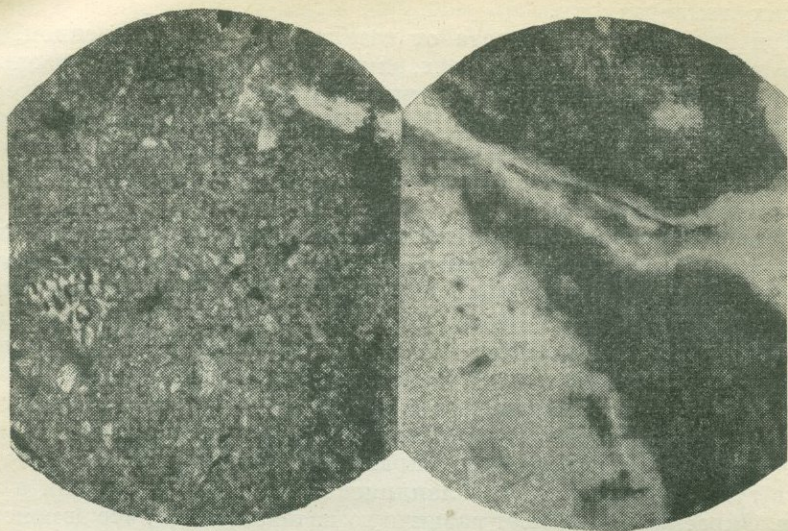


Рис. 14. Гумбрин-катализатор.

Рис. 15. Огланлинский бентонит-катализатор.

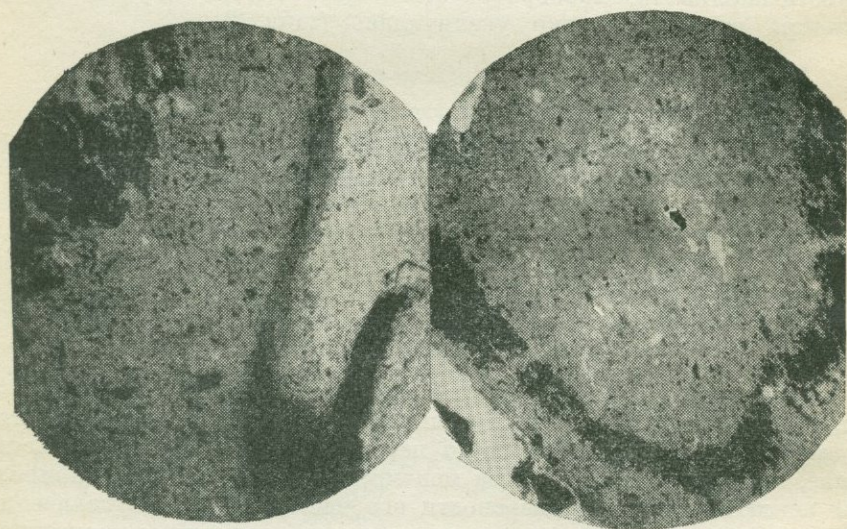


Рис. 16. Каолинит-катализатор.

каолинита-катализатора заметно некоторое увеличение количества более дисперсных частиц (рис. 17).

На кривой нагревания каолинита-катализатора появился резкий экзотермический перегиб в интервале температур от 730 до 820° С,

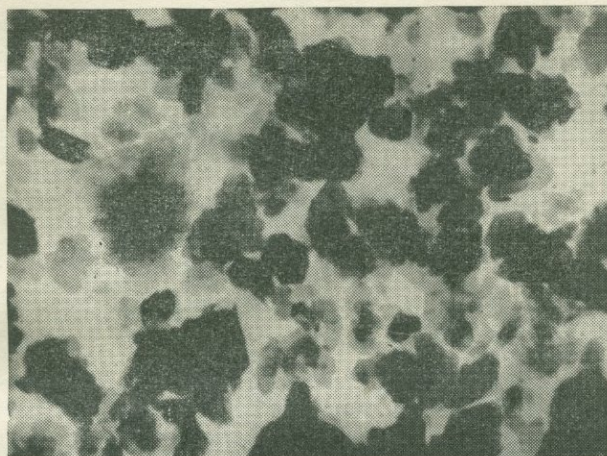


Рис. 17. Электронная фотография каолинита-катализатора.

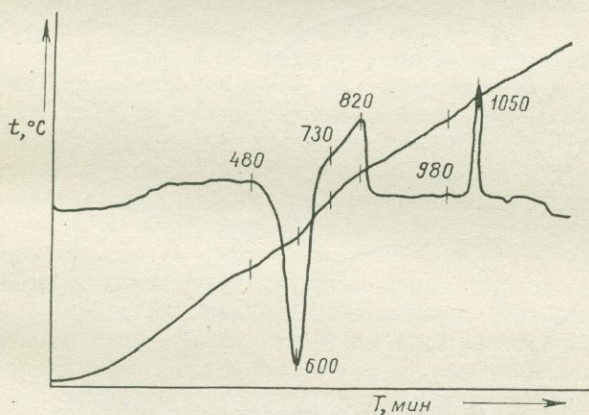


Рис. 18. Термограмма каолинита-катализатора.

связанный с выжиганием обедненного водородом тяжелого остатка, прочно связанного с катализатором. Этот экзотермический перегиб — единственное отличие кривой нагревания каолинита-катализатора от термограммы исходного образца (рис. 18).

Анализ кривых нагревания бентонитов-катализаторов (рис. 19) показывает, что экзотермический перегиб различной конфигурации

в интервале температур от 700 до 1000° С связан именно с тем органическим веществом, которое прочно или необратимо сорбировано глинистыми минералами. Вариации формы и температурных интервалов зависят не от состава органического вещества, которое пре-

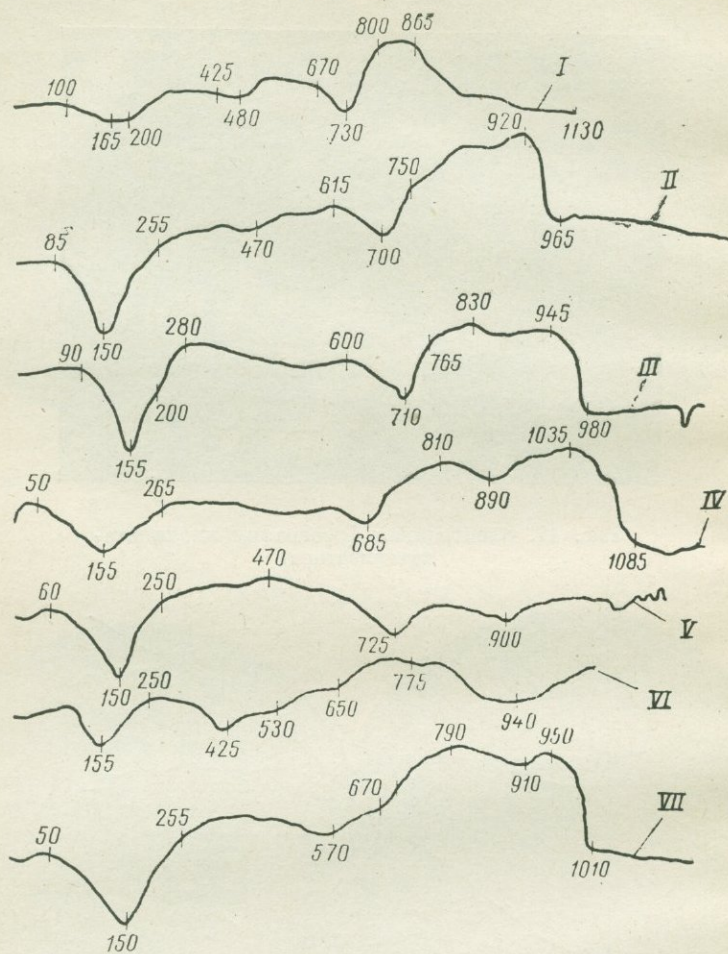


Рис. 19. Кривые нагревания катализаторов.

Огладлиньский бентонит: I — олеиновая кислота; II — бурый уголь + олеиновая кислота; III — бурый уголь; IV — зоопланктон; V — синезеленые водоросли; гумбрин: VI — (пропилиденциклопентанон), VII — дидциклогексилметан.

терпевает каталитическое превращение, а главным образом от количества сорбированного органического вещества и от того, насколько сильно оно обуглерожено (табл. 3).

Тип и состав органического вещества существенно отражаются на глубине и направленности его преобразования, а в конечном

Содержание $C_{орг}$ и CO_2 в различных породах-катализаторах после термокатализа (в %)

Катализатор	Органическое вещество	CO_2	$C_{орг}$
Огландинский бентонит	Олеиновая кислота	0,24	5,46
То же	Бурый уголь	0,40	3,00
»	Бурый уголь + олеиновая кислота	0,39	2,96
»	Зоопланктон	Нет	3,69
»	Сине-зеленые водоросли	0,46	2,73
Гумбрин	Дициклогексилметан	Нет	0,08
»	Пропиллиден-циклопентанол	»	2,71
			10,67 *

* Так как для получения кривых нагревания используются микротитли, то окисление очень большого количества органического вещества затруднено, вследствие чего интенсивность взвешивания (рис. 19, VI) не соответствует количеству органического вещества, сорбированному глиной.

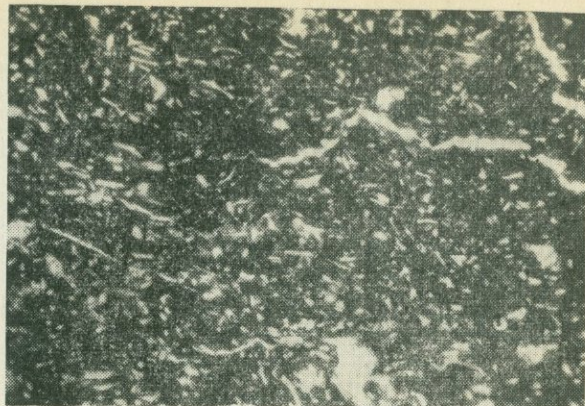
счете на способности новообразованных продуктов десорбироваться с поверхности катализатора. После экстракции в породе остаются как тяжелые, обедненные водородом продукты уплотнения, необратимо сорбированные глинистыми минералами, так и некоторое количество растворимых веществ, прочно, но не необратимо связанных с глинистыми катализаторами. Интересно в этом отношении сравнить особенности распределения в породах остаточного органического вещества, что легко сделать по фотографиям шлифов, изготовленных из некоторых бентонитов (гумбрин и огландинский бентонит), при каталитическом участии которых произошло преобразование различных органических веществ. Большинство использованных органических веществ относится по классификации автора к органическому веществу третьего типа. Лишь бурый уголь низкой стадии метаморфизма и зоопланктон относятся в основной массе к органическому веществу второго типа.

При преобразовании бурого угля и зоопланктона, содержащих значительное количество твердых компонентов, которые не могли быть сорбированы глинистыми минералами и преобразованы каталитически, в породах остаются не только продукты уплотнения и часть сорбированного органического вещества, но и термически преобразованные твердые компоненты, причем последние преобладают (рис. 20). Чем меньше твердых компонентов в органическом веществе (сине-зеленые водоросли, бурый уголь + олеиновая кислота в отношении 2 : 1), тем меньше обугленного детрита остается в этих породах.

При преобразовании органического вещества третьего типа в породе остаются продукты уплотнения на глинистых минералах и часть сорбированного органического вещества. При этом обнаружена любопытная закономерность: чем глубже превращение органического



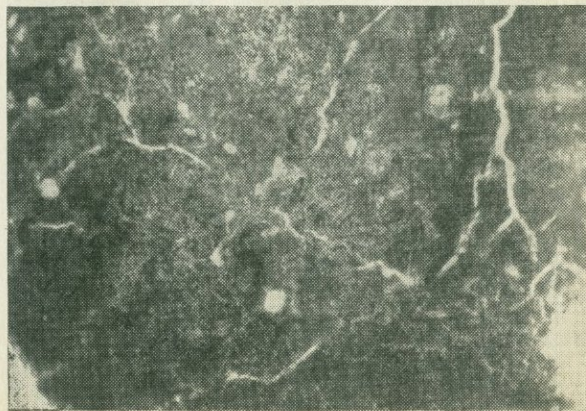
а



б



в

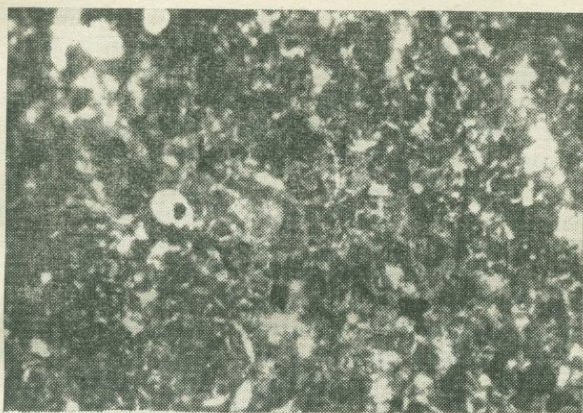


г

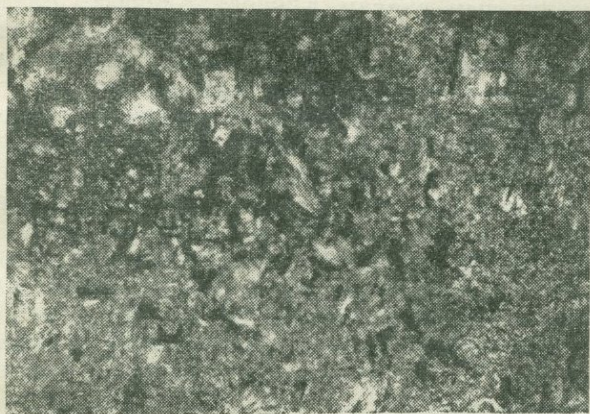
Рис. 20. Огланлинский бентонит-катализатор:

а — с бурым углем; б — с зоопланктоном; в — с бурым углем + олеиновой кислотой; г — с сине-зелеными водорослями.

вещества, тем больше продуктов уплотнения образуется. Это особенно ярко проявляется на активированных глинах, на которых достигается наиболее глубокое превращение органического вещества (рис. 21).



а



б

Рис. 21. Гумбрин-катализатор.

а — с дидецилогексилметаном; б — с пропилиденциклопентаном.

Таким образом, можно констатировать, что хотя превращение органического вещества на глинах монтмориллонитового состава идет более глубоко, чем на каолиновых глинах вследствие более развитой поверхности десорбция продуктов термочувствительного катализа встречает значительные трудности. Об этом свидетельствуют фотографии

бентонитов-катализаторов и каолинита-катализатора (см. рис. 14, 15, 16) и данные о содержании $C_{орг}$ в глинах разного состава после экстракции, проведенной в идентичных условиях, а также термограмм катализаторов (см. рис. 18 и 19).

Минералы группы гидрослюды по своим сорбционным и каталитическим свойствам располагаются между минералами монтмориллонитовой и каолинитовой групп. Для увеличения их сорбционных свойств существенны как изоморфные замещения в решетке, так и увеличение степени дисперсности, приводящее к образованию некомпенсированных связей. Особое значение для каталитической активности минералов группы гидрослюды имеют замещения в тетраэдрических листах четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием, переход которого в четверную координацию сопровождается образованием некомпенсированных отрицательных зарядов на поверхности гидрослюдистых частиц. Обменные катионы, поглощающие этот дефицит положительного заряда вследствие своего периферийного положения будут легко замещаться органическими ионами и способствовать таким образом превращению органического вещества. Эти свойства делают гидрослюды хорошими катализаторами. Работами А. В. Фроста и Л. К. Осницкой (1951) установлено, что битуминозные глины майкопской свиты, имеющие гидрослюдистый состав, после удаления битума и активации кислотой не уступают лучшим бентонитовым глинам Южного Кавказа. Внутри группы гидрослюды имеют значение также различия, связанные с их гидратацией, которая приводит к последовательной потере ими калия и замене его на водород, что создает условия для появления частичного внутрикристаллического набухания у сильно измененных гидрослюд (деградированные гидрослюды).

Несмотря на широкое распространение в природе гидрослюдистых глин, получить для опыта образец такой глины без примесей оказалось совсем не просто. Гидрослюдистая глина, служившая в нашем эксперименте катализатором, отличалась рядом недостатков. Самым существенным из них было высокое содержание кварца алевритовой и пелитовой размерности. В виде примеси отмечались также хорошо окристаллизованные светло-зеленые зерна хлорита. Бурыми окислами железа (около 8,5%) порода окрашена в шоколадно-коричневый цвет.

Термокаталитическое преобразование олеиновой кислоты при каталитическом участии гидрослюдистой глины закончилось образованием кетонов. За 50 ч при температуре 200° С образовалось 30% кетонов. Выше уже говорилось о том, что кетоны являются промежуточными соединениями и могут превращаться в различные углеводороды.

При отделении катализата от катализатора некоторое количество органического вещества необратимо сорбировалось гидрослюдистыми частичками (табл. 4).

Данные рентгеноструктурного, электронномикроскопического и термографического изучения гидрослюды до и после опыта (Клубова,

1970₁) показывают, что участие гидрослюда в преобразовании органического вещества, равно как и монтмориллонита и каолинита (Клубова, 1964, 1965₁, 1967₁, 1968_{2, 3}), не приводит к изменению ее минерального состава.

Таблица 4

Содержание $C_{орг}$ в гидрослюдистой глине (в %)

Гидрослюда	$C_{орг}$	Гидрослюда	$C_{орг}$
До опыта	0,22	После опыта	0,98
	0,26		0,95
	0,30		0,94

Из изложенного следует, что косвенным показателем сорбционной и каталитической активности минералов является величина их обменной емкости. Поэтому не только собственно глинистые минералы (монтмориллонит, гидрослюда, каолинит и др.) могут быть катализаторами процесса преобразования органического вещества. В роли катализаторов могут выступать и другие слоистые силикаты (слюды и отчасти хлориты), а также силикаты с каркасной и другими структурами, такие как цеолиты, полевые шпаты, особенно выветрелые, и некоторые другие минералы, присутствующие в глинистых породах в высокодисперсном состоянии и часто являющиеся основными породообразующими минералами коллекторских пород.

В тонких фракциях эти минералы обладают относительно высокой емкостью обменных оснований (табл. 5), а значит могут сорбировать органические ионы и содействовать, таким образом, преобразованию органического вещества. Этот вывод чрезвычайно важен не только для установления сорбционных и каталитических свойств глинистых и других минералов осадочных пород, но и для определения влияния этих минералов на фильтрационные свойства пород как коллекторских, так и изолирующих пластов. Как будет показано ниже, физико-химические процессы, протекающие в нефтенасыщенных коллекторах и породах-покрышках на границе нефти и органи-

Таблица 5

Емкость поглощения главнейших породообразующих минералов песчано-алевритовых пород

Минерал	Мг-экв/100 г	Минерал	Мг-экв/100 г
Кварц	9,6	Мусковит	18,6
Ортоклаз	5,7	Пеннин и клинохлор	8,6
Олигоклаз	8,7	Хлорит гидратирован-	
Лабрадор	9,0	ный	11,3

Примечание. Емкость поглощения определена во фракции менее 0,001.

ческого вещества с их минеральной частью, обусловлены теми же контактными явлениями, механизм которых здесь описывается.

Итак, основой гетерогенного катализа, т. е. катализа на минералах осадочных пород, является сорбция органических ионов активными участками поверхности минерала, а значит сорбция и катализ — явления взаимосвязанные и взаимообусловленные. Эта взаимная обусловленность особенно ярко выступает при низких температурах. Интересны в этом отношении данные, приводимые С. С. Наметкиным (1951), о специфическом характере адсорбции при очистке нефтепродуктов на флоридине. Опытами было установлено, что вслед за адсорбцией нефтепродуктов на поверхности флоридина они претерпевают более или менее глубокую полимеризацию. Так, например, изобутилен превращается в триизобутилен, амилен — в диамилен и т. д.

Между сорбированными органическими ионами и глинистым минералом возникает связь, прочность которой изменяется в широких пределах в зависимости от размера органических ионов. Чем крупнее органические ионы, тем сильнее они адсорбируются поверхностью глинистого минерала, так как органические ионы, кроме кулоновских сил, удерживаются еще дополнительно силами Ван-дер-Ваальса, которые увеличиваются с увеличением размера органического иона. Адсорбированные молекулы легче вступают в реакции взаимодействия вследствие того, что энергия активации, необходимая для превращения адсорбированной молекулы, меньше, чем для превращения свободной. Адсорбированная молекула изменяет свое состояние легче, чем свободная, так как связь между атомами внутри молекулы ослабляется за счет взаимодействия этих атомов с катализатором. Несколько изменяются при этом и расстояния между атомами в молекуле превращаемого вещества, что делает молекулу более реакционноспособной. Органические ионы сорбируются глинистыми минералами по законам ионной сорбции. Однако и неионные органические молекулы с дипольным расположением зарядов могут сорбироваться глинистыми минералами (Mac Ewan, 1944, 1946, Bradley, 1945). Органические дипольные молекулы ориентируются между базальными поверхностями глинистых минералов так, чтобы кислородные ионы компенсировались положительными зарядами диполя, что приводит к увеличению их размеров по оси *C*. Силы Ван-дер-Ваальса не направлены, поэтому неполярные органические вещества, закрепляясь на обменных позициях глинистых минералов по законам ионной сорбции, не ориентируются и не вызывают увеличения межплоскостных расстояний по оси *C*.

При преобразовании органического вещества происходит перераспределение водорода внутри молекулы превращаемого вещества, в результате чего образуются тяжелые обедненные водородом продукты, необратимо сорбируемые глинистыми минералами. Необратимая сорбция тяжелых полимеров приводит к отравлению катализатора. Поэтому полнота превращения органического вещества в нефтяные углеводороды зависит не только от активности, но и от количест-

ва катализатора, т. е. от наличия достаточного количества свободных активных центров. Значительное количественное преобладание глинистой массы над органическим веществом совершенно обязательно для того, чтобы превращение захороненного в нефтематеринских отложениях органического вещества шло в сторону образования нефтяных углеводородов.

В том случае, когда органическое вещество диффузно рассеяно в глинистой массе, образующиеся при его превращении различные классы углеводородов будут иметь возможность, закрепляясь на активных центрах глинистых минералов, дальше последовательно преобразовываться в углеводороды, выкипающие при все более низких температурах. Таким образом, чем выше отношение количества минеральной (глинистой) массы породы к органической, тем глубже превращение органического вещества и тем ниже плотность образующейся первичной нефти, т. е. нефти, не подвергшейся изменениям на путях миграции и в коллекторах.

Высказанное соображение находит подтверждение в исследованиях органического вещества доманиковых отложений Урало-Поволжья, выполненных Н. М. Страховым с сотрудниками (Страхов Родионова, Залманзон, 1955) и Л. А. Гуляевой и Т. Н. Гамаюновой (1962). Доманиковые отложения представляют для этой цели исключительный интерес, так как отсутствие в них коллекторов и наличие практически непроницаемых пород в их кровле и подошве позволяют предположить, что продукты превращения заключенного в них органического вещества остались на месте своего образования. Значит, если экспериментально установленные закономерности подтвердятся на этих отложениях, их можно будет с большой степенью вероятности относить и ко всем другим нефтематеринским породам.

В образцах доманиковых пород, изученных Л. А. Гуляевой и Т. Н. Гамаюновой, было обнаружено высокое содержание органического вещества с весьма высокой степенью битуминизации¹. Содержание $C_{орг}$ в них колеблется от 0,12 до 30,27% (среднее 9,99%), а степень битуминизации органического вещества от 6,27 до 92,8% (среднее 21,9%). Названные исследователи установили, что степень битуминизации органического вещества тем выше, чем выше отношение глинистой фракции к органическому веществу и ниже содержание $C_{орг}$ в породе.

Аналогичная закономерность выявляется и по материалам, полученным Н. М. Страховым с сотрудниками. Правда, Н. М. Страхов основную причину различий в битуминизации пород объяснял различием фациальных условий и главным образом степени карбонатности пород. Однако это не противоречит нашей основной идее, так как карбонаты способны связывать кислые продукты преобразования органического вещества, уменьшая тем самым количество неизмененного органического вещества, т. е. ведут себя аналогично глинистой фракции осадка.

¹ Степень битуминизации выражается в процентах S битума, вычисленного от общего содержания $C_{орг}$.

Сторонники неорганического происхождения нефти отвергают существование нефтематеринских свит, исходя из того положения, что между составом нефти и битумной части органического вещества пород, извлекаемой растворителями, существуют различия. Эти различия принимаются ими как главное доказательство невозможности образования нефти из того органического вещества, которое находится в настоящее время в предположительно нефтематеринских породах. Фактический материал, полученный нами, убеждает в методической ошибочности такого сравнения. Сравнить можно только сравнимые величины. При сопоставлении состава нефтей и органического вещества необходимо иметь в виду, что в нефтематеринских породах органическое вещество представляет собой немигрировавший остаток преобразованного материнского вещества, а не само исходное материнское вещество нефти, и поэтому оно может очень существенно отличаться как от исходного вещества, так и от образованной из него нефти. В создании таких различий должно участвовать несколько факторов, среди которых главнейшими являются активность и количество катализатора, а значит и глубина превращения, приводящая к образованию углеводородов, в разной степени способных к миграции, а также причины, вызывающие первичную миграцию. Существенную роль играет и форма миграции (в газовой фазе или в воднорастворенном состоянии), которая в конечном счете обуславливает различную полноту удаления образованных углеводородов из нефтематеринских пород. В зависимости от этих факторов остаточное¹ органическое вещество пород будет содержать то или иное количество компонентов, родственных нефти. После удаления основной миграционноспособной части остаточное органическое вещество может претерпеть также различные изменения в зависимости от того, как изменяются условия существования нефтематеринских пород после ухода из них основной массы углеводородов. В результате этих изменений может повторно образоваться некоторое количество углеводородов, которые и будут извлечены растворителями и затем исследованы.

Нельзя и нефть рассматривать как систему, составные части которой сохранились неизменными со времени ухода углеводородов из нефтематеринских пород. Нефтяные углеводороды, мигрировавшие из нефтематеринских отложений, подвергаются значительным изменениям как на путях миграции, так и в коллекторах, и уже только поэтому нефть может очень сильно отличаться от органического вещества, из которого она образовалась. В связи со сказанным наличие сходных углеводородов определенного типа в нефтях и в битумах из органического вещества предположительно нефтематеринских пород не может иметь решающего значения. Как раз различия между углеводородами остаточного органического вещества и нефтей должны указывать на существование между ними генетической связи.

¹ Под остаточным органическим веществом мы понимаем всю немигрировавшую часть органического вещества, а не только тяжелые полимеры, необратимо сорбированные глиной.

Одним из путей к поискам генетической связи между ними является изучение сходства и различий углеводов термокатализа и нефтяных углеводов. Их сходство состоит в преобладании поликольчатых пентаметиленов, в гибридизации гексаметиленового и ароматического колец с пентаметиленовыми структурами, в преобладании полизамещенных циклических структур и ряде других свойств.

Некоторые отличия углеводов термокатализа от нефтяных углеводов заключаются в отсутствии нормальных алканов, в значительно больших концентрациях ароматических углеводов и в некоторых других особенностях.

Дальнейшие успехи в области установления генетической связи будут достигнуты только при глубоком изучении особенностей строения как тех, так и других соединений, особенно их высокомолекулярных компонентов на основе синтеза и исследования свойств различных модельных углеводов, близких по строению к нефтяным углеводам (Петров, Михновская, Бедов, 1963).

Частичное преобразование органического вещества нефтематеринских пород происходит уже в осадке под действием бактерий, которые упрощают органические молекулы и как бы усредняют химический состав органического вещества. Затем нефтематеринские породы испытывают длительное погружение. Мощные складкообразовательные процессы создают необходимые предпосылки для преобразования заключенного в нефтематеринских породах органического вещества при каталитическом участии глинистых минералов в нефтяные углеводороды. В результате этого преобразования создается большое количество газообразных продуктов, под давлением которых находятся образовавшиеся углеводороды. В какой-то момент, когда это давление достигает критической величины, начинается миграция углеводов из нефтематеринских пород.

Сорбционные и каталитические свойства минералов осадочных пород, в первую очередь глинистых, в конечном счете определяют фильтрационные возможности пород, в строении которых эти минералы принимают участие. В этом смысле каталитические и коллекторские свойства песчано-алевритовых пород находятся в обратной зависимости, т. е. те песчано-алевритовые породы, которые обладают лучшими каталитическими свойствами (мелкозернистые полимиктовые песчаники и алевриты с глинистым цементом), будут иметь более низкие коллекторские свойства, и наоборот. Хорошо отсортированные крупнозернистые кварцевые песчаники без цемента будут иметь очень низкие каталитические свойства, но будут коллекторами с высокими емкостными и фильтрационными показателями. С другой стороны, между каталитическими и изолирующими возможностями пород существует самая тесная связь и наиболее каталитически активные глины будут одновременно и лучшими нефтегазопорами.

Г Л А В А IV

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ ГЛИНИСТЫЕ ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Во всех вариантах гипотезы органического происхождения нефти и формирования ее залежей существенную роль играет миграция углеводородов из мест их образования в нефтемещающие породы. Эту миграцию геологи-нефтяники, вслед за В. Иллингем (Illing, 1933), называют первичной. По вопросу о том, какие факторы стимулируют начало первичной миграции углеводородов, среди исследователей отсутствует единая точка зрения. Не вдаваясь в обсуждение различных точек зрения по этому вопросу, заметим лишь, что для осуществления любого из механизмов миграции породы должны обладать путями, по которым возможно движение жидкостей и газов.

Особенности фильтрации жидкостей и газов через песчано-алевритовые породы детально изучены благодаря многочисленным лабораторным экспериментам, литологическим исследованиям промышленных коллекторов нефти и газа и практике разработки нефтяных и газовых месторождений (Л. С. Лейбензон, И. А. Чарный, М. Маскет, В. Н. Щелкачев, Б. Б. Лапук, П. П. Авдусин, Ф. А. Требин, А. А. Ханин, И. А. Конюхов, Т. М. Залоев, В. И. Колганов и др.).

Процессы миграции жидкостей и газов через глинистые породы изучены недостаточно. Этому вопросу посвящены очень немногочисленные экспериментальные исследования (Michaels and Lin, 1954; Автонов, 1954, 1964; Еременко и Милешина, 1961; Жузе и Сафронова, 1967). Низкие сравнительно с песчано-алевритовыми породами фильтрационные возможности глинистых пород, обладающих субкапиллярными порами, затрудняют, но, как явствует из указанных выше экспериментальных работ, не исключают возможности миграции через глины жидких и газообразных углеводородов.

Как показали исследования В. П. Савченко (1958), для того чтобы газ или нефть вошли в водонасыщенную породу с капиллярной и субкапиллярной структурами порового пространства, необходимо воздействие на них некоторого избыточного давления, называемого давлением внедрения. Давление внедрения, при котором газ или нефть прорываются через такую породу, называется давлением прорыва. Давления, необходимые для прорыва жидкостей и газов через глинистые породы, будут значительно различаться в зависимости от

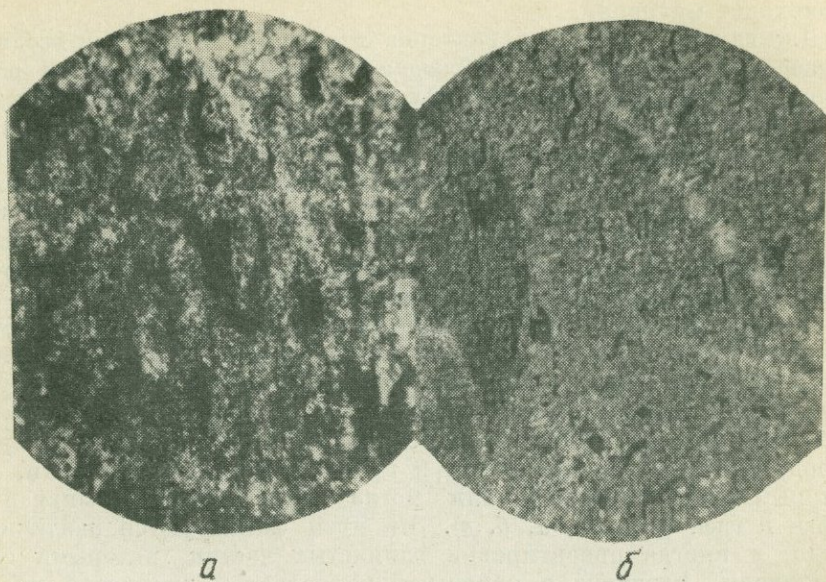
структурно-текстурных особенностей глинистых толщ, через которые происходит миграция.

Для глинистых пород характерна структурно-текстурная неоднородность, вследствие чего наблюдаются иногда значительные различия в проницаемости отдельных участков глин. Указанная неоднородность обуславливает наличие в глинистых породах зон повышенной проницаемости, возникающих в местах соприкосновения различных по текстурным особенностям участков пород. Эти зоны повышенной проницаемости наряду с поровыми каналами служат основными путями миграции жидкостей и газов через толщи глинистых пород. Такие зоны легко обнаруживаются при детальном минералого-петрографическом изучении глинистых пород.

При макроскопическом описании глинистых пород не отмечается никаких трещин или каверн. Это плотные ненарушенные монолитные породы. Но изучение глинистых пород в шлифах свидетельствует о наличии в них множества ослабленных зон, представленных, как правило, тонкими осветленными полосами, протягивающимися через породу в разных направлениях и представляющих собой пути, по которым осуществлялась или могла осуществляться миграция нефти и газа (рис. 22, а, б, в). Эти пути фиксируются различием цвета, а иногда ориентировки глинистых частиц, которыми они выполнены. Различие в ориентировке основной глинистой массы и возможных путей легко устанавливается под микроскопом с помощью гипсовой пластинки.

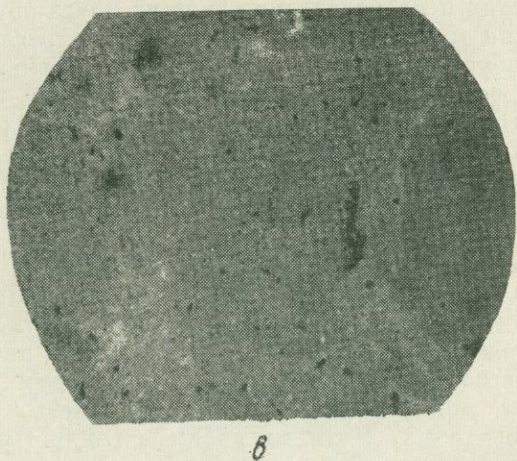
Иногда по сторонам таких осветленных полос находятся своеобразные утолщения, окраска которых более интенсивна, а двупреломление выше (рис. 22, г). По-видимому, это смещение некоторого количества частиц и их надвигание друг на друга обусловлены действием давления мигрирующей в газовой фазе нефти. Осветление следов также обуславливается экстракцией пропитывающего породу органического вещества мигрирующей нефтью или восстановление нефтью окисных форм железа, если порода была окрашена ими. Окраска путей не всегда равномерна. В некоторых из них по краям, как зальбанды, расположены участки, имеющие промежуточную окраску между интенсивной окраской основной массы и светлой серединой.

При отсутствии сорбированного органического вещества или бурых окислов железа, окрашивающих глину, экстрагирующее и восстанавливающее действие мигрирующих газа и нефти не отмечается. Часть путей содержит в своей центральной части нитевидное органическое вещество красно-бурого цвета. Необходимо отметить, что таких участков значительно больше в глинистых породах, чем в песчано-алевритовых. Пути миграции в глинистых алеврититах фиксируются определенной перестройкой алевритовых частиц, которые как бы соприкасаются, образуя дорожки из сдвинутых зерен кварца (рис. 22, д). Проходят эти дорожки в местах, где есть тоненькие глинистые прослойки. Глина из этих прослоечков передвинута в соседние участки. Часто пути миграции пересекают стяжения



a

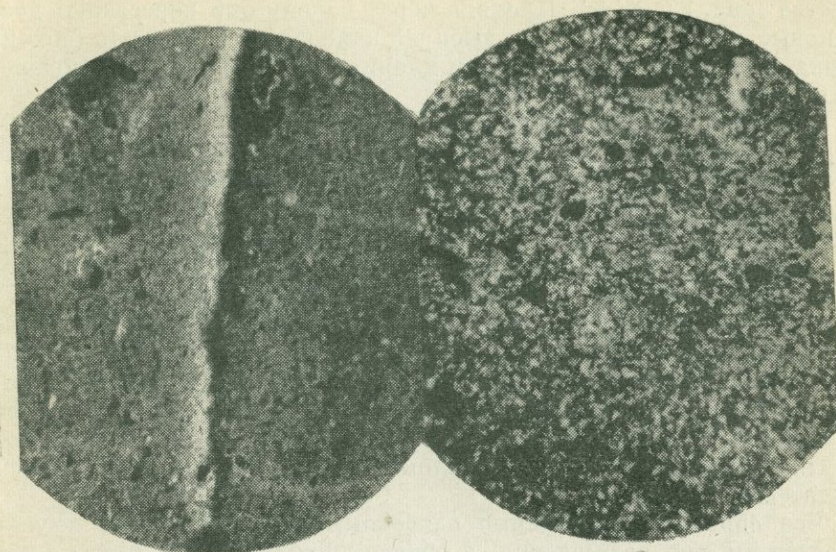
б



в

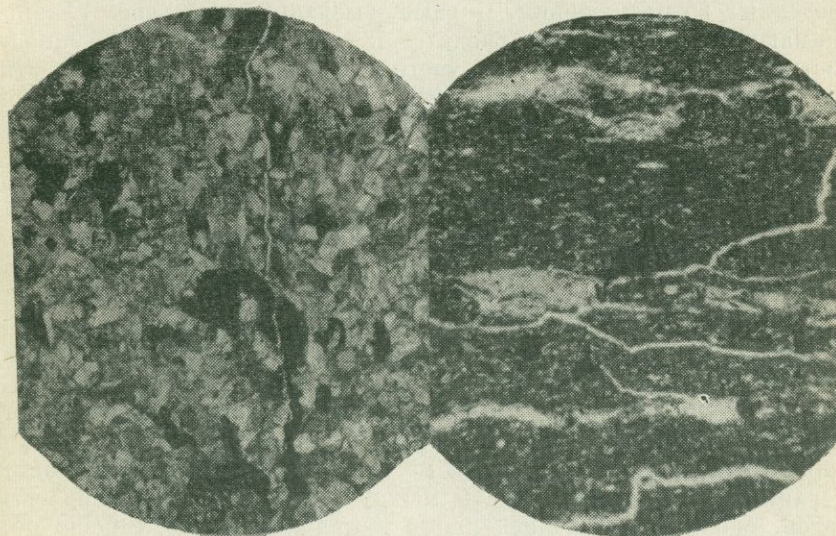
Рис. 22. Зоны текстурной перестройки в глинистых

a — Сысконосыйнинская, скв. 273, обр. 2; *б* — Приволжская, скв. 9, обр. 5, *в* — Поно
скв. 41, обр. 6; *г* — Алясовская, скв. 41, обр. 7;



г

д



е

ж

породах, служащие путями миграции.

маревская, скв. 186, обр. 16 (3), *з* — Алясовская, скв. 41, обр. 15; *д* — Алясовская,
ж — Алясовская, скв. 41, обр. 14.

диагенетического сидерита и гелефицированного органического вещества (рис. 22, *е, ж*). Проходя через породу они пересекают двойниковые швы плагиоклазов, выбирая наиболее слабые места (обходят зерна кварца, идут по границам хлоритовых чешуек, разноокрашенных глинистых линз и т. д.).

Понять механизм образования ослабленных зон в глинистых породах помогли автору эксперименты, моделирующие возникновение необратимых текстурных изменений в водонасыщенных глинистых породах при одноосном и трехосном сжатии. Эти эксперименты выполнены во ВСЕГИНГЕО А. М. Царевой с сотрудниками. Исследования проводились на каолиновых пастах с упорядоченной и беспорядочной исходной текстурой при влажности 46—47% и на иольдиевых глинах ненарушенного сложения. Среди глинистых минералов в иольдиевых глинах преобладают гидрослюда и каолинит, среди неглинистых — кварц, полевые шпаты и хлорит. Естественная влажность иольдиевых глин превышает предел текучести в среднем на 8%. Испытания методом одноосного и трехосного сжатия проводились на стабилометре С-1 (Царева, Пономарев, Ахпателов, 1968).

Все образцы, испытанные одноосным сжатием, имели хрупкопластичный тип разрушения, а образцы каолиновой пасты с упорядоченной текстурой, испытанные трехосным сжатием, — пластичный тип разрушения. В образцах, испытанных одноосным сжатием, А. М. Царева наблюдала два типа текстурных изменений в образцах, доведенных до разрушения. Первый, вызванный действием главных (сжимающих) напряжений, сводится к улучшению упорядоченности пространственной ориентации частиц относительно действия этих напряжений и приводит к улучшению аксиальной текстуры; второй, вызванный действием касательных напряжений, приводит к разрушению текстуры и перестройке ориентации частиц в направлении нарушения образца. Общий характер текстурных изменений, вызванных главными напряжениями, в случае разрушения со смещением и без него одинаков. Отличия заключаются лишь в текстурных изменениях самой зоны разрушения, вызванных касательными напряжениями.

В образцах, испытанных трехосным сжатием, для которого характерен пластичный тип разрушения, зона разрушения не наблюдается. Кроме того, улучшение пространственной ориентации частиц в таких образцах проходит сравнительно равномерно по всему образцу, тогда как при одноосном сжатии отмечается зона максимального улучшения ориентации частиц в центральной части образца с постепенным ухудшением к торцам. В местах максимальной деформации, где глинистые частички зажаты между зернами кварца и полевых шпатов, наблюдается концентрация напряжений. Это хорошо объясняет наблюдаемый на природных образцах процесс переориентировки глинистых частиц рядом с цепочками алевритовых зерен (см. приложение, табл. XIII, 2). Эти эксперименты моделируют те изменения физико-механических свойств глинистых осадков, которые происходят в седиментогенезе и диагенезе.

Известно, что глинистые осадки на стадиях седиментогенеза и диагенеза характеризуются высокой влажностью, достигающей 80—90%. При литификации этих осадков из них выжимается огромное количество воды. Потеря глинистыми минералами воды вызывает изменение их физических и физико-механических свойств, в первую очередь пористости и текстурных особенностей, причем в последних фиксируются как условия образования пород, так и процессы их преобразования. Если при высокой влажности осадки находятся в текучем состоянии, то по мере уменьшения влажности они теряют способность течь и переходят в плотную породу. В процессе этого перехода они испытывают нагрузки, под действием которых происходит изменение микротекстуры глинистых пород, т. е. изменение взаимной кристаллографической ориентации кристаллов глинистых минералов. Микротекстурная перестройка приводит к образованию ослабленных зон, по которым в первую очередь и будет двигаться нефть.

Мигрирующие газы или газ с нефтью, проходя по этим ослабленным зонам, создают в них дополнительные необратимые текстурные изменения, отличные от образовавшихся в седиментогенезе и диагенезе при уплотнении пород, вследствие того что после ухода нефти снимается только избыточная нагрузка, т. е. давление газа, превышающее давление пород, лежащих на соответствующей толще. Часть этих текстурных изменений описана в начале главы IV.

Зависимость уплотняемости глин под различными давлениями от их минерального состава отчетливо видна на графиках (рис. 23), заимствованных из работ В. Д. Ломтадзе (1951, 1953). Из анализа этих графиков видно, что труднее всего происходит отжатие воды из бентонитовой глины, хотя на первой стадии она отдает значительное количество содержащейся в ней влаги. Резкое различие в отдаче воды монтмориллонитовыми глинами (бентонитами) на первой и последующих стадиях хорошо отражено также на графике изменения влажности в зависимости от давления (рис. 24), построенном Г. В. Чилингаром и Л. Найтом (Chilingar, Knight, 1960). По данным В. Д. Ломтадзе (1953), при давлении 3000 кгс/см² в бентонитовой глине остается еще около 20% воды.

Эта способность монтмориллонитовых минералов длительное время удерживать значительное количество влаги, для удаления которой необходимы очень высокие давления, привела Ч. Е. Вивера (Weaver, 1960) и М. Пауэрса (Powers, 1958, 1967) к мысли, что эти минералы могут играть заметную роль в миграции углеводородов из нефтематеринских отложений. Участие монтмориллонитовых минералов в этом процессе они представляли себе как выталкивание углеводородов отжимаемой при высоких давлениях водой, что должно сопровождаться уменьшением объема, а по М. Пауэрсу — и изменением минерального состава монтмориллонитовых глин.

Для проверки этого утверждения мы поставили опыт по определению воздействия высоких давлений на глину монтмориллонитового состава. Для опыта был использован огланлинский бентонит.

Опыт проводился в лаборатории геомеханики горных пород ИГиРГИ под руководством Б. В. Байдюка.

Возможные изменения минерального состава бентонитовой глины при высоких давлениях контролировались иммерсионным,

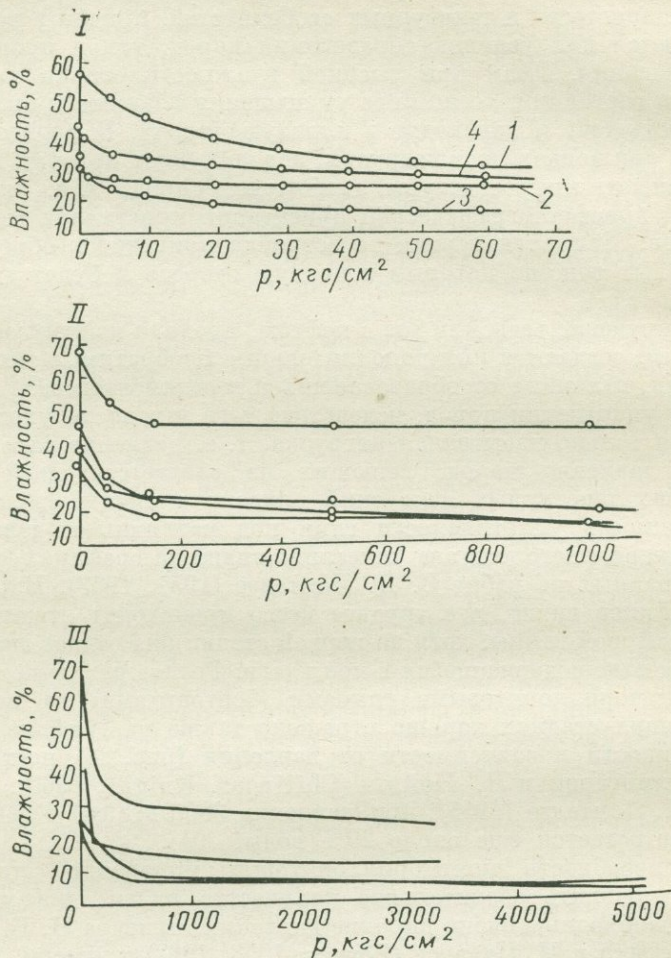


Рис. 23. Кривые изменения влажности глин при уплотнении (по В. Д. Ломтадзе).

Нагрузки: I — до 60—70 кгс/см²; II — до 1000 кгс/см²; III — до 5000 кгс/см².

1 — бентонит; 2 — маршалит; 3 — нембрийская глина; 4 — каолин.

рентгеноструктурным, электронномикроскопическим и термографическим методами. Сдавливание образцов производилось в матрицах под 50-тонным гидравлическим прессом при давлении в 10 000 кгс/см², что соответствует толще осадков мощностью 40 км.

Мы установили, что при давлении $10\,000\text{ кгс/см}^2$, примерно в 6 раз превышающем давления, развитые в стратифере, монтмориллонит, являющийся породообразующим минералом огланлинского бентонита, не изменяется (Клубова, 1965). Об устойчивости глинистых минералов при больших динамических нагрузках, действию которых они подвергались длительное сравнительно с экспериментом время, свидетельствуют также результаты изучения катагенетической преобразованности глинистых пород, расположенных в приразрывной зоне. Минеральный состав пород, представленных

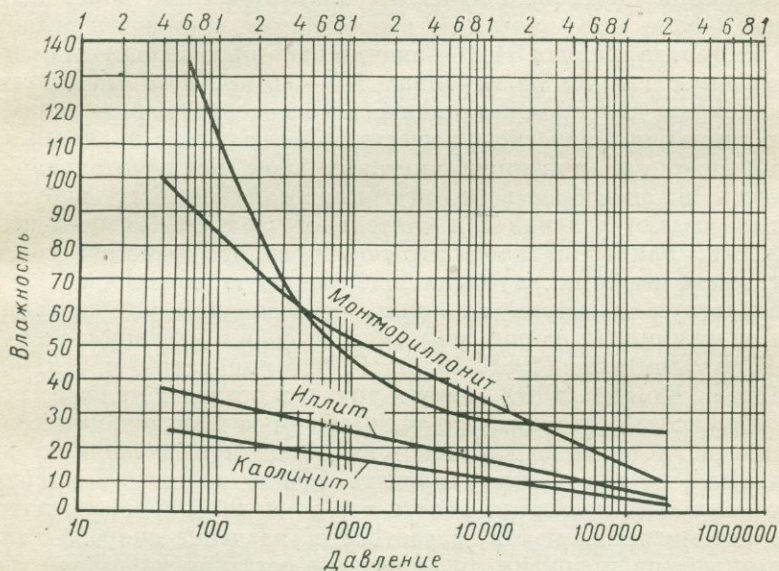


Рис. 24. Зависимость между влажностью и давлением для каолинитовых, иллитовых и монтмориллонитовых глин (по Г. В. Чилингару и Л. Найту).

гидрослюдой, содержащей до 10% разбухающих пакетов, и каолинитом, при действии давления около $25\,000\text{ кгс/см}^2$ остался стабильным (Носов и Бакун, 1968).

Весовая влажность образца огланлинского бентонита, до опыта равная 12,4%, после обжата его при давлении $10\,000\text{ кгс/см}^2$ уменьшилась до 12,0%.

Условия следующего опыта были иными. Бентонитовая глина с исходной влажностью 12,4% в эксикаторе насыщалась водой до тех пор, пока ее весовая влажность стала равной 34,2%. После этого бентонитовая глина была обжата в тех же условиях, но при давлении, равном 7000 кгс/см^2 , что соответствует толще осадков мощностью 28 км. При этом давлении, значительно превосходящем давления, создаваемые мощными осадками, накапливающимися даже

в геосинклинальных областях, влажность монтмориллонита уменьшилась лишь на 3,6%.

Всякое уменьшение влажности в результате увеличения нагрузки, а следовательно, и объема глинистых пород влечет за собой изменение пористости этих пород и в первую очередь открытой пористости, т. е. приводит к сокращению тех пор, по которым может происходить движение жидкостей и газов. Здесь необходимо отметить, что использованные в опытах давления в 4—5 раз превышают максимальные гидростатические давления, которые можно предполагать в геосинклинальных областях. На платформах же давления еще меньше. Кроме того, взятая во втором опыте влажность огланлинского бентонита, равная 34,2%, значительно превосходит влажность, свойственную глинам на глубинах 1,5—2,0 км, которые считаются оптимальными для термokatалитического преобразования заключенного в глинах органического вещества. Эта величина является завышенной даже для монтмориллонитовых глин, исключительная дисперсность и способность к внутрикristаллическому набуханию которых создают условия для длительного сохранения повышенной влажности. Глины же каолинитового и гидрослюдистого составов будут иметь на этих глубинах еще меньшую влажность.

Результаты экспериментальных исследований по отжиманию влаги из глинистых пород действием высоких давлений, полученные В. Л. Ломтадзе (1951, 1953), Г. В. Чилингаром и Л. Найтом (Chilingar, Knight, 1960), нами и другими исследователями, позволяют сделать вывод о том, что те, в общем незначительные количества влаги, которые отжимаются из пород при давлениях выше 500 кгс/см², не могут стимулировать начала первичной миграции.

Исследования последних десяти лет по выявлению геологических критериев миграции нефти, в частности, изучение спорово-пыльцевых комплексов и других органических остатков из нефтей, газов и конденсатов, позволили установить наличие вертикальной миграции нефти (Чешиков, 1960; Чешиков, Медведева, 1960, 1961, 1965, 1967).

Многолетние исследования Т. П. Жузе с сотрудниками, явившиеся продолжением работ, начатых М. А. Капелюшниковым, не только подтвердили возможность нахождения нефти при высоких давлениях и температурах в газовом состоянии, но и выявили закономерности растворимости нефтяных углеводородов в сжатых газах (Жузе, Юшкевич, 1957; Жузе, Ковалев, Юшкевич, 1958; Жузе, Ушакова, Юшкевич, 1962). Те же закономерности обнаружены и при изучении растворения в газах нефтяных углеводородов, содержащихся в рассеянном органическом веществе (Гербер, Жузе и др., 1963, 1966). Исследованиями Т. П. Жузе с сотрудниками, а также С. И. Миронова, М. Н. Соколовой, М. И. Гербер и М. Ф. Двали доказана возможность первичной миграции нефти в газовой фазе.

Опираясь на эти данные и на результаты наших экспериментов, мы считаем наиболее вероятной первичную миграцию углеводородов из нефтематеринских пород в газовой фазе, причем в газообразных

продуктах превращения органического вещества растворяются и углеводороды и вода, или углеводороды с растворенной в них водой.

Миграция углеводородов в виде раствора в сжатых газах значительно облегчается тем, что «проницаемость пород для газа всегда выше, чем для жидкости, а потеря на адсорбцию и смачивание при этом неизмеримо меньше» (Двали, 1963).

Возражения против миграции нефтяных углеводородов в состоянии раствора в сжатых газах, основанные на том, что для перевода 1 кг нефти в газовую фазу требуются значительные количества углеводородных газов, нельзя считать существенными, потому что в этих опытах большие объемы газа как бы компенсируют давления, температуру и главное длительность протекания этих процессов в нефтематеринских толщах.

Но несмотря на то, что проницаемость глинистых пород для газов выше, чем для жидкостей, для миграции углеводородов в состоянии раствора в сжатых газах через мощные толщи глинистых пород требуется определенное, иногда значительное время. За это время глинистые минералы продолжают каталитически действовать на углеводороды и другие органические продукты, способствуя их дальнейшему превращению. И чем активней глины, через которые происходит миграция, и чем больше их мощность, тем более превращенными будут углеводороды. А так как в газах под давлением будут растворяться не только углеводородные продукты превращения органического вещества, но и кетоны, и смесь кислых продуктов, то на путях миграции при каталитическом участии глинистых минералов из них также будут образовываться нефтяные углеводороды. Поэтому, чем более мощными будут пласты глин, через которые происходит миграция, тем сильнее преобразуется органическое вещество и тем больше образуется нефтяных углеводородов.

Наличие такой связи хорошо отражено на построенном Ч. Е. Вивером (Weaver, 1960) графике зависимости запасов нефти от количества разбухающих глин в разрезе, воспроизведенном в монографии автора (Клубова, 1965). Разбухающими глинистыми минералами он называет глинистые минералы, способные к внутрикристаллическому набуханию (монтмориллонит и деградированный иллит). Эти же минералы, как показано выше, обладают и высокой каталитической активностью.

Приведенные соображения, вытекающие из особенностей взаимодействия минеральных и органических компонентов пород, подтверждаются также лабораторными опытами по фильтрации нефти и газа через горные породы (Милешина, Сафонова, Канаева, 1959; Милешина, Сафонова, 1963; Старобинец, Арутюнов, Гулуев, 1961; Гербер, Жузе, Орлова, Кондратьев, Поткова, 1967 и др.), а также литолого-геохимическими исследованиями природных объектов (Аширов, 1960; Вебер, Горбунова, 1961, 1963; Носов, Владарская, 1966, 1968 и др.).

Если бы на формирующиеся углеводороды влияли только каталитические процессы, то в расположении нефтей в разрезах мы

наблюдали бы всегда одну и ту же закономерность, а именно: более глубоко расположенные нефти имели бы более высокую плотность. Отклонения в ту или иную сторону обуславливались бы только каталитической активностью глин соответствующих разрезов.

Однако такая закономерность не всегда выдерживается. Очень часто нефти различных генетических типов образуют всевозможные сочетания по разрезу и площади (Еременко, 1941; Успенский, Радченко, 1947; Вассоевич, Амосов, 1954; Соколов, 1956, 1965 и др.). Причину этого нужно искать не только в различиях в каталитической активности глин, о чем говорилось выше, но и в температурах и давлениях, которые характерны для каждого нефтеносного горизонта.

Давление, как показали в своих опытах К. Кобаяши и К. Ямомото (Kobayashi, Yamamoto, 1927), оказывает на углеводородную часть нефтей такое же действие, как и каталитически активные кислые глины (монтмориллонитовые с водородом в обменных позициях).

Увеличение температуры также способствует дальнейшему изменению углеводородного состава нефтей в сторону разукрупнения органических молекул и образования все более низкомолекулярных углеводородов. Роль температуры как ускорителя этого процесса состоит в том, что она создает беспорядочные колебания органических молекул вокруг активных центров глинистых минералов, вследствие чего адсорбированная молекула, отрываясь от одного активного центра и перескакивая на другой, испытывает интенсивные превращения.

Во ВНИИГаз исследована направленность превращения жирных кислот, а также масляных и бензиновых фракций нефти при повышенных температурах и давлениях, отвечающих условиям погружения пород на глубины от 1,5 до 7—8 км (Соколов, Скобцева, Симоненко, Тихомолова, Табер, 1968). Исследования были проведены на четырех режимах с параметрами, примерно соответствующими геологическим условиям на глубинах 1,5 км — 350 кгс/см², 50° С; 3 км — 700 кгс/см², 100° С; 4 км — 1000 кгс/см², 120° С и 7 км — 1700 кгс/см², 150° С. Соотношение олеиновая кислота — монтмориллонитовая глина составляло 1 : 2,5 и 1 : 5.

Первый главный вывод, вытекающий из этих исследований, явился подтверждением нашего основного вывода об особенностях каталитического воздействия пород на характер преобразования органического вещества (Клубова, 1964, 1965), которым устанавливалось, что увеличение количества глинистого вещества способствует наиболее глубокому превращению олеиновой кислоты и увеличению количества легкокипящих фракций. Подтвержден также установленный работами А. В. Фроста, А. А. Петрова, Б. Т. Брукса, А. И. Богомолова и Т. Т. Клубовой вывод о том, что превращение органического вещества на природных глинах сопровождается перераспределением водорода.

Таким образом, формирование генетических типов нефтей, начавшееся с образованием нефтяных углеводородов при каталитическом изменении органического вещества в нефтематеринских породах, продолжается в путях миграции.

Окончанием миграции нефтяных углеводородов и формированием нефтяных месторождений история нефти не заканчивается. Как углеводородный состав, так и связанные с ним свойства ее продолжают изменяться. И в этих изменениях по-прежнему важная роль принадлежит каталитически активным глинистым и другим минералам, способным к катионному обмену.

ГЛАВА V

ВЛИЯНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ И ДОЗРЕВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ

За миграцией нефтяных углеводородов из нефтематеринских пород следует их аккумуляция в пористых породах-коллекторах. Дальнейшая судьба нефти тесно связана с поровым пространством коллектора, с теми минералами, в первую очередь глинистыми, которые участвуют в формировании порового пространства коллектора.

Вопрос о формировании порового пространства представляет большой научный и практический интерес. Правильное решение его весьма важно для определения структурных параметров пород-коллекторов, что в конечном счете влияет на подсчет прогнозных запасов нефти и оценку перспектив нефтегазоносности того или иного района. Данные о структуре порового пространства важны не только для указанных выше практических задач. Они представляют теоретический интерес, позволяя оценить масштабы миграции углеводородов через различные типы пород при формировании залежей нефти и газа.

Изучением структуры порового пространства коллекторов многие годы занимался П. П. Авдусин (1929—1955), который разработал методику определения этого параметра нефтесодержащей породы.

Признаком, характеризующим структуру порового пространства и определяющим характер и скорость движения нефти в пласте, П. П. Авдусин предложил считать параметр ϕ (гидравлическая характеристика породы), определяемый отношением периметра поровых каналов на площади 1 см^2 ($\sum e$) к периметру эквивалентного по эффективной пористости идеального цилиндрического порового канала (L), или величиной, ему обратной (Авдусин, 1947).

Методика определения параметра ϕ широко известна (Авдусин и Цветкова, 1938, 1943, 1947; Ханин, 1962, 1965) и поэтому здесь не излагается.

Итак, структура порового пространства породы-коллектора определяет характер и скорость движения флюида по пласту. Но в связи

с неоднородностью строения пород-коллекторов, обусловленной как минеральным составом их породообразующих компонентов, так и характером выделения цементирующих минералов, имеет место большое разнообразие структур порового пространства, создающее различия в коллекторских свойствах соответствующих толщ.

Минералого-петрографическая характеристика пород пашийского горизонта

Изучение минерального состава и петрографических особенностей пород пашийского горизонта проведено нами по кернам глубоких скважин, вскрывших эти отложения на различных тектонических структурах. Исследованы породы, пройденные скважинами на Башкирском своде и его склонах (Чернушка, Куета, Югомашево), на южной вершине Татарского свода и ее склонах (Поповка, Чекомагуш), в Бирской седловине (Арлан, Надеждино, Чераул), на склонах погребенного Оренбургского свода (Ефремово-Зыково) и в зоне Жигулевско-Самаркиных дислокаций (Алакаевская, Муханово).

Для пашийского времени характерно развитие преимущественно терригенных пород, внутри которых по размеру составляющих зерен выделяются песчаники, алевролиты и глины. Широким распространением пользуются также породы, в которых частицы песчаной и алевроитовой, в одних случаях, и алевроитовой и пелитовой размерностей, в других случаях, присутствуют примерно в равных количествах.

Пашийские песчаники, как правило, мелкозернисты. Вместе с крупнозернистыми алевролитами и промежуточными разновидностями алевроито-песчаных пород они составляют пласт Д-1 — основной нефтеносный комплекс терригенной толщи девона Волго-Уральской области. Песчано-алевритовые породы, образующие пласт Д-1, отличаются высокой степенью отсортированности, что отчетливо видно на гистограммах, приведенных на рис. 25 и 26. Строение пласта Д-1 в различных участках изученного района не однотипно. Редко он образует один прослой различной мощности, чаще же распадается на два-три, а то и пять прослоев, разделенных пропластками глин или глинистых алевролитов. По простиранию прослой быстро выклиниваются, замещаясь алевролитами в разной степени глинистыми. При достаточной выдержанности по простиранию мощность песчано-алевритовых пород пласта Д-1 резко меняется от 3—5 до 15—20 м и более, причем иногда намечаются довольно широкие меридиональные зоны распространения песчаников повышенной мощности (Кузнецов, 1957).

Песчано-алевритовые породы пласта Д-1 имеют светлую, почти белую окраску с зеленоватым оттенком, которая становится зеленовато-серой с увеличением в породе глинистого материала и отчетливо коричневато-бурой, когда порода пропитана нефтью. Эти породы практически не слоисты и почти лишены растительных остатков.

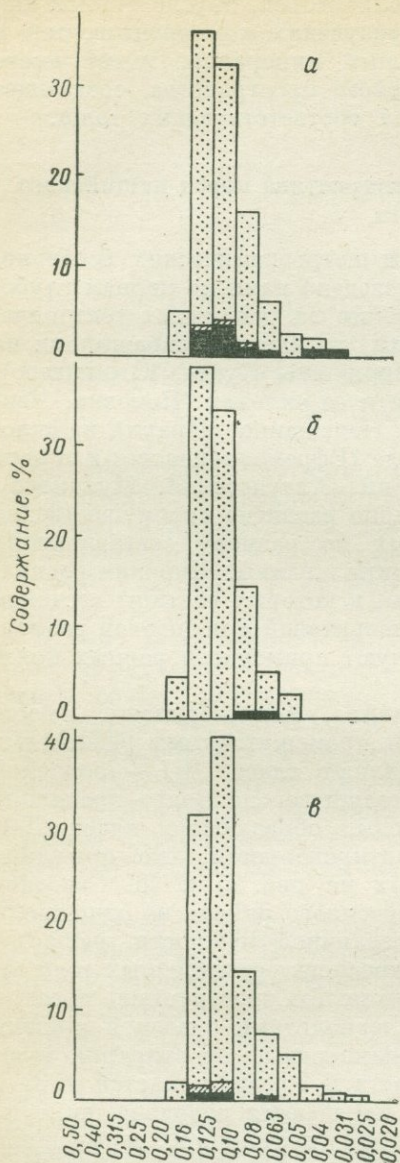


Рис. 25. Диаграммы гранулометрического и минерального состава песчаных пород пашийского горизонта.

а — Поповка, скв. 29, обр. 50; *б* — Юго-машево, скв. 20, обр. 873; *в* — Ефремово-Зыково, скв. 15, обр. 193.

Наряду с хорошо отсортированными породами, образующими пласт Д-I, характерным типом пород пашийского горизонта являются алевролиты с варьирующим в широких пределах содержанием пелитового материала и более низкой степенью отсортированности кластических зерен. В алевролитах с небольшим содержанием глинистого материала наблюдается своеобразная микрослоистость, обусловленная причудливым расположением глинистого вещества в виде волнообразных прослоев или прерывистых линз, внутри которых располагаются карманы алевролитового материала, более крупнозернистого, чем основная масса. Минеральный состав этих алевролитовых карманов отличается несколько повышенным содержанием полевых шпатов. Алевролиты такого типа имеют еще достаточно хорошую сортировку кластического материала (см. рис. 26, *з*). Слоистость слабоглинистых алевролитов может вызываться также ориентированным расположением обрывков растительного органического вещества. Наряду со слоистыми алевролитами встречаются алевролиты массивные, показывающие всю гамму переходов от алевролитов глинистых до глин, в разной степени алевролитистых. Увеличение содержания пелитовой фракции в алевролитах всегда сопровождается ухудшением сортировки их кластического материала (см. рис. 26, *д*). В глинах алевролитистых частицы алевролитовой размерности отсортированы еще хуже, чем в сильно глинистых алевролитах (рис. 27).

Глинистые породы обычно встречаются в верхней части пашийского горизонта. Они образуют

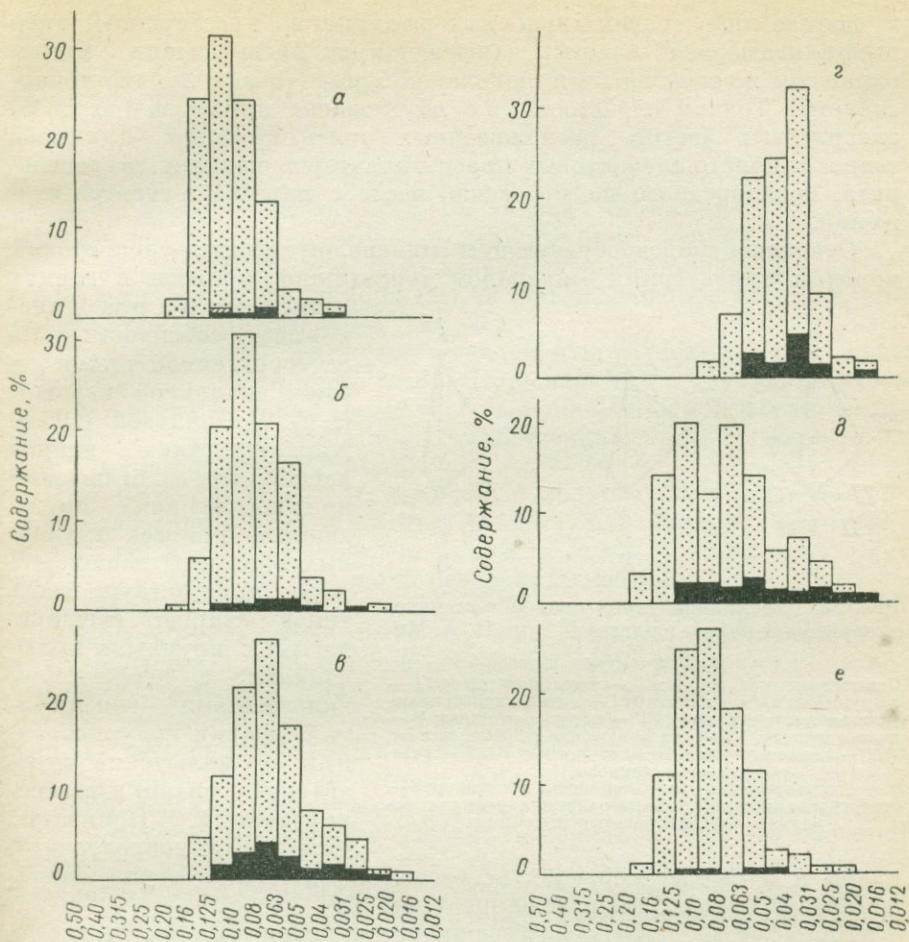
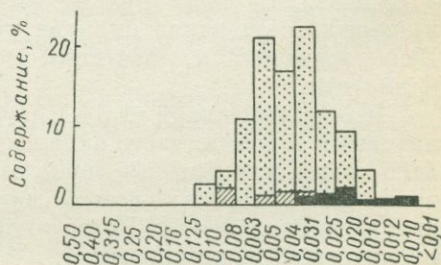


Рис. 26. Диаграммы гранулометрического и минерального состава алеуритовых пород пашийского горизонта.

a — Арлан, скв. 7, обр. 45; *б* — Ефремово-Зыгово, скв. 14, обр. 14; *в* — Чераул, скв. 6, обр. 1103; *г* — Чекмагуш, скв. 51, обр. 694; *д* — Куеда, скв. 16, обр. 758; *е* — Муханово, скв. 52, обр. 75.

Рис. 27. Диаграмма гранулометрического и минерального состава алеуритовой примеси в глинах пашийского горизонта. Арлан, скв. 7, обр. 44.



в разрезе либо сравнительно выдержанные по простиранию, либо выклинивающиеся пласты, замещающиеся алевролитами. Глины окрашены в зеленоватые и шоколадно-бурые тона и обычно тонко-слоисты. Тонкая слоистость их обусловлена примесью (до 30%) алевритовых частиц, расположенных ориентированно. Для всей толщи глинисто-алевоитовых пород характерно наличие сферосидерита, неоднородного по строению, часто с пиритом в центре стяжения.

Основным породообразующим минералом песчано-алевоитовых пород и характерным минералом терригенной примеси в глинах

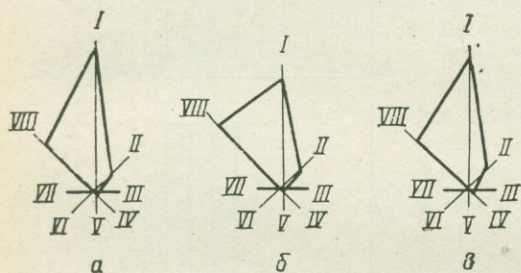


Рис. 28. Ассоциации типов кварца в песчано-алевоитовых породах пласта Д-1 (по Н. А. Михайловой).

Содержание кварца, %: I — трещиноватого; II — с крупными включениями; III — с игольчатыми включениями («игольчатого»); IV — полупрозрачного; V — непрозрачного; VI — без включений («прозрачного»); VII — опалесцирующего («голубого»); VIII — регенерированного.

а — отсортированные мелкозернистые песчаники; б — отсортированные алеврито-песчаники; в — отсортированные крупнозернистые песчаники.

является кварц. Типоморфные особенности кварца терригенной толщи девона детально изучены Н. А. Михайловой (1964). Характеристика кварца пашийских отложений приводится ниже по ее данным. Во всех изученных образцах пашийских пород присутствует шесть типов кварца: трещиноватый; с крупными включениями; с игольчатыми включениями («игольчатый» кварц); полупрозрачный; без включений («прозрачный» кварц) и регенерированный. Полностью отсутствует непрозрачный

кварц и в редких образцах встречаются единичные зерна опалесцирующего («голубого») кварца (рис. 28).

Наиболее распространен трещиноватый кварц (52,4%). Он всегда прозрачен; многочисленные тонкие трещинки иногда окрашены в красно-бурый цвет. Довольно часто трещинки выполнены изометричными пластинками железистой слюдки (?) обычно одного размера.

Кварц с крупными включениями (9%) часто разбит тонкими трещинками. Среди включений наиболее обычны лейкоксен, черные в отраженном свете рудные минералы, листочки бурого биотита, призматические зерна циркона, жидкие и газообразные включения. Реже встречаются пластинки мусковита, кристаллы турмалина и апатита.

Игольчатый кварц (1,3%) представлен в основном типично сагениновыми зернами, часто окрашенными в голубоватый цвет. От голубого кварца сагениновые зерна отличаются тем, что в них при определенных поворотах всегда видно волокнистое строение многочисленных включений. Встречаются также и зерна с изолированными игольчатыми кристаллами.

Полупрозрачный кварц (1,1%) представлен беловатыми от многочисленных субмикроскопических включений зернами, которые просвечивают лишь в местах, лишенных включений.

Кварц без включений (7,6%) обычно совсем прозрачен, не содержит трещин и почти сливается с иммерсионной жидкостью.

В значительном количестве (28,5%) присутствует регенерированный кварц, третья часть которого (34,1%) приходится на долю вторично переотложенного. Для пашийских отложений характерно в общем высокое содержание регенерированного кварца (во многих образцах столько же или даже больше, чем трещиноватого).

Во всех типах песчаников пласта Д-1 ассоциация типов кварца сохраняется постоянной (см. рис. 28).

Изучение типоморфных особенностей кварца подтвердило общий палеогеографический вывод о том, что основными источниками сноса для терригенной толщи были породы фундамента платформы и доэфельская кора выветривания. Второстепенное значение имел перемыв древних осадочных толщ.

Полевые шпаты — довольно обычный минерал в пашийских отложениях. Представлены они обычно ортоклазом, микроклином и кислыми плагиоклазами. Полевые шпаты присутствуют в количестве от 3 до 7%, но лишь незначительное количество зерен их сохраняется в породе в неизменном виде. Ортоклаз чаще всего превращается в каолинит, но иногда в качестве промежуточного продукта образуется гидромусковит, который затем участками каолинируется. Ортоклаз, превращаясь непосредственно в каолинит, полностью сохраняет свои кристаллографические очертания. Иногда рядом с каолинизированным полевым шпатом наблюдаются выделения кальцита. Возможно, что в данном случае каолинировался не ортоклаз, а анортит. Освобождающаяся при каолинизации полевых шпатов кремнекислота служит материалом для регенерации кварцевых зерен, а иногда в виде геля кремнекислоты или агрегатов мелких зерен кварца запечатывает поры коллектора. Для кислых плагиоклазов характерна интенсивная гидрослюдизация. Редкие зерна микроклина сохраняются неизменными.

Биотит встречается в виде единичных частично гидратированных зерен в количестве, редко достигающем 1% породы. Это светлые зеленовато-бурые пластинки с неправильными как бы разорванными краями. Пластинки слабо плеохроируют от буровато-зеленого до светлого зеленовато-желтого цвета. Постепенными переходами с биотитом связаны породы лептохлоритового типа. Иногда разрушение биотита сопровождается образованием сидерита в виде мельчайших глобул, занимающего место биотита.

Мусковит представлен гидратированными пластинками различной крупности, но в основном мелкими с более низким двуупреломлением, чем у неизмененного мусковита.

Среди аксессуарных минералов широко распространена группа устойчивых — циркон, турмалин, рутил, титанит, гранат, а также рудных минералов — магнетит и ильменит. Ильменит всегда

сопровождается лейкоксеном, по которому образуются великолепные кристаллики аутигенного анатаза.

Из минеральных новообразований встречены пирит, каолинит, гидрослюда, анатаз, сидерит, монтмориллонит.

Ниже приводится характеристика петрографических особенностей изученных разрезов пашийских отложений, описание которых дается по различным тектоническим зонам.

Зона Башкирского свода. В зоне Башкирского свода и его склонов изучен материал по Чернушенской (скв. 2 и 3), Куединской (скв. 16, 19, 23) и Югомашевской (скв. 20, 23, 24) площадям.

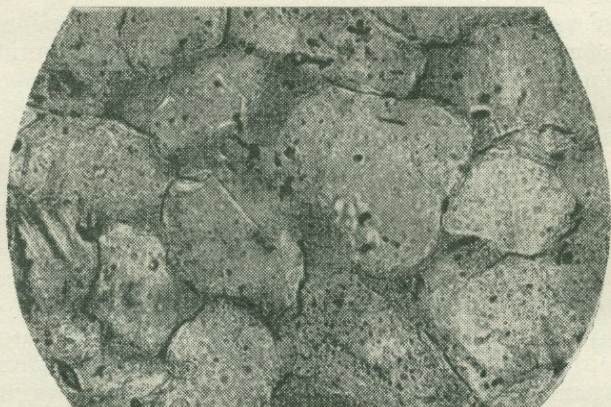


Рис. 29. Фосфатный цемент, Югомашево, скв. 20, обр. 873.

Мощность пашийских отложений в изученных скважинах невелика и колеблется в пределах 4—5 м. Содержание пористых песчано-алевритовых пород здесь не превышает 20% общей мощности пашийских отложений, а в некоторых скважинах они вообще отсутствуют. В разрезах преобладают глинистые алевролиты и глины.

Песчаники этой зоны обычно мелкозернисты и хорошо отсортированы (см. рис. 25). Цемент гидрослюдистый или смешанный гидрослюдисто-сидеритовый. Отдельные участки сцементированы изотропным фосфатным веществом светло-коричневой окраски (рис. 29). Тип цементации поровый и контактно-поровый.

Глинистые алевролиты характеризуются худшей сортировкой кластического материала и неравномерным его распределением в породе. Они, как правило, мелкозернисты и неравномернозернисты с пятнами гидрослюдистого цемента и прослойками гидрослюдистой глины, причем глина в прослойках имеет более высокое двупреломление, чем гидрослюдистый цемент алевролитов. Широко распространены аутигенные выделения каолинита то в связи с участками сидеритового цемента, то по полевым шпатам. Происхождение этих

новообразований различно. Каолинит как продукт изменения кислых плагиоклазов в подавляющем большинстве случаев развивается по гидрослюде — первичному продукту их преобразования и даже при завершенности этого процесса содержит реликты гидрослюды. Новообразованная гидрослюда имеет бóльший объем, чем родоначальный полевой шпат, поэтому она заполняет все свободные поры (рис. 30). В этом случае даже при глубокой каолинизации полевого шпата всегда сохраняются реликты гидрослюды. Такой процесс в пашийских отложениях имеет региональное распространение и обуславливает низкие коллекторские свойства алевролитов, в которых он



Рис. 30. Гидрослюда по полевому шпату. Куседа, скв. 23, обр. 225.

протекает. Каолинит в участках сидеритового цемента очень чистый тонкочешуйчатый и приурочен к внутренним зонам и трещинкам сидерита. Образование такого рода стяжений происходило, по-видимому, следующим образом. Сначала образовался аутигенный сидерит в виде гелевого сгустка, старение которого сопровождалось образованием трещинок и каверн. В них натягивались поровые растворы, содержащие SiO_2 и Al_2O_3 . Низкие значения pH растворов способствовали образованию здесь каолинита.

Иногда каолинит образуется по аллотигенной гидрослюде, расположенной в порах. При этом выделяется некоторое количество кремнекислоты, расходуемой на регенерацию кварцевых зерен.

В глинистых алевролитах присутствует сидерит. Встречаются единичные зерна глауконита, гидратированного биотита и в связи с ним лептохлоритов. Глинистые алевролиты переполнены растительными остатками, причем нередко корневые части растений занимают поры в породе (рис. 31). Некоторые растительные остатки в глинистых алевролитах сохраняют первоначальную структуру тканей. Часты выделения аутигенного анатаза в связи с органикой. Среди

совершенно неизменных органических образований встречаются участки, полностью превращенные в глобулы пирита. Пиритизация органического вещества — очень характерный процесс в глинистых алевролитах и глинах пашийского горизонта.

Глинистое вещество в алевролитах часто образует тончайшие прослойки толщиной от 0,1 мм, то выклинивающиеся по простиранию, то образующие линзообразные утолщения. Глина в слочках тонко-алеuritистая. Алеuritовые частички в глинистых пропластках в 3—10 раз меньше, чем в алеuritовых участках породы.

Среди глинистых пород этой зоны отсутствуют разности, лишенные алеuritовой примеси. Различаются они лишь тонкостью и



Рис. 31. Корневые части растений в порах глинистых алевролитов. Куета, скв. 19, обр. 264.

количеством алеuritового материала. Как правило, очень тонкие алеuritовые частички располагаются в породе более или менее равномерно. Алеuritовые частички крупно- и среднезернистой размерности располагаются в виде слоев более или менее выдержанных, что создает вместе с ориентированным расположением органического вещества своеобразную слоистость глинистых пород.

Зона южной вершины Татарского свода. В районе южной вершины Татарского свода изучен материал по Поповской (скв. 29) и Чекмагушской (скв. 51 и 64) площадям.

Мощность пашийских отложений в этой зоне колеблется от 4—9 (Чекмагуш) до 23 м (Поповка). Представлены они мелкозернистыми песчаниками, крупнозернистыми алевролитами и породами, промежуточного по сравнению с названными гранулометрического состава. Кластический материал этих пород, составляющих пласт Д-1, хорошо отсортирован (см. рис. 25 и 26). Между пористыми породами пласта Д-1 заключены породы, представляющие всю гамму перехода от слабоглинистых алевроли-

тов до глин в разной степени алевритистых. К глинистым участкам этих пород приурочены стяжения сидерита различного строения. Глинисто-алевритовые породы разделяют пласт Д-I в скв. 29 на два прослоя: нижний и верхний. Нижний состоит из хорошо отсортированных крупнозернистых алевролитов с подчиненным количеством смешанных пород песчано-алевритовой размерности и мелкозернистых песчаников. Породы нижнего прослоя часто содержат растительные остатки разной степени метаморфизма и прослойки бурой гидрослюдистой глины, выклинивающейся по простиранию (рис. 32). По слабо метаморфизованным растительным остаткам

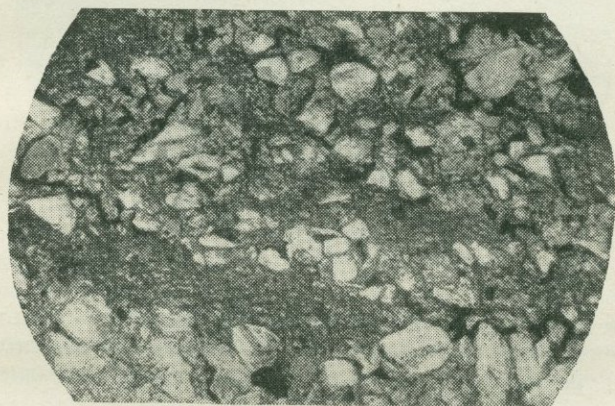


Рис. 32. Прослой глины, выклинивающейся по простиранию. Поповка, скв. 29, обр. 48.

развивается сидерит (рис. 33). Верхний прослой пласта Д-I состоит из отсортированных мелкозернистых песчаников с незначительной примесью частиц среднезернистой размерности. К этому прослою приурочены промышленные скопления нефти. Внутри прослоя отмечаются глинисто-алевритовые, неотсортированные разности которых содержат стяжения сидерита криптокристаллической структуры. Пирит практически отсутствует. Редукция железа дошла только до образования сидерита в связи с тем, что вначале в этих породах было мало органического вещества. Это наблюдение соответствует тем закономерностям распределения аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах, которые установлены Н. М. Страховым и Э. С. Залманзон (1955). Часто каверны внутри стяжений сидерита заполнены каолинитом.

Пористые породы пласта Д-I на Чекмагушской площади имеют незначительную мощность: 1 м в скв. 51 и 3 м в скв. 63.

В Чекмагуше песчаники цементированы гидрослюдой и в редких случаях — сидеритом. Поровое пространство алевролитов выполнено гидромусковитовым глинистым веществом, аналогичным тому,

которое образует линзы, но более гидратированным (рис. 34) и частично гидробиотитом. В крупнозернистых алевролитах по органическому веществу одновременно развиты пирит и анатаз.

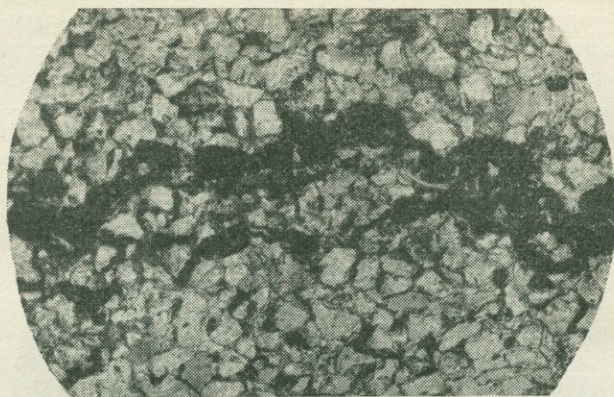


Рис. 33. Глобулярный сидерит по органическому веществу. Поповка, скв. 29, обр. 44.

Глины в большинстве случаев характеризуются наличием слоистости, обусловленной чередованием разноокрашенных полос, ориентированным расположением частиц алевроитовой размерности или



Рис. 34. Гидрослюда разной степени гидратации. Чекмагуш, скв. 51, обр. 659.

органических остатков. Основу пашийских глин этого района составляет пелитоморфная глинистая масса с высоким двупреломлением. В этой массе обнаруживаются своеобразные заливки с низ-

ким двушреломлением (каолинит). Примесь алевритовых частиц колеблется в широких пределах.

Зона Бирской седловины. В зоне Бирской седловины изучен керн по Арланской (скв. 1, 3, 6 и 7), Надеждинской (скв. 27) и Чераульской (скв. 6) площадям. Эти площади расположены на восточном борту Бирской седловины, где мощности пашийских отложений сравнительно невелики и колеблются в пределах от 7 (Чераул) до 16—25 м (Арлан). Представлены пашийские отложения прослоями песчано-алевритовых пород пласта Д-I и толщей глинистых алевритов с подчиненным количеством глин. Породы пласта Д-I — хорошо отсортированные разности, по гранулометрическому составу относящиеся к алеврито-песчаникам и крупнозернистым алевролитам (см. рис. 26). Встречаются также мелкозернистые песчаники. Отсортированные песчано-алевритовые породы образуют либо один пласт, как в Черауле, либо два, как в Арлане и Надеждино, разделенных неотсортированными глинисто-алевритовыми породами со сферосидеритом или тонким чередованием глинистых алевролитов и алевритистых глин.

Песчано-алевритовые породы пласта Д-I составляют от 50—60 (на Арланской и Надеждинской площадях) до 87% (на Чераульской площади) мощности разреза пашийских отложений. Цементом песчано-алевритовых пород пласта Д-I служит глинистый материал гидрослюдистого и каолинитового состава, причем в подавляющем большинстве случаев каолинит образуется по полевым шпатам. Иногда цементом является пирит, возникающий на месте, которое занимало колломорфное органическое вещество, реликты которого иногда удается наблюдать. При цементации песчано-алевритовых пород глинистыми минералами наблюдается закономерность: чем более мелкозернистая порода, тем больше в ней цементирующих глинистых минералов. Так, в мелкозернистых песчаниках и в алевролитопесчаниках глинистого цемента немного, располагается он в порах и на контактах зерен. В крупнозернистых алевролитах содержание цементирующих глинистых минералов увеличивается до 30—35% и тип цементации базальный и базально-поровый.

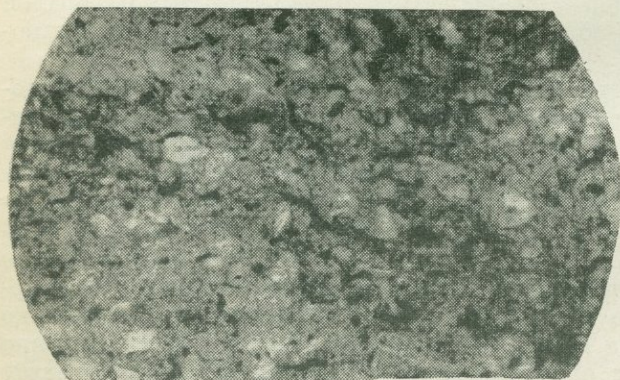
Кластический материал глинистых алевролитов плохо отсортирован, расположен в породе незакономерно. Гидрослюдистое глинистое вещество образует местами очень тонкие выклинивающиеся прослойки шириной 0,4—0,1 мм, местами более широкие прослойки и линзы различной формы. Характер расположения глинистого вещества в этих породах иллюстрируется фотографиями шлифов, приведенными на рис. 35. С этими породами постоянно ассоциируется сферосидерит самого различного строения, часто зонарного. В зонарных сидеритах легко различаются ядро и вокруг него несколько концентратов. Иногда сама форма выделения сидерита совершенно ясно свидетельствует об образовании по органическому веществу (см. рис. 26). В алевритистых глинах встречаются скопления окисленного сидерита.



a



b



в

Рис. 35. Распределе-
ние глинистого веще-
ства в глинистых
алевролитах.

a — Арлан, скв. 6, обр.
33, ув. 120, ник. ||; *b* —
Чераул, скв. 6, обр. 1107,
ув. 120, ник. ||; *в* — На-
деждино, скв. 27, обр.
770, ув. 120, ник. ||.

Глинистые породы в разрезе пашийских отложений этой зоны занимают подчиненное положение. Их количество заметно возрастает лишь в верхних частях разреза. Образуют они либо сравнительно выдержанные по простиранию, либо выклинивающиеся пласты, замещающиеся алевролитами. Невыдержанность по простиранию характерна для глин, расположенных в нижних частях разреза. Глины верхней части разреза характеризуются тонкой слоистостью, обусловленной присутствием значительной примеси (25—30%) алевритовых частиц или ориентированным расположением органических остатков. Глины гидрослюдистые с примесью хлоритов.

Зона погребенного Оренбургского свода. В зоне погребенного Оренбургского свода изучен материал по Ефремово-Зыковской (скв. 14 и 15) площади. Пашийские отложения этой зоны представлены 23-м толщей песчано-алевролитовых и алевритово-глинистых пород. Мощность песчано-алевролитовых отложений, слагающих пласт Д-1, колеблется от 6 до 12 м. Они представлены хорошо отсортированными мелкозернистыми песчаниками (см. рис. 25) и крупнозернистыми алевролитами (см. рис. 26). Эти отсортированные породы слагают либо один пласт мощностью 6 м, как в скв. 15, либо три пласта, разделенных глинисто-алевролитовыми прослоями. Мощность этих мелких пластов в общем пропорциональна мощности всего пласта Д-1 и составляет в скв. 14 снизу вверх 7, 3 и 2 м. Песчано-алевролитовые породы пласта Д-1 обычно сцементированы глиной гидрослюдисто-каолинитового состава. Некоторые крупнозернистые алевролиты сцементированы кальцитом.

Глинисто-алевролитовые породы, разобщающие песчано-алевролитовые пачки пласта Д-1, плохо отсортированы, гранулометрические фракции распределены в них незакономерно. К глинистым участкам этих пород, выполненных гидрослюдой и каолинитом, приурочены стяжения сферосидерита с неправильными контурами, содержащего внутри зерна кварца (рис. 36).

Цементом глинистых алевролитов служит та же гидрослюдистая глина, что и в рядом расположенных слойках, но, вследствие большой проницаемости алевритовых участков, гидрослюда цемента сильнее деградирована и поэтому двупреломление ее на 0,005—0,007 ниже, чем у гидрослюды в прослоях.

Для глинистых пород характерно постоянное присутствие примеси алевритовых частиц, размер которых колеблется по всему интервалу этой группы. Алевролитовый материал местами располагается в породе более или менее равномерно, местами образует слоечки различной толщины, которые не всегда выдерживаются по всей площади шлифа. При микроскопическом изучении глинистых пород хорошо видно, что линзочки крупноалевролитового материала всегда содержат полевошпатовую крошку, по которой развивается каолинит.

Зона Жигулевско-Самаркиных дислокаций. В зоне Жигулевско-Самаркиных дислокаций изучен керновый материал по Мухановской (скв. 52 и 418) и Алакаевской (скв. 9) площадям. Здесь наблюдается увеличение мощности пашийских отложений в основном за

счет пористых песчаных и песчано-алевритовых пород от 55 (Муханово) до 77 м (Алакаевская). В этом же направлении увеличивается мощность песчано-алевритовых пород, слагающих пласт Д-I (от 22—26 до 43 м), ибо как правило, мощность пашийских отложений пропорциональна мощности песчано-алевритовых пород пласта Д-I.

Пласт Д-I в Алакаевской скв. 9 состоит из двух прослоев, разделенных глинистыми алевролитами и алевритистыми глинами. На Мухановской площади отсортированные породы этого пласта или монолитны (мощность 22 м) как в скв. 52, или образуют три



Рис. 36. Стяжения сидерита с зернами кварца в центре. Ефремово-Зыково, скв. 14, обр. 19, ув. 120, ник. ||.

прослоя, разделенных глинисто-алевритовыми перемычками. Мощность этих прослоев в скв. 418 составляет снизу вверх 11,8 и 7 м.

Как и в изученных ранее разрезах, пористые породы пласта Д-I хорошо отсортированы и практически лишены глинистого цемента. Среди них широко распространены породы с примерно равным количеством частиц мелкопесчаной и крупноалевритовой размерности. Размер их порового пространства определяется главным образом характером укладки кластического материала. Некоторые участки породы бывают сцементированы битуминозным веществом, частично или полностью пиритизированным, а иногда колломорфным органическим веществом.

Иногда в мелкозернистых песчаниках встречаются участки, в которых кластические зерна скреплены друг с другом каолиновым цементом базального типа (рис. 37). При внимательном рассмотрении в таком казалось бы чистом каолиновом цементе можно уви-

деть реликты не полностью измененных полевых шпатов. Это позволяет предположить, что такого рода локальная цементация каолинитом образуется при изменении полевошпатовой крошки, которая первоначально находилась в этих породах в качестве цемента механического выполнения пор. Полевошпатовая крошка, по-видимому, состояла из ортоклаза, превращение которого в каолинит практически не сопровождается изменением его объема.

Среди неотсортированных глинисто-алевритовых пород с сидеритом выделяются две разновидности. Первая представлена неясно



Рис. 37. Каолинитовый цемент базального типа.
Алакаевская, скв. 9, обр. 36, ув. 200, ник. \times .

слоистыми алевролитами. Тип слоистости их обусловлен характером распределения в них глинистого вещества, всегда переполненного органическим материалом, послужившим основой для развития тоненьких нитевидных слоечков глобулярного сидерита (рис. 38). Глобулы сидерита очень мелкие размером от 0,05 до 0,01 мм. Вторая разновидность — массивные алевролиты, с глинистыми участками которых связаны выделения сферосидерита, подобные описанным выше. В мелкозернистых глинистых алевролитах наблюдаются выделения лептохлоритов (рис. 39), образованных при разрушении тончайших чешуек биотита.

Глинистые породы не играют существенной роли в разрезе этой зоны. Они содержат значительную примесь алевритовых частиц, которые иногда образуют слойки, сцементированные кварцем регенерации и поэтому имеющие кварцитовидную структуру. В них встречаются единичные зерна глауконита и стяжения сидерита, часто



a



б

Рис. 38. Глобулярный сидерит по органическому веществу.
a — Алакаевская, скв. 9, обр. 11, ув. 120, ник. ||. *б* — Алакаевская, скв. 9, обр. 14,
ув. 120, ник. ||.

окисленного. В темноокрашенных глинах в большом количестве встречаются растительные остатки в разной степени метаморфизованные и часто пиритизированные.

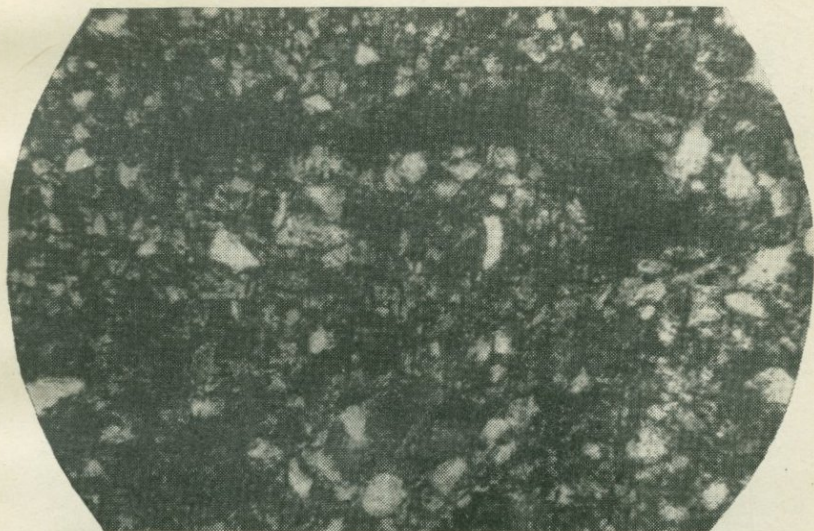


Рис. 39. Новообразование лейкохлорита по биотиту. Алакаевская, скв. 9, обр. 28, ув. 120, ник. \times .

Аллотигенные и аутигенные глинистые минералы в песчано-алевритовых и глинистых породах пашийского горизонта

Рассмотрим минеральный состав глинистых примесей в коллекторах пашийского горизонта, вскрытых скважинами в различных районах Волго-Уральской области. Для суждения о глубине и направленности постседиментационных изменений аллотигенных глинистых минералов в породах пород-коллекторов параллельно приводятся результаты изучения глинистых минералов в подстилающих и покрывающих глинистых толщах.

В изученных породах практически отсутствуют мономинеральные глины, и поровое пространство почти всегда цементируется несколькими глинистыми минералами. Основными аллотигенными глинистыми минералами в изученных породах являются гидрослюда и каолинит. Количественные соотношения этих главнейших аллотигенных глинистых минералов в изученных разрезах отчетливо видны на рис. 40, 41, 42.

Аутигенное глинообразование в пашийских породах происходило за счет постседиментационного изменения аллотигенных глинистых минералов, глинизации некоторых породообразующих минералов,

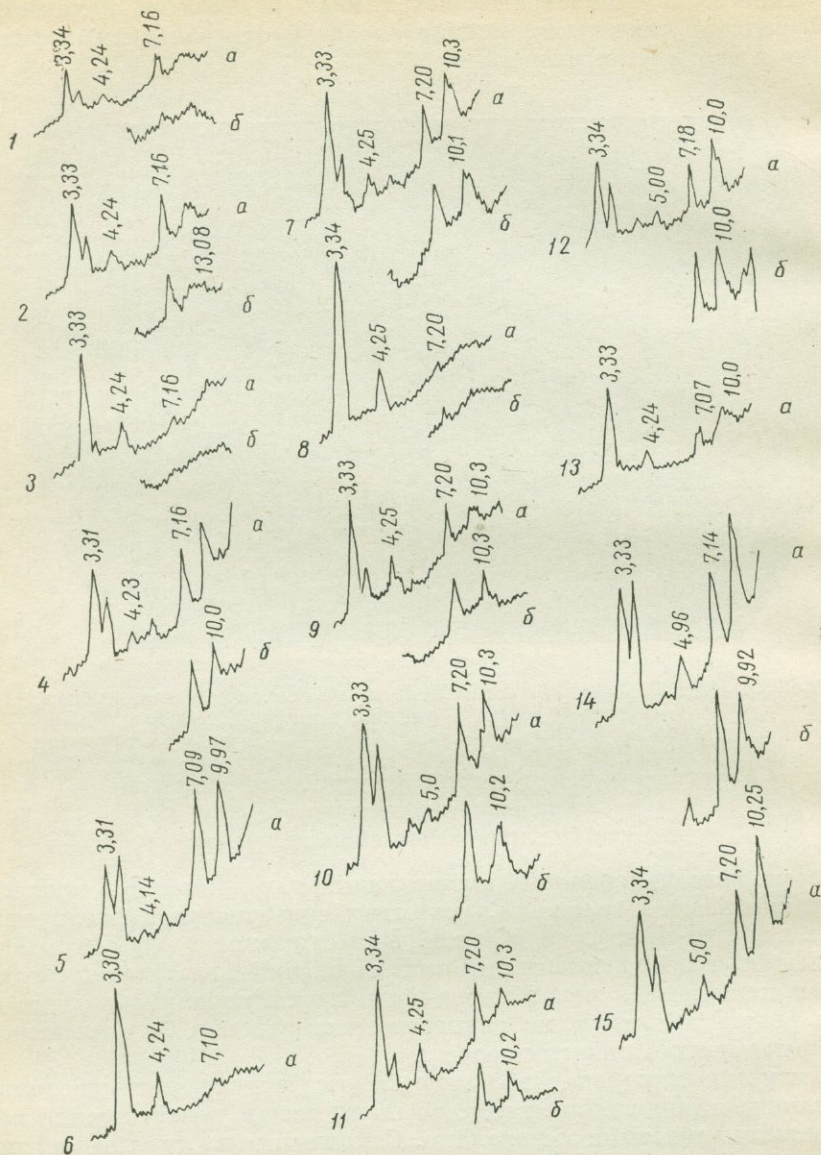


Рис. 40. Дифрактометрические кривые фракций меньше 1 мк, выделенных из песчаников (1—11) и глин (12—15).

Ефремово-Зыковская площадь скв. 15. 1 — обр. 202; 2 — обр. 201; 3 — обр. 193; Мухановская площадь, скв. 418; 4 — обр. 83; 5 — обр. 66; 6 — Алакаевская площадь, скв. 9, обр. 20; Арланская площадь, скв. 7; 7 — обр. 47; 8 — обр. 45; Поповская площадь, скв. 29; 9 — обр. 51; 10 — обр. 45; 11 — обр. 44; 12 — Арланская площадь, скв. 6, обр. 36; 13 — Мухановская площадь, скв. 418, обр. 85; 14 — Ефремово-Зыковская площадь, скв. 15, обр. 205; 15 — Поповская площадь, скв. 29, обр. 49.

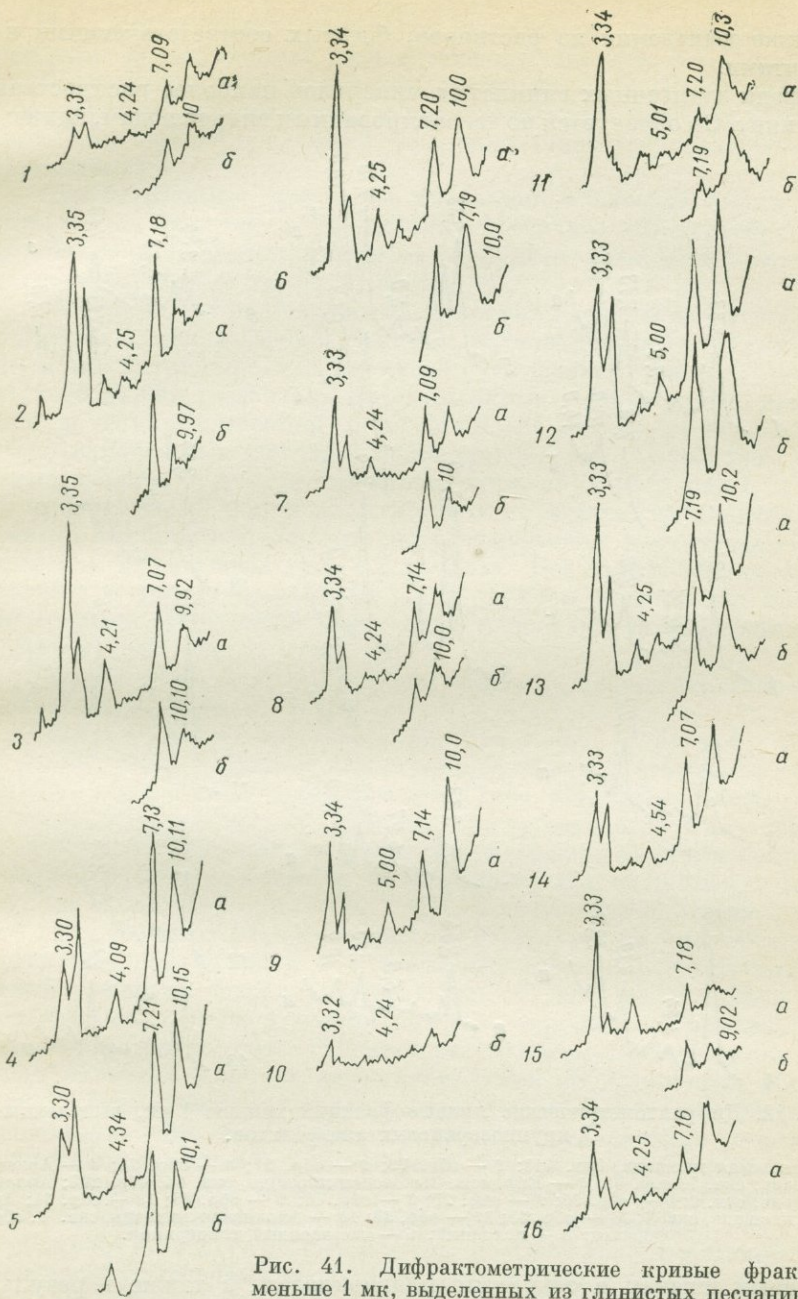


Рис. 41. Дифрактометрические кривые фракций меньше 1 мк, выделенных из глинистых песчаников.

1 — Мухановская площадь, скв. 418, обр. 99; Алакаевская площадь, скв. 9; 2 — обр. 36; 3 — обр. 33; 4 — обр. 30; 5 — обр. 15; 6 — Арланская площадь, скв. 7, обр. 44; 7 — Алакаевская площадь, скв. 9, обр. 31; Арланская площадь, скв. 6; 8 — обр. 40; 9 — обр. 38; 10 — обр. 37; 11 — Арланская площадь, скв. 7, обр. 54; Полювовская площадь, скв. 29; 12 — обр. 48; 13 — обр. 46; 14 — Мухановская площадь, скв. 418, обр. 86; Ефремово-Зыковская площадь, скв. 15; 15 — обр. 219, 16 — обр. 209.

а также выпадения из растворов, богатых соответствующими компонентами.

Среди аутигенных глинистых минералов наиболее распространен каолинит. Он образуется по деградированным гидрослюдам, калиевым

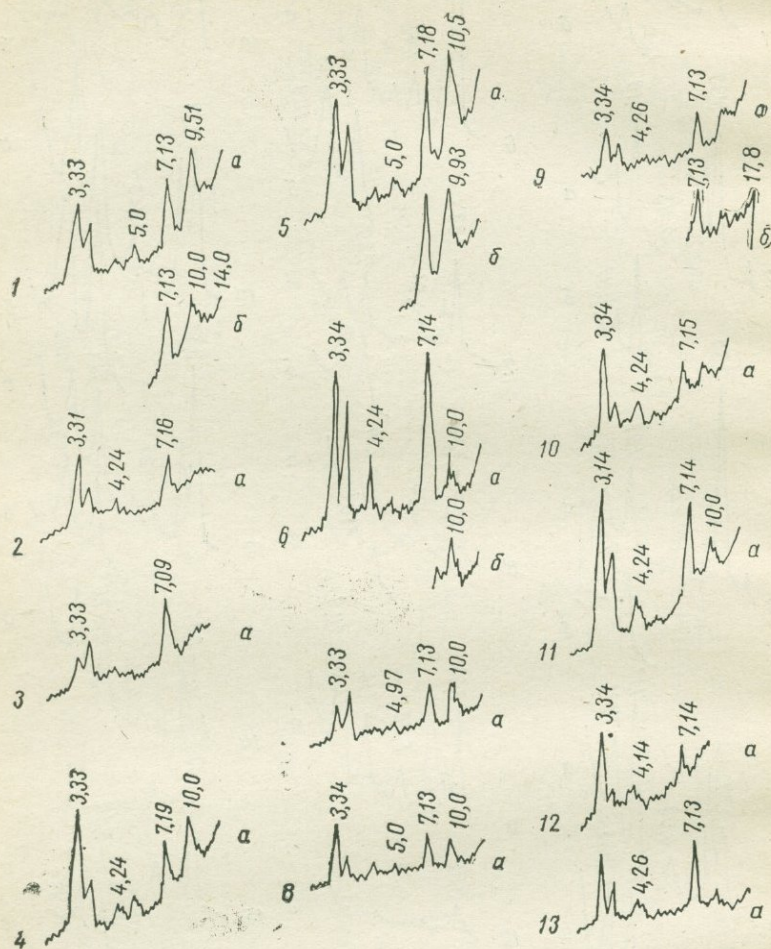


Рис. 42. Дифрактометрические кривые фракций меньше 1 мк, выделенных из крупнозернистых алевролитов.

Мухановская площадь, скв. 418: 1 — обр. 79; 2 — обр. 77; 3 — обр. 74; 4 — Арланская площадь, скв. 7, обр. 42; 5 — Ефремово-Зыковская площадь, скв. 15, обр. 204; Арланская площадь, скв. 6; 6 — обр. 35; 7 — обр. 27; 8 — обр. 44; 9 — обр. 28; 10 — обр. 34; Арланская площадь, скв. 7; 11 — обр. 38; 12 — обр. 33; 13 — Арланская площадь, скв. 6, обр. 31. Образец: а — исходный; б — насыщенный глицерином.

полевым шпатам и основным плагиоклазам, а также в результате кристаллизации из растворов, богатых SiO_2 и Al_2O_3 . Такое интенсивное новообразование каолинита обусловлено господством слабо кислой среды в поровых водах изучаемых отложений.

В редких случаях отмечается цементация лептохлоритовым веществом, образующимся при изменении биотита.

В отдельных участках пород возникает аутигенный монтмориллонит как стадийный продукт преобразования гидрослюдов в каолинит, или смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит.

При дегградации гидрослюдов, связанной с выносом калия и заменой его гидроксонием, происходит частичное их растворение. Из перешедших в раствор продуктов разрушения гидрослюдов кристаллизуется аутигенный гидромусковит.

Минералы группы гидрослюдов. Минералы группы гидрослюдов представлены тремя морфологическими разновидностями: 1) гидрослюдами изометричной или немного удлинённой формы, довольно хорошо окристаллизованными с высокими показателями преломления и двупреломлением порядка 0,023—0,025; 2) гидрослюдами тонкодисперсными (деградированными) с более низким показателем преломления и двупреломлением порядка 0,014—0,017 и ниже; 3) гидрослюдами удлиненнопластинчатой формы, не имеющими широкого распространения, но встречающимися в некоторых образцах. Это гидрослюды типа глауконита. Все три разновидности относятся к диоктаэдрическому типу, причем первые две являются продуктами разрушения мусковита и полевых шпатов как в зоне выветривания, так и в породе.

Все эти разновидности хорошо видны на электронномикроскопических фотографиях.

Гидрослюды первой разновидности дают различной толщины и размеров изометричные или слегка удлинённые чешуйки с резкими или слегка размытыми очертаниями (рис. 43). Очень часты бесформенные агрегаты их, из которых выступают отдельные чешуйки.

Гидрослюды деградированные представлены мелкими неправильной формы прозрачными и полупрозрачными чешуйками, не имеющими резких очертаний (рис. 44). Выщелачивание калия и замена его гидроксонием (H_3O^+) нарушают совершенство кристаллической структуры гидрослюдов и обуславливают появление размытых очертаний у чешуек деградированных гидрослюдов. Иммерсионное исследование образцов, в строении которых принимают участие деградированные гидрослюды, свидетельствует о том, что дегградация гидрослюдов является началом их каолинизации. В единичных образцах в качестве промежуточного продукта преобразования гидрослюдов в каолинит образуется монтмориллонит. Это связано с наличием локальных участков с аномально щелочной средой, тогда как для всей толщи в целом характерна кислая среда, способствующая преобразованию гидрослюдов и полевых шпатов в каолинит.

Глауконитоподобные гидрослюды под электронным микроскопом имеют вид удлинённых очень тонких пластинок с четкими контурами (рис. 45). Удлиненнопластинчатые гидрослюды обычно (но не всегда) связаны с глинистыми и глинисто-алевритовыми породами и именно с теми, к которым приурочен глауконит.

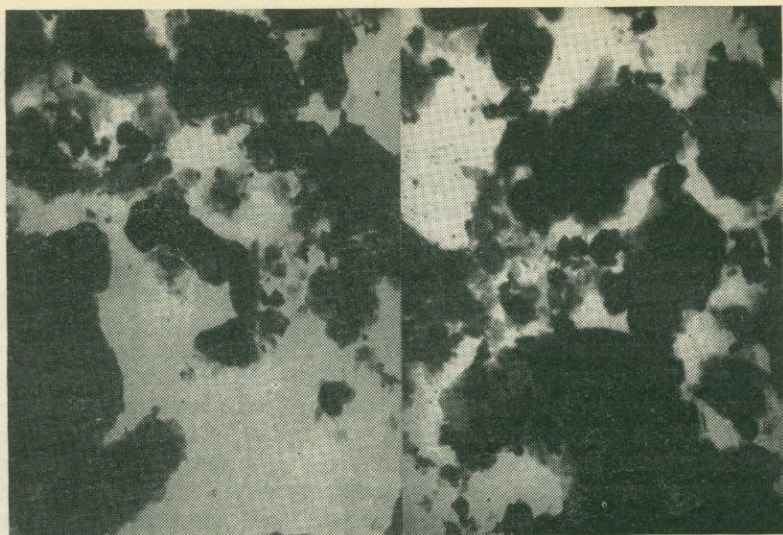


Рис. 43. Электронномикроскопические снимки гидрослюд первой разновидности.

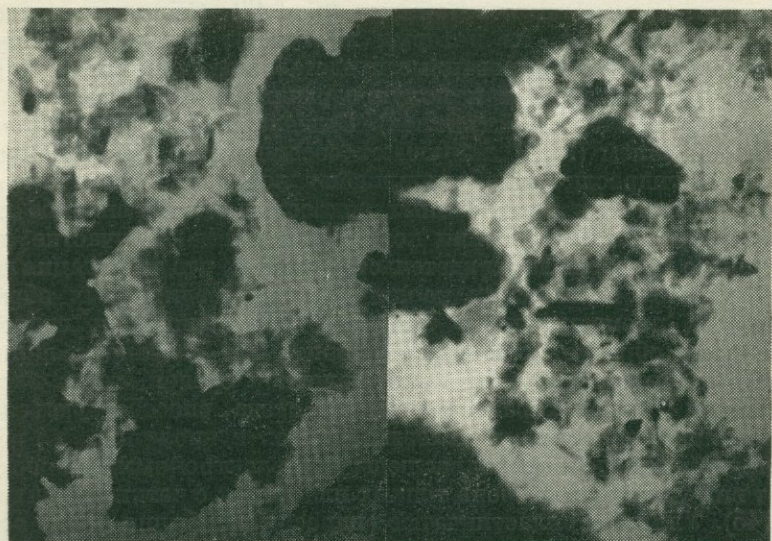
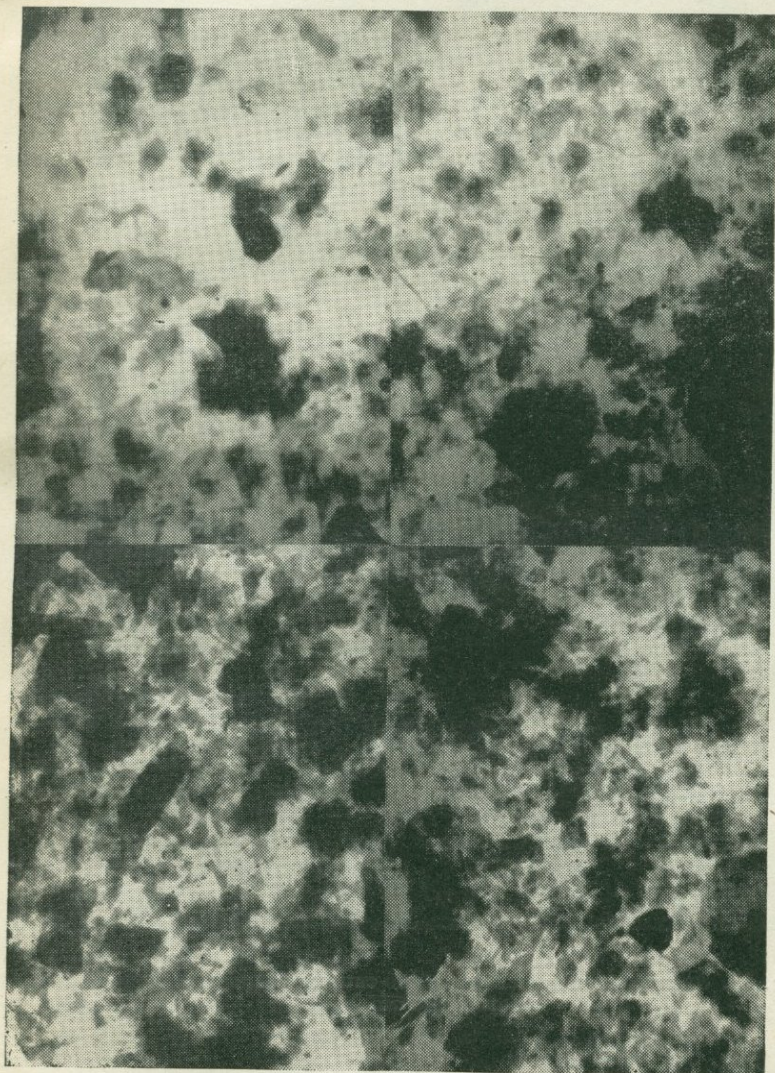


Рис. 44. Электронномикроскопические снимки

Наиболее распространены в группе гидрослюдов гидрослюды второй разновидности (деградированные), что вполне закономерно, так как источником формирования взвешенного материала и коллоидов рек служила каолиновая кора выветривания пород кристаллического фундамента, постоянно содержащая гидрослюды как стадийные продукты изменения различных минералов в каолинит.



гидрослюд второй разновидности.

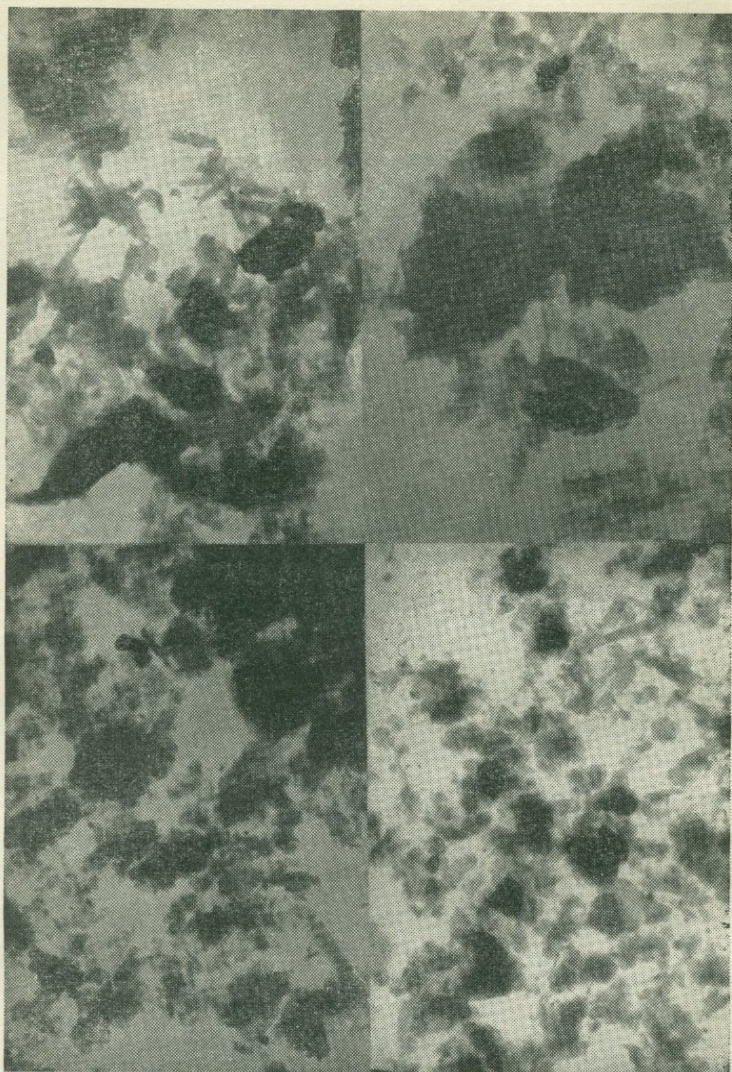


Рис. 45. Электронномикроскопические снимки гидрослюд третьей разновидности.

Для выяснения характера распределения минералов группы гидрослюдов по крупности частиц в различных гранулометрических типах пород была проведена статистическая обработка данных электронно-микроскопического исследования фракции меньше 1 мк этих образцов. Были получены данные о размерах частиц гидрослюдистых минералов в различных типах пород как по отдельным разрезам, так и суммарные по всем изученным районам Волго-Уральской области (см. рис. 61). При подсчетах выделялись четыре группы частиц по крупности (в мк) $>0,4$, $0,4-0,2$, $0,2-0,08$ и $<0,08$.

Полученный цифровой материал был обобщен в виде графиков двух типов. На графиках первого типа показано распределение по типам пород абсолютных содержаний выделенных размерных фракций, а на графиках второго типа — их соотношения, выраженные в процентах от фракции меньше 1.

Из анализа этих диаграмм следует, что максимальное количество частиц гидрослюдистых минералов размером меньше 0,08 мк накапливается в глинах, несколько меньше их в алевролитах и, наконец, очень мало, и иногда и совсем нет в песчаниках. Исключение составляют песчаники, вскрытые на Ефремово-Зыковской площади, в которых самых мелких частиц несколько больше, чем в алевролитах, но все же меньше, чем в глинах. Количество гидрослюдистых частиц размером 0,08—0,2 мк последовательно возрастает от глин через алевролиты к песчаникам. Частицы гидрослюдистых минералов размером 0,2—0,4 мк примерно в одинаковых количествах присутствуют во всех типах пород, но в песчаниках и глинах их больше, чем в алевролитах. Самые крупные частицы гидрослюдов ($>0,4$ мк) также накапливаются во всех типах пород, но количество их отчетливо увеличивается от глин к песчаникам. Исключение составляют песчаники пласта Д-I Ефремово-Зыковской площади, в которых самые крупные частицы отсутствуют. Установленное для песчаников Ефремово-Зыковского района отсутствие самых крупных частиц гидрослюдов и повышенное содержание самых мелких частиц объясняется значительным развитием здесь сильно деградированных гидрослюдов, по которым образуется аутигенный каолинит.

В распределении гидрослюдистых минералов по разрезу наблюдается любопытная закономерность. В прослоях глин и сильно глинистых алевролитов минералов группы гидрослюдов всегда больше, чем каолинита. Количество полевых шпатов в этих типах пород также невелико. А в песчано-алевритовых прослоях, особенно входящих в состав пласта Д-I, в которых глинистого вещества очень мало, каолинита всегда больше, чем гидрослюдов (см. рис. 40). Это связано с тем, что, как уже отмечалось выше, для песчано-алевритовых пород пашийского горизонта характерно широкое развитие процесса каолинизации полевых шпатов, количество которых в этих породах всегда выше, чем в глинистых и глинисто-алевритовых.

Благодаря работам Л. В. Пустовалова (1933, 1946, 1947) известно, что состав терригенных минералов, сосредоточенных только в одной размерной фракции 0,1—0,01 мм, изменяется весьма значительно

в зависимости от того, из какого типа пород (песчаники, алевролиты, глины) она выделена. Для полевых шпатов, в частности, установлено, что чем мелкозернистей порода, тем больше полевых шпатов будет сосредоточено во фракции 0,1—0,01 мм. Это связано с легкой изменчивостью полевых шпатов в процессе переноса, при котором мелкие зерна их сохраняются лучше, чем крупные.

Наблюдаемое в пашийских отложениях Волго-Уральской области несколько отличное от обычного распределение полевых шпатов по типам пород обусловлено преобладанием химического выветривания материнских пород на континенте, при котором в первую очередь разрушались мелкие зерна полевых шпатов, а более крупные сохранялись.

На рис. 46 приведены дифрактометрические кривые пелитовой фракции, выделенной из различных типов пород. Отчетливо видно преобладание каолинита в песчано-алевритовых породах и повышенное содержание гидрослюдистых минералов в глинах подстилающих и покрывающих пластов. Однако эту закономерность не всегда удается проследить, анализируя только дифрактометрические кривые пелитовой фракции пород без привлечения данных по минералогопетрографическому изучению этих образцов. Причин такого положения несколько. Прежде всего имеет значение степень деградированности гидрослюд. Как у всех слоистых силикатов, у гидрослюд хорошо развиты базальная поверхность (001) и поверхности, параллельные ей, тогда как боковые поверхности развиты очень слабо. Поэтому все изменения гидрослюд, связанные с выносом калия, обменом оснований и другие, протекают главным образом на базальных поверхностях. Этим обуславливается легкость их послейных изменений и возникновения так называемых смешаннослойных образований. Как будет происходить преобразование деградированных гидрослюд, через смешаннослойную стадию или сразу с образованием конечного продукта — каолинита, зависит прежде всего от проницаемости пород, в которых происходит преобразование глинистого вещества, и от характера пластовых вод, т. е. от реакции среды.

При высокой проницаемости пород и большой концентрации водородных ионов выщелачиваемый калий удаляется, а деградированные гидрослюды преобразуются в каолинит непосредственно без промежуточной стадии. При низкой проницаемости пород деградированные гидрослюды сохраняются практически в той стадии изменения, в какой они были принесены в осадок. Во всех промежуточных случаях с вариациями проницаемости от высокой до низкой, а также в случаях, когда в отдельных участках пород с высокой проницаемостью создается аномально низкая проницаемость, условий для выноса калия не создается, и преобразование гидрослюд идет через смешаннослойную фазу гидрослюда — монтмориллонит, иногда заканчивающуюся образованием чистого монтмориллонита. В качестве примера может быть использован образец гидрослюдистой глины с примесью алевролитовых частиц из скв. 6 Арланской площади.

В тех участках этой глины, которые обогащены алевритовыми частицами, наблюдается интенсивная деградация гидрослюд, фиксируемая снижением показателей преломления и дупреломления.

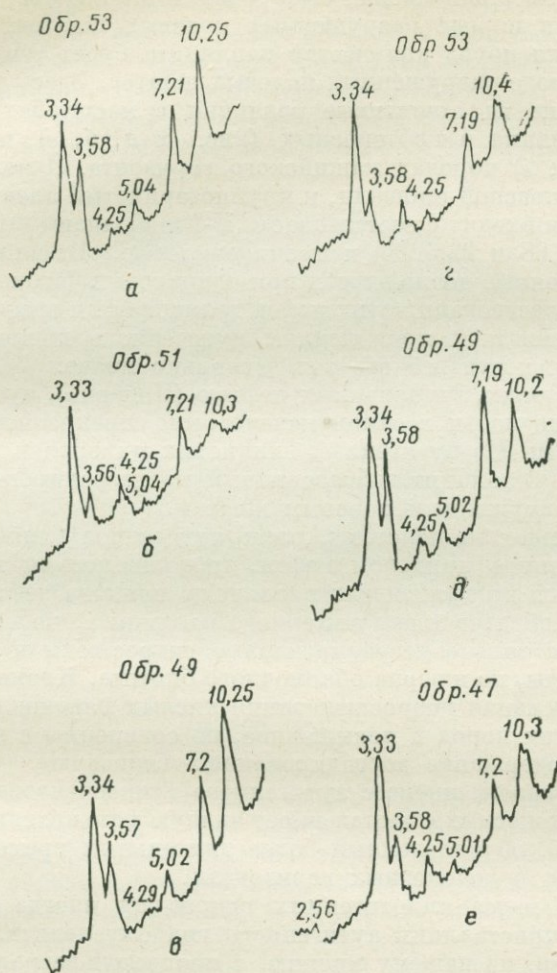


Рис. 46. Дифрактометрические кривые глинистой фракции.

а, г — глины алевритистые; б — песчаник мелкозернистый; в — глина алевритистая, д — алевролит крупнозернистый; е — глина алевритистая с линзами алевролита мелкозернистого.

Выносимый калий не может удалиться на значительное расстояние вследствие низкой проницаемости глинистой части породы. Поэтому в отдельных участках создается щелочная среда, способствующая образованию монтмориллонита. В этом случае рефлекс $7,2 \text{ \AA}$ будет

иметь несколько большую интенсивность, чем это соответствует содержанию каолинита в породе, за счет рефлекса (002) монтмориллонита.

Эта закономерность может быть менее четкой за счет повышенного содержания в породе разрушенных полевых шпатов. При равной проницаемости пород количество каолинита будет тем больше, чем больше в породе разрушенных полевых шпатов. Здесь уместно обратить внимание на отчетливые различия в масштабах аутигенного глинообразования в нефтеносных (рис. 46 а, б, в) и водоносных (рис. 46 г, д, е) породах пашийского горизонта. И мелкозернистый песчаник Поповской площади, и крупнозернистый алевролит Арланской площади входят в состав пласта Д-1 и обладают высокими пористостью (24, 68 и 22,52%) и проницаемостью. Высокие емкостные и фильтрационные возможности при одинаковых физико-химических условиях существования этих пород должны были привести к одинаковым по масштабу проявлениям аутигенного глинообразования. В действительности все обстоит несколько иначе.

В коллекторах, заполненных нефтью (Поповка), аутигенное глинообразование почти в самом начале было прекращено вследствие прихода нефти. Из аутигенных глинистых минералов здесь наблюдается лишь каолинит, образованный по деградированным гидрослюдам и разрушенным полевым шпатам.

В водоносных же пластах (Арлан) аутигенное глинообразование, не остановленное приходом нефти, продолжалось и продолжается поныне. Как и в нефтеносных пластах до прихода нефти, здесь констатировано образование аутигенного каолинита, но каолинизацией захвачены не только деградированные гидрослюды и разрушенные полевые шпаты, но и зерна обломочного биотита. Кроме того, наблюдается интенсивная гидрослюдизация кислых плагиоклазов. Характерно для этих пород и повышенное, по сравнению с нефтеносными породами, содержание деградированных гидрослюдов.

Таким образом, процесс аутигенного глинообразования в нефтеносных и водоносных пластах имеет единую направленность, но разный масштаб, обусловленный более длительным временем протекания процесса в водоносных горизонтах.

В общей массе аллотигенных гидрослюдов иногда наблюдаются игольчатые кристаллики аутигенного гидромусковита. Его образование связано, по нашему мнению, с процессом деградации аллотигенных гидрослюдов и их частичным растворением. Из перешедших в раствор продуктов разрушения гидрослюдов кристаллизуется аутигенный гидромусковит (рис. 47). Этот процесс очень напоминает процессы гидрослюдизации и последующей каолинизации кислых плагиоклазов, при которых всегда образуются кристаллики аутигенного альбита.

И монтмориллонит, и гидромусковит, и смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит не характерны для пашийских пород; они возникают лишь в участках с низкой проницаемостью, препятствующей выносу калия на значительное расстояние.

Концентрация калия создает локальные участки с аномально щелочной средой, благоприятной для образования указанных выше минералов.

При высокой проницаемости пород выщелачиваемый из гидрослюд и калиевых полевых шпатов калий удаляется энергично и на значительное расстояние, а гидрослюды и ортоклаз замещаются каолинитом непосредственно, без промежуточной стадии.

Каолинит. В породах пашийского горизонта каолинит постоянно присутствует в количествах, изменяющихся в широких пределах

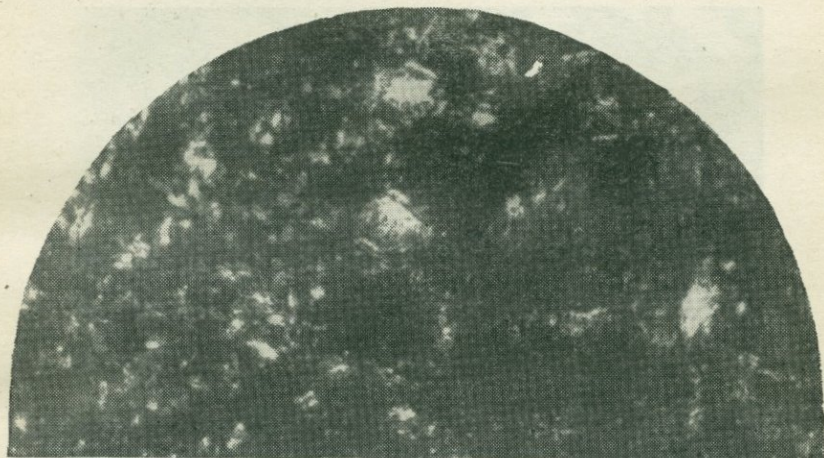


Рис. 47. Аутигенный гидромусковит. Четырман, скв. 53, обр. 189, ув. 400, ник. \times .

(см. рис. 40, 41, 42). Как отмечено выше, каолинит особенно распространен в песчано-алевритовых породах. Здесь его гораздо больше, чем в глинистых породах подстилающих и покрывающих пластов, что связано с образованием части каолинита в постседиментационную фазу уже в самих этих породах в результате преобразования полевых шпатов и гидрослюд.

Каолинит в иммерсии имеет обычные для него показатели преломления ($N_g = 1,566 \pm 0,003$; $N_p = 1,561 \pm 0,003$), а двупреломление колеблется от 0,002 до 0,006. Иногда каолинитовая масса в шлифах и иммерсии бывает исключительно тонкодисперсной, почти изотропной ($\Delta = 0,002$). Такая масса образует хлопьевидные агрегаты, не дающие стойкой суспензии (Арлан, скв. 6, обр. 30, 31, 34, 35; Арлан скв. 7, обр. 33, 34, 35). Цвет суспензии и осадка мучнисто-белый. Обычно такая дисперсная плохо взмучиваемая каолинитовая масса ассоциируется с глинистыми алевролитами, что может быть обусловлено либо образованием ее на месте в результате синтеза из гелей кремнезема и глинозема, подвергшихся старению

и последующей раскристаллизации, либо в результате размыва отложений, содержащих сухарные глины (Викулова и др. 1957).

Тонкодисперсный плохо взмучиваемый каолинит, не дающий стойких суспензий, бывает связан также с глинистыми линзами и прослойками, обогащенными органическим веществом. Здесь он плохо раскристаллизован, слабо поляризует, иногда кажется почти изотропным. Чешуйки каолинита из прослоев, обогащенных органическим веществом, почти всегда содержат включения анатаза. Утяжеленный включениями анатаза каолинит попадает в несвойственную

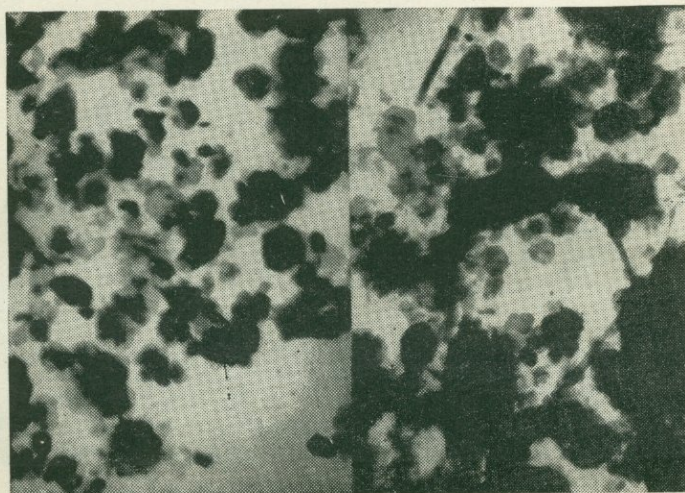


Рис. 48. Электронномикроскопические снимки тонкодисперсного каолинита.

ему фракцию удельного веса $2,78-3,00 \text{ г/см}^3$. Такого рода включения анатаза в каолините могут быть объяснены их почти одновременным образованием, причем анатаз образуется несколько раньше и потому захватывается каолинитом при кристаллизации. Это могло происходить и в корах выветривания, и в породе, так как для глин характерно постоянное присутствие TiO_2 (Седлецкий, 1946). По данным А. Г. Коссовской (1962), каолинитовые глины характеризуются максимальным содержанием титана.

На электронномикроскопических фотографиях тонкодисперсный каолинит имеет вид непрозрачных, реже полупрозрачных псевдогексогональных пластинок изометричной или удлиненной в одном направлении формы (рис. 48). Среди удлиненных пластинок наблюдаются своеобразные двойники, представляющие беспорядочно ориентированные, наложенные друг на друга по оси C пластинки каолинита. Чешуйки каолинита имеют резкие или несколько расплывчатые очертания, иногда края их скошены, так что боковые грани

не перпендикулярны плоскости чешуек. Грани некоторых чешуек как бы выщерблены, а их гексагональные очертания не отчетливы.

Основная же масса каолинита имеет двупреломление около $0,006 \pm 0,001$ и образует агрегаты по-разному ориентированных чешуек, внутри которых иногда находятся тоненькие ярко поляризующие чешуйки гидромусковита. Трудно сказать, являются ли эти чешуйки реликтами гидрослюд, перешедшей в каолинит, или это аутигенные гидрослюды, образовавшиеся из продуктов разрушения полевых шпатов, не израсходованных на образование каолинита.

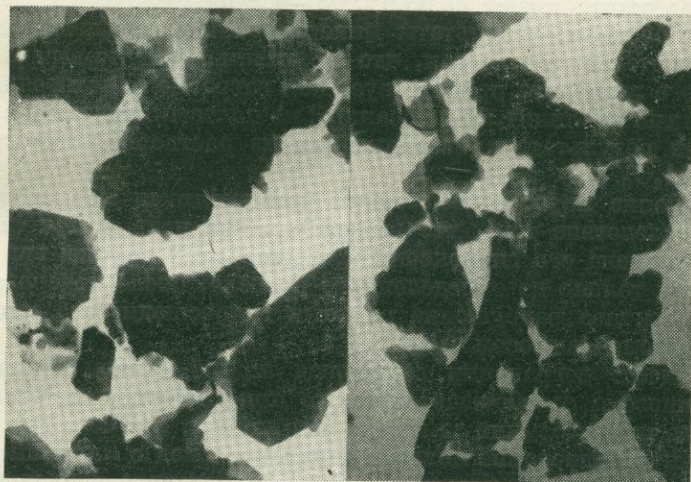


Рис. 49. Электронномикроскопические снимки крупночешуйчатого каолинита.

Второе объяснение нам кажется более правдоподобным, так как реликты гидрослюд должны иметь более низкое двупреломление вследствие глубокой дегградации, предшествовавшей их каолинизации.

На электронных микрофотографиях частички крупночешуйчатого каолинита имеют вид преимущественно шестиугольных пластинок, но со сломанными, а иногда размытыми краями, причем в подавляющем большинстве случаев у них сохраняются две-три хорошо выраженные грани кристалла. Размеры частиц каолинита самые разные, но толщина значительная, так как в большинстве своем частицы непрозрачны. Крупные неправильной формы зерна представляют агрегаты различно ориентированных частиц каолинита (рис. 49).

Характер распределения частиц каолинита различной крупности по гранулометрическим типам пород показан на графиках (см. рис. 7), методика построения которых описана выше. Как видно из графиков, основная масса каолинита представлена частицами размером $0,08-0,2$ и $0,2-0,4$ мк. Очень крупные ($>0,4$ мк) и очень

мелкие ($< 0,08$ мк) частички распространены незначительно, основная масса их сосредоточена в песчаниках. В глинах мелких частиц каолинита практически нет (см. рис. 7). Накопление частиц размером $< 0,08$ мк в алевролитах и песчаниках, вполне понятно, так как именно в этих породах присутствуют новообразования каолинита, возникшие в результате кристаллизации из растворов, обогащенных SiO_2 и Al_2O_3 . Крупные хорошо окристаллизованные чешуйки каолинита ($> 0,4$ мк) наиболее распространены в песчаниках, в алевролитах и глинах их почти в 3 раза меньше. В алевролитах, пройденных на Ефремово-Зыковской площади, они вообще отсутствуют, и частички каолинита имеют размер $0,08-0,2$ мк.

Таким образом, результаты минералого-петрографического изучения свидетельствуют о том, что в песчано-алевритовых породах пашийского горизонта присутствует как заведомо аллотигенный так и аутигенный каолинит, образованный по полевым шпатам и слюдам, а также в результате кристаллизации из растворов, обогащенных SiO_2 и Al_2O_3 .

Обогащение поровых вод этими компонентами происходит постоянно вследствие того, что выщелачивание иона калия кислыми водами и замена его гидроксонием в минералах группы гидрослюд может идти только до определенного предела, после которого начинается частичное разрушение решетки гидрослюдистого минерала, сопровождаемое выносом Al_2O_3 .

В процессе деградации гидрослюд под действием кислых вод часть глинозема освобождается также при разрушении тетраэдров, в которых часть кремния замещена алюминием. Кроме того, широко развитое преобразование полевых шпатов и слюд в каолинит обогащает поровые воды кремнеземом, избыток которого расходуется на регенерацию кварцевых зерен. В зависимости от проницаемости пород эти продукты либо остаются на месте, либо мигрируют по пласту. Резкое повышение концентрации водородных ионов в отдельных участках породы под влиянием различных факторов приводит к образованию аутигенного каолинита.

Проницаемость пород контролирует и регенерацию кварцевых зерен, причем чем ниже проницаемость пород, тем интенсивнее окварцевание. Поэтому в глинах сильно алевритистых и в алевролитах максимальное количество аллотигенных кварцевых зерен покрыто регенерационными оболочками. Отдельные линзочки алевролита в сильно алевритистых глинах имеют даже в результате регенерации сливную кварцитовидную структуру.

Выделения аутигенного каолинита из растворов, обогащенных SiO_2 и Al_2O_3 , приурочены к пустотам внутри стяжений сидерита, или скоплениям растительного органического вещества. Как известно, выпадение сидерита из раствора, как и любого другого карбоната, связано с переходом бикарбонатов в карбонаты. Этот процесс сопровождается выделением углекислоты, вызывающей понижение рН раствора. При этом создаются условия, благоприятные для образования каолинита.

Совершенно аналогичный процесс происходит при изменении гумусового органического вещества. В процессе диагенеза и начального эпигенеза в молекулах гумусового органического вещества происходит разрыв кислородных связей, в результате которого также выделяется углекислота, понижающая рН раствора (Григорьев, 1954).

Гидрослюдисто-каолинитовая ассоциация глинистых минералов в цементе песчано-алевритовых пород. Как правило, цементация песчаных и алевритовых пород пашийского горизонта осуществляется

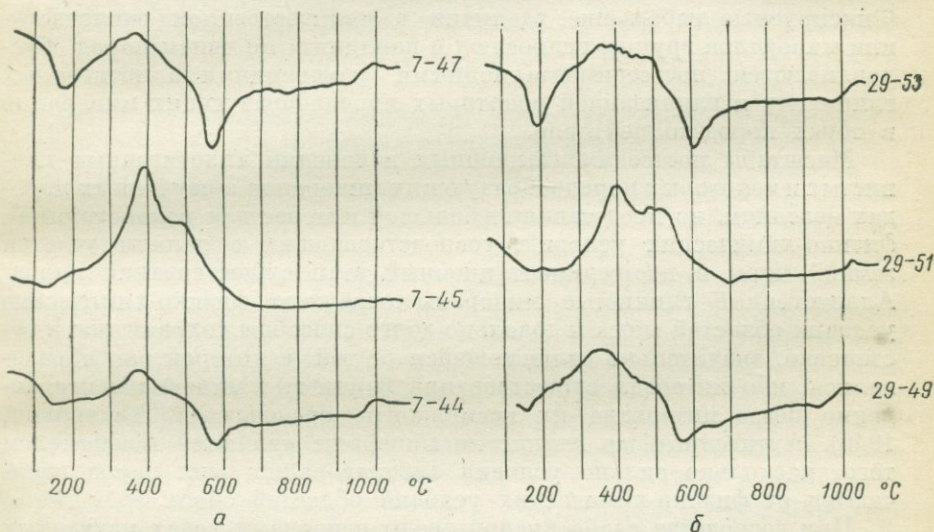


Рис. 50. Кривые нагревания цемента песчаника и глинистой фракции из подстилающей и покрывающей глины.

а — Арланская площадь; б — Поповская площадь.

одновременно минералами группы гидрослюды и каолинита в варьирующих количествах. Морфологическая характеристика и оптические свойства их приведены выше для каждой группы отдельно.

Кривые нагревания глин гидрослюдисто-каолинитового состава однотипны и характеризуются слабым проявлением как эндотермических так и экзотермических эффектов. На рис. 50 приведены термограммы двух серий образцов, составленных из пелитовой фракции песчаника и подстилающей и покрывающей глин. На кривых нагревания этих образцов фиксируются эндоэффекты при температурах 140—160° С, связанные с потерей межслоевой воды; разной интенсивности эндотермические реакции с максимумом при 590—650° С, обусловленные обезвоживанием каолинита и его аморфизацией, а также потерей гидроксильной воды решеткой гидрослюды. Присутствие каолинита в смеси с гидрослюдой обуславливает почти полное

подавление третьей эндотермической реакции гидрослюд, когда разрушается решетка гидрослюдистых минералов. Параллельно с этим резко уменьшается высота экзотермического пика каолинита, а часто он просто отсутствует в связи со значительным количеством K_2O . Имеющийся на всех кривых экзоэффект при температурах 375—425° С связан с окислением органического вещества и пирита.

Сравнительное изучение глинистых минералов из песчано-алевритовых пород и глин подстилающих и покрывающих пачек показало, что состав глинистых минералов в этих типах пород совершенно одинаков, а различаются они только количественными соотношениями. Фиксируемые небольшие различия в количественном распределении минералов группы гидрослюд и каолинита по типам пород обуславливаются постседиментационными изменениями аллотигенных глинистых и глинизацией некоторых породообразующих минералов в порых пород-коллекторов.

Масштабы постседиментационных изменений аллотигенных глинистых и некоторых породообразующих минералов в изученных породах невелики, но представляют большой интерес для реконструкции физико-химических условий, господствовавших в данном участке земной коры в постседиментационный этап существования пород. Аллотигенные глинистые минералы отражают физико-химические условия областей сноса и довольно долго способны сохраняться в обстановке, значительно отличающейся от той, в которой они образовались, ибо интервал существования глинистых минералов несравненно шире интервала их возможного образования (Теодорович, 1946). Аутигенные же глинистые минералы являются показателем того, насколько сильно условия существования этих пород отличаются от физико-химических условий областей сноса.

При господстве слабо кислой среды в поровых водах изучаемых отложений в хорошо проницаемых участках песчаных и алевритовых пород из деградированных гидрослюд и полевых шпатов образовывался каолинит. В глинистых породах подстилающих и покрывающих слоев глинистые минералы остались в той стадии, в которой они были принесены в бассейн. Диагенетические изменения могли затронуть лишь обменный комплекс этих минералов при условии резкого различия солевого состава поровых вод и обменного комплекса глинистых минералов.

Таким образом, результаты детального минералого-петрографического изучения пород пашийского горизонта, при котором большое внимание уделялось аутигенному глинообразованию, свидетельствуют о том, что глинистые минералы в песчано-алевритовых и глинистых породах изученных отложений имеют один и тот же состав, обусловленный особенностями размываемых пород источников сноса. Некоторые количественные различия объясняются главным образом дополнительным постседиментационным образованием каолинита за счет изменения полевых шпатов и части деградированных гидрослюд в порых песчано-алевритовых пород. Этот процесс тем интенсивней, чем выше проницаемость пород. В соответствии с проница-

емостью он протекает либо непосредственно, либо через гидрослюдистую стадию с образованием в некоторых случаях смешаннослойных минералов типа гидрослюда — монтмориллонит, а иногда — чистого монтмориллонита.

Таким образом, параллельное изучение глинистых минералов в песчано-алевритовых и глинистых породах приводит к выводу о том, что имеющееся некоторое изменение содержания отдельных групп глинистых минералов в различных типах пород при одинаковом составе обусловлено не минеральным составом источников сноса, а постседиментационными изменениями глинистых и глинизацией некоторых породообразующих минералов в порых песчано-алевритовых породах.

Влияние глинистых минералов на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород

Опираясь на приведенные выше данные о минеральном составе породообразующих и цементирующих минералов, слагающих коллекторские пласты пашийского горизонта, рассмотрим роль этих компонентов, в первую очередь глинистых минералов, в формировании порового пространства пород-коллекторов. Когда на процесс формирования влияют глинистые минералы, то определяющими являются: распределение глинистых минералов в породе, первичный минеральный состав его, изменения аллотигенного глинистого цемента в диагенезе и катагенезе, а также аутигенное глинообразование.

Распределение глинистого вещества в породе. На фильтрацию нефти через коллектор, поровое пространство которого выполнено глинистыми минералами, влияет характер распределения глинистого вещества в породе. Если цемент распределен равномерно, то влияние глинистого вещества сказывается тем сильнее, чем более мелкозернистым является песчаник и чем хуже сортировка песчаного материала, т. е. сложнее структура порового пространства коллекторов. Это вполне закономерно, ибо, как показывает исследование шлифов пород-коллекторов с различно распределенным цементом, чешуйки аллотигенных глинистых минералов не равномерно обволакивают зерна кластического материала, а образуют своеобразные сгущения на выступах и других неровностях породообразующих минералов, превращая первоначально крупные поры в мелкие, тупиковые. При равномерном распределении глинистого цемента количество тупиковых пор становится очень большим, а сообщающиеся поры приобретают сложные очертания, превращая поровые каналы в замысловатые ветвистые узоры, препятствующие движению определенных типов нефти по пласту. И чем больше глинистого вещества, тем больше усложняется характер поровых каналов и затрудняется миграция жидкости по пласту.

Примером, иллюстрирующим сказанное, могут служить мелкозернистые кварцевые песчаники пласта Д-1, содержащие 10% гидрослюдистого и каолинового цемента. Величины полной пористости

этих песчаников в зависимости от характера распределения цемента в породе изменяются следующим образом. При гнездообразном неравномерном распределении глинистого цемента в породах-коллекторах полная пористость находится в пределах 22,52—26,53% (Поповка, скв. 29 обр. 50 и 51). При равномерном распределении того же количества и того же состава глинистого цемента в породах пористость коллекторов сразу снижается до 16,4% (Муханово, скв. 418, обр. 82) и 14,22% (Ефремово-Зыково, скв. 15, обр. 193).

Уменьшение объема (эффективного диаметра) пор при цементации глинистым веществом происходит также в результате взаимодействия как породообразующих, так и цементирующих минералов породы-коллектора с углеводородами нефти, сопровождаемого сорбцией части углеводородов активными центрами минералов. В главе III работы описан механизм взаимодействия глинистых и других минералов осадочных пород с углеводородами нефти, позволивший понять процессы, происходящие на границе нефть — минеральная масса коллектора. На основе выявленных закономерностей установлено, что преимущественной способностью к сорбции должны обладать высокомолекулярные углеводороды, так как им свойственны большие значения Ван-дер-Ваальсовых сил, пропорциональных размерам органических молекул. Сорбированные нефтяные углеводороды способствуют увеличению размеров минералов, участвующих в строении пласта-коллектора, и уменьшению, вследствие этого, эффективного диаметра пор.

Существенно влияет на уменьшение объема пор способность глинистых минералов к пластическим деформациям. При увеличении статической нагрузки (давление вышележащих отложений) на коллектор с равномерно распределенным глинистым цементом глинистое вещество вследствие своей пластичности способно заполнить все эффективные каналы и, в крайнем случае, полностью уничтожить емкостные и фильтрационные возможности породы-коллектора.

Пластические свойства глинистых минералов определяются главным образом величиной обменной емкости, тесно связанной с составом обменных ионов, т. е. с характером пластовых вод. Поэтому при равномерном распределении глинистого цемента его вредное влияние на емкостные и фильтрационные возможности пород-коллекторов под действием давления вышележащих отложений будет тем больше, чем выше обменная емкость цементирующего глинистого минерала.

По способности к пластическим деформациям глинистые минералы располагаются в следующий ряд (в порядке убывания пластических свойств): монтмориллонит — деградированные гидрослюда — гидрослюда — каолинит. Для монтмориллонита по характеру его обменных ионов имеется особый ряд: Na-монтмориллонит — NH_4 -монтмориллонит — Ca, Mg-монтмориллонит — H-монтмориллонит (см. табл. 6).

Первичный минеральный состав глинистых примесей. Поведение глинистых минералов в порах коллектора и их влияние на филь-

традиционные и емкостные свойства пород определяются также минеральным составом глинистых минералов, тесно связанным с особенностями их структуры (см. рис. 9).

Особенностью минералов каолинитовой группы является постоянство в составе слоя, вследствие чего замещения внутри решетки чрезвычайно редки и заряды внутри слоя компенсированы. Связь силикатных слоев друг с другом в направлении оси *C* осуществляется водородом, который препятствует расширению решетки и исключает проникновение в нее воды и углеводородов нефти. Даже значительные количества каолинита в коллекторе не делают его полностью непроницаемым для нефти, так как потери на адсорбцию в этом случае будут минимальными.

Здесь и далее речь будет идти только о сравнительных величинах потерь нефти на адсорбцию поверхностью различных групп глинистых минералов. Нужно иметь в виду, что эти величины всегда достаточно большие, раз речь идет о глинистых минералах, суммарная поверхность которых очень велика.

Силикатный слой минералов монтмориллонитовой группы непостоянен вследствие широких изоморфных замещений в октаэдрических листах и более узких — в тетраэдрических, приводящих к нарушению нейтральной решетки. Возникающий при таких замещениях избыток заряда компенсируется обменными ионами. От свойств ионов (валентность, размер ионного радиуса, поляризация и др.), обеспечивающих нейтральность решетки минералов монтмориллонитовой группы, зависит способность этих минералов к расширению решетки по оси *C*, в результате чего в межслоевые промежутки могут проникать вода и углеводороды нефти. Внедрение воды и нефтяных углеводородов в межслоевое пространство монтмориллонита приводит к увеличению его объема, благодаря чему даже незначительная примесь монтмориллонита в коллекторе может запечатать все эффективные каналы.

Силикатный слой минералов группы гидрослюд подобен монтмориллонитовому, но в отличие от последнего избыточный отрицательный заряд решетки создается главным образом изоморфными замещениями в тетраэдрических листах. Близость источника отрицательного заряда к базальным поверхностям обуславливает более прочную связь между силикатными слоями минералов группы гидрослюд по сравнению с монтмориллонитами. Как известно, нейтральность решетки гидрослюдистых минералов обеспечивается калием и гидроксонием. Соотношением калия и гидроксония в структурных позициях гидрослюд обусловлена способность последних к внутрикристаллическому набуханию за счет внедрения воды и органических веществ в межслоевые промежутки этих минералов.

В строгом соответствии с особенностями структуры минералов каолинитовой и монтмориллонитовой групп находятся опытные данные по влиянию этих минералов на проницаемость песчаных коллекторов, полученные М. А. Цветковой (1954). Установлено, что наибольшее влияние на проницаемость песчаных пород оказывают минералы

монтмориллонитовой группы. Если в крупнозернистый кварцевый песок добавить только 2% монтмориллонита, то его проницаемость снизится в 10 раз. Добавление же 5% монтмориллонита уменьшает проницаемость его в 30 раз. Этот же кварцевый песок, содержащий до 15% каолинита, все еще имеет достаточно хорошую проницаемость (рис. 51).

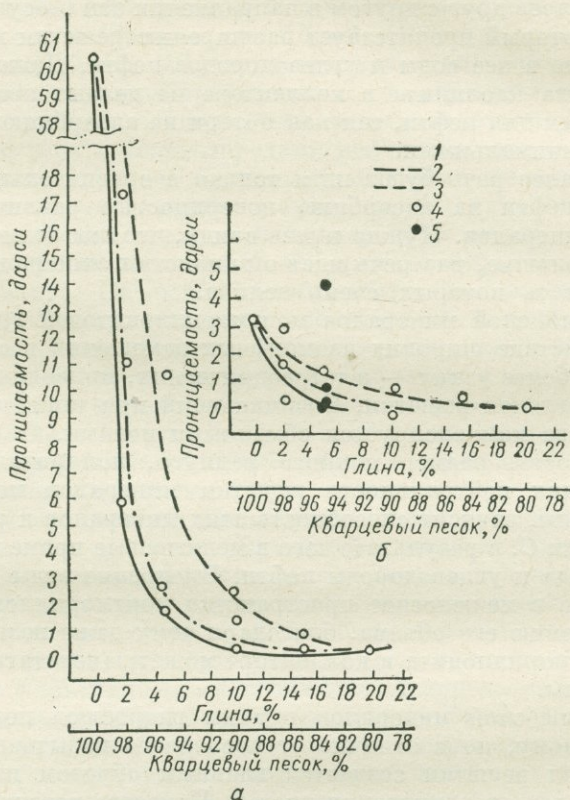


Рис. 51. Зависимость фильтрующей способности кварцевых песков от содержания в них минералов глин (по М. А. Цветковой с дополнением автора).

Фракции: а — 0,35–0,50 мм, б — 0,08–0,12 мм.
 1 — монтмориллонитовая глина; 2 — полимиктовая глина;
 3 — каолинитовая глина; 4 — данные М. А. Цветковой;
 5 — данные Т. Т. Клубовой.

Обменные ионы, контролируя количество воды и углеводородов нефти, которое может проникнуть в межслоевое пространство, заметно влияют на поведение монтмориллонита в порах коллектора. В частности от того, какой катион находится в обменном положении, резко изменяется емкость поглощения монтмориллонита, а значит и его влияние на фильтрацию нефти через коллектор.

Наиболее распространенными катионами, занимающими обменные позиции глинистых минералов, являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Na^+ .

Для изучения влияния монтмориллонита с различными катионами в обменных позициях на фильтрационные свойства коллекторов мы использовали образцы кальциевого монтмориллонита из месторождения Огланлы Туркменской ССР, обменные ионы которого были замещены H^+ , NH_4^+ , Na^+ . Испытание образцов проводилось на приборе ЛП-1. Образец для опыта готовился из мелкозернистого кварцевого песка (фракция 0,1 мм) с искусственной влажностью 20%. Увлажненный образец помещался в стальной цилиндрический стакан высотой 4,5 см и диаметром 3,5 см и подвергался уплотнению при 200 кгс/см² на гидравлическом прессе ПГЛ-5. Результаты опытов сведены в табл. 6. При анализе данных, помещенных в таблице, становится очевидным, что все разновидности монтмориллонита резко отрицательно влияют на фильтрацию нефти через коллектор. Но на общем отрицательном фоне меньше всего ухудшает фильтрационные свойства коллектора монтмориллонит, содержащий в качестве обменных катионов ионы H^+ . Однако добавка 5% Н-монтмориллонита к мелкозернистому песчанику с проницаемостью около 5,4 дарси сразу снижает его проницаемость в 6 раз.

Таблица 6

Изменение проницаемости кварцевого песка (0,1 мм) в зависимости от примеси монтмориллонитовой глины с различными обменными ионами

Характеристика образцов	Проницаемость, дарси (по керосину)	Примечание
Кварцевый песок — 100%	5,3297	Влажность 20% Давление уплотнения 200 кгс/см ²
Кварцевый песок с добавкой 5% Н-монтмориллонита	0,8514	
Кварцевый песок с добавкой 5% NH_4 -монтмориллонита	0,2355	
Кварцевый песок с добавкой 5% Na-монтмориллонита	0,1567	

Монтмориллониты, содержащие в обменных позициях катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , оказывают на фильтрацию нефти через коллектор почти такое же влияние, как и монтмориллониты, обменные позиции которых заняты водородом.

Если же обменные позиции монтмориллонита заняты ионами NH_4^+ , то добавка его в количестве 5% снижает проницаемость того же песчаника уже в 22 раза. Максимально затрудняют фильтрацию нефти через коллектор монтмориллониты, содержащие поглощенный натрий. Добавка только 5% такой глины к мелкозернистому кварцевому песчанику снижает его проницаемость в 33 раза, т. е. делает

его практически непроницаемым для некоторых типов нефтей (см. табл. 6).

Полученные данные об изменении проницаемости мелкозернистого кварцевого песка (фракция 0,1 мм) в зависимости от добавления 5% монтмориллонита с различными катионами в обменных позициях (см. табл. 6) мы нанесли на график, построенный М. А. Цветковой (1954), использовавшей в своих опытах только Са-монтмориллонит. И наши и ее данные легли на одну вертикальную прямую в указанной выше последовательности (см. рис. 51).

Полученные данные представляют практический интерес как для разведки нефтяных месторождений, когда появляется необходимость прогнозировать коллекторские свойства пород, в цементе которых можно предполагать наличие монтмориллонита, так и для разработки залежей с искусственным поддержанием пластового давления путем нагнетания воды. Необходимо иметь в виду, что вредное влияние воды, закачиваемой в пласт коллектора, в поровом пространстве которого находятся глинистые минералы, способные к внутрискристаллическому набуханию (монтмориллонит и в различной степени деградированные гидрослюды), на фильтрационные возможности пород тем меньше, чем более высокомолекулярные углеводороды содержатся в нефти. Как указывалось, высокомолекулярные углеводороды закрепляются на обменных позициях глинистых минералов не только поляризационными силами, но и силами Ван-дер-Ваальса, которые тем больше, чем более высокий молекулярный вес имеют углеводороды. Высокомолекулярные углеводороды нефти, прочно закрепившись на обменных позициях, создают своеобразное защитное покрытие на глинистых минералах, препятствующее их разбуханию под действием воды, нагнетаемой в пласт. Так что ухудшение фильтрационных качеств коллектора под действием глинистых минералов, сорбировавших высокомолекулярные углеводороды нефти, практически сводится лишь к потерям нефти на эту адсорбцию и к некоторому уменьшению, вследствие этого, эффективного диаметра пор.

Различное воздействие монтмориллонитов на фильтрационные свойства пород-коллекторов в зависимости от обменных катионов хорошо объясняется концепцией диссоциации катионов, предложенной Дж. Муром (Moog, 1960).

Как известно, набухание монтмориллонитов и деградированных гидрослюдов связано с действием натяжения в связи с развитием водных пленок на их базальных поверхностях. Эти водные пленки служат для разъединения силикатных слоев и действуют как смазка между ними. Толщина и ориентировка водных пленок контролируются обменными катионами.

Согласно концепции диссоциации при контакте глинистого минерала с водой обменные катионы стремятся диссоциировать с поверхности глинистого минерала, давая возможность воде проникнуть внутрь и раздвинуть силикатные слои. С этих позиций катионы H^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} обладают меньшей способностью к диссоциа-

ции, чем катионы Na^+ и Li^+ . Поэтому монтмориллониты с ионообменными H^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют более крупные агрегаты с небольшим количеством воды между ними, и молекулы воды будут расположены в строго определенном порядке. Вследствие этого они будут меньше ухудшать фильтрационные свойства пород, чем монтмориллониты с ионнообменным натрием.

Образование ориентированных водных пленок на базальной поверхности глинистых минералов изучали также В. Энгельгардт и В. Тунн (Engelhart und Tunn, 1954). Они показали, что с уменьшением концентрации электролитов в растворе у монтмориллонита и иллита увеличивается количество адсорбированной воды, если же концентрация солей в растворах возрастает, то количество связанной воды уменьшается. Каолинит практически не реагирует на изменение концентрации электролитов в растворе.

Однако, необходимо отметить, что в процессе обмена основаниями структура монтмориллонита не изменяется (Мур, 1960; Клубова, 1961). В зависимости от характера обменных катионов будут изменяться лишь размеры агрегатов частиц монтмориллонита и уменьшаться или увеличиваться количество адсорбированной воды.

Преобразование глинистого вещества в диагенезе и катагенезе. Следующим важным фактором, влияющим на проницаемость песчаных коллекторов, являются изменения глинистого вещества в диагенезе и катагенезе. Аллотигенное глинистое вещество, участвующее в формировании порового пространства породы-коллектора, стремится установить подвижное химическое равновесие сначала с поровыми растворами, создающими облик породы в диагенезе, а затем с грунтовыми водами, вызывающими сдвиг достигнутого в диагенезе равновесия и способствующими катагенетическому преобразованию породы.

Известно, что диагенетические изменения составных частей осадков определяются, в первую очередь, их минеральным составом и физико-химической обстановкой — солевым составом иловых вод, pH , Eh , а также количеством и типом органического вещества. Следует, однако, иметь в виду, что характер диагенетических преобразований глинистых минералов, которые впоследствии будут цементировать песчано-алевритовые породы, заметно отличается от преобразования других минералов способностью глинистых минералов к обмену основаниями. Поэтому основными реакциями, протекающими в диагенезе с участием глинистых минералов, являются реакции ионного обмена.

Воздействие реакций ионного обмена на емкостные и фильтрационные возможности пород легко оценить, проанализировав приведенные в главе IV экспериментальные и теоретические данные. Они показывают, что наиболее сильно ухудшают фильтрационные возможности пород глинистые минералы, содержащие в обменных позициях одновалентные катионы (Na^+ , NH_4^+), слабее — двухвалентные (Ca^{2+} и Mg^{2+}) и меньше всего — трехвалентные и водород. В этом аспекте исключительное значение приобретает вопрос о способности

катионов заменять друг друга в обменном комплексе глинистых минералов на разных стадиях осадочного процесса.

Заместимость катионов, т. е. скорость и полноту обмена одних катионов на другие, в той или иной степени изучали почти все специалисты, которые исследовали обменную способность глин и почв. Результаты этих исследований обобщили Р. Грим (Grim, 1953), а также Т. С. Берлин и Б. Б. Звягин (1957). Они же опубликовали и обширный список литературы, посвященный рассматриваемому вопросу. Было установлено, что заместимость катионов не является величиной постоянной. Для одного и того же глинистого минерала она может колебаться в широких пределах в зависимости от многих факторов, главнейшими из которых являются: свойства катионов, вытесняемых и вытесняющих, концентрация замещающего катиона, степень заселения обменных позиций, температура и особенности структуры глинистых минералов. Кроме того, глинистые минералы обладают способностью избирательно сорбировать из раствора определенные катионы. Так, при наличии в поровых водах комплекса различных катионов, каолинит, например, энергично сорбирует кальций, тогда как минералы группы гидрослюд предпочтительно поглощают водород и т. д.

В диагенезе сложная гетерогенная физико-химическая и биогеохимическая система непрерывно меняется в связи с последовательным уменьшением количества воды и органического вещества, что влечет за собой изменение концентрации и солевого состава иловых вод.

Благодаря большой скорости ионно-обменных реакций глинистые минералы на пути через толщу морской воды в осадок успевают достигнуть равновесия с катионами, находящимися в морской воде. Дальнейшее изменение состава катионов обменного комплекса глинистых минералов будет происходить лишь при условии резкого различия концентраций отдельных ионов в морской и иловой водах, которое создается при метаморфизме иловых вод. Солевой состав последних изменяется в зависимости от механического состава осадков и содержания в них органического вещества первого и второго типов, которое служит питательной основой для бактериального населения илов.

Для суждения о возможном направлении процесса метаморфизма иловых вод и связанного с ним изменения обменного комплекса глинистых минералов большой интерес представляют результаты изучения поровых вод, отжимаемых из проб различных типов осадков (Шишкина, 1951—1961). Нам уже приходилось обращаться к этим данным (Клубова, 1965) в связи с исследованием вопроса об изменении обменного комплекса глинистых минералов, слагающих глинистые осадки с большим содержанием органического вещества.

Теперь проанализируем изменение солевого состава иловых вод, заключенных в осадках, бедных органическим веществом, но содержащих значительную примесь (от 35 до 50%) алевритовых частиц. Отношение $Cl : Vg$ в таких осадках постоянно, а концентрация сульфатов с глубиной почти не меняется или слабо понижается. На глу-

бине около 4 м щелочной резерв возрастает по сравнению с морской придонной водой почти в 2 раза. Наибольшие изменения происходят в составе катионов, причем калий и натрий, освобождающиеся при диагенетическом преобразовании силикатов, накапливаются в иловых водах. Содержание калия увеличивается примерно на 30%, а натрия только на 3—4%. Одновременно уменьшается содержание магния в иловых водах (примерно на 15%).

Иловые воды, заключенные в осадках пашийского бассейна, давшего начало песчано-алевритовым породам, не полностью тождественны описанным выше прежде всего потому, что процент пелитовой фракции в пашийских осадках значительно ниже, а отдельные участки их обогащены органическим веществом всех трех типов.

Поровое пространство изученных пород-коллекторов пашийского горизонта выполнено минералами группы гидрослюд и каолинита в варьирующих количествах. Поведение этих групп минералов в диагенезе и катагенезе существенно различно, вследствие чего их постседиментационное преобразование по-разному воздействует на фильтрационные возможности коллекторских пород.

Процессы приспособления аллотигенных глинистых минералов (каолинита, ди- и триоктаэдрических гидрослюд) к физико-химическим условиям, характерным для диагенеза пашийских осадков, проходили в соответствии с особенностями метаморфизма иловых вод. В пашийском бассейне метаморфизм протекал в направлении, приводящем к сохранению и накоплению в иловых растворах компонентов с максимальной растворимостью, вместе с тем устойчивых против биохимического разложения. Таким компонентом является в первую очередь натрий. Его преимущественное накопление обусловлено также тем, что ни каолинит, ни гидрослюда не склонны сорбировать его из растворов. В составе поглощенных ионов преобладает кальций (Казьмина, 1955), количество которого почти полностью можно отнести к каолиниту. Последний характеризуется незначительным содержанием обменных ионов, вследствие чего его вредное влияние на фильтрационные свойства пород меньше, чем других глинистых минералов. При наличии кальция в обменном комплексе каолинита его обменная емкость становится еще меньше.

Что касается минералов группы гидрослюд, то слабо кислые воды способствуют выщелачиванию калия из их межслоевых промежутков и приводят к деградации этих минералов, способствуя увеличению их обменной емкости.

Таким образом, в результате диагенетических процессов, приводящих к образованию пашийских пород-коллекторов, емкость каолинита уменьшается, а гидрослюд увеличивается. Но так как и каолинит, и диоктаэдрические гидрослюды, цементирующие поры этих пород, исходно обладают низкой обменной емкостью, небольшие колебания величин емкости в ту или другую сторону практически не отражаются на коллекторских свойствах этих пород.

Катагенетическое преобразование глинистых минералов в порах коллекторов протекает с различной интенсивностью, которая зависит

в первую очередь от проницаемости этих пород, а при равной проницаемости — от минералогического состава глинистого цемента и характера поровых и формационных вод.

На постседиментационные изменения аллотигенного глинистого цемента влияет и вещественный состав породообразующей части коллектора, воздействие которого тем значительнее, чем больше в нем содержится неустойчивых минералов (полевых шпатов, биотитовых слюд и др.), построенных с нарушением плотнейшей упаковки, и чем ниже степень выветрелости этих минералов. Постседиментационное преобразование аллотигенного глинистого цемента тем значительнее, чем резче различия в условиях образования составляющих его глинистых минералов и их существования в поровом пространстве коллекторов.

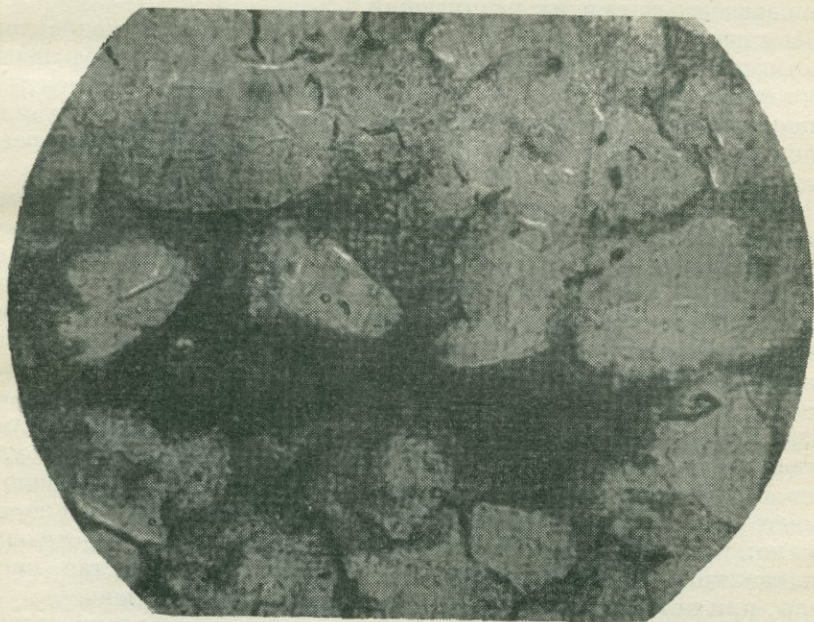
По способности сопротивляться катагенетической переработке гидрослюдистые минералы подразделяются на две группы. Триоктаэдрические гидрослюды (гидробиотиты) достаточно легко преобразуются в катагенезе в каолинит или монтмориллонит в зависимости от условий среды. Диоктаэдрические гидрослюды очень устойчивы. Лишь резкое несоответствие характера катагенетических вод условиям их образования может привести к частичной переработке этих слюд в каолинит.

В отложениях пашийского горизонта преобразование биотита, в небольшом количестве присутствующего в породах, происходит в соответствии с кислой реакцией поровых вод по пути его гидратации, которая сопровождается частичным выносом железа и щелочей. Пластинки биотита обесцвечиваются и постепенно переходят, обычно полосами, в лептохлоритовый минерал, который, занимая больший объем, чем родоначальный биотит, цементирует также и соседние свободные поры (рис. 52, *a* и *б*). Для стадии гидратации биотита характерен также выход алюминия из четверной координации. Так как чешуйки биотита имеют относительно крупные размеры, то гидратация биотита идет частями и сопровождается корродированием зерен обломочного кварца (рис. 52). Из алюминия, освободившегося при разрушении части тетраэдров и продуктов корродирования кварца, образуется каолинит, заполняющий соседние поры.

В участках с низкой проницаемостью, где благодаря выносу щелочей из гидратируемого биотита создается щелочная среда, иногда образуется монтмориллонит, хотя он и не является минералом, характерным для песчано-алевритовых пород пашийского горизонта. И лептохлориты, и монтмориллонит в этих породах являются промежуточными продуктами преобразования биотита в каолинит. Однако даже незначительная примесь этих минералов, имеющих ограниченное распространение, сразу резко снижает коллекторские свойства пород. Так, в мелкозернистом песчанике с каолинито-гидрослюдистым цементом полная пористость равна 15,23% (Ефремово-Зыково, скв. 15, обр. 196), а в участке, где произошла монтмориллонитизация деградированной чешуйки биотита, пористость снижена до 9,84%. А ведь новообразованный монтмориллонит не составляет и 1% от всего цемента.



a



б

Рис. 52. Новообразование лептохлорита по биотиту. Мухановская
площадь, скв. 52, обр. 79, ув. 200.

a — ник. X; *б* — ник. ||.

При катагенетическом преобразовании биотитовых гидрослюдов в кислой среде образуется каолинит. Формирование новой каолиновой решетки за счет разрушения гидрослюдистой всегда сопровождается выделением некоторого количества свободной кремнекислоты, которая чаще всего расходуется на регенерационные оболочки у кварцевых зерен.

В согласии со сказанным выше преобразование триоктаэдрических гидрослюдов в лептохлориты и монтмориллонит приводит к резкому снижению проницаемости пород. Изменение их в каолинит должно улучшать фильтрационные свойства пород, но это не всегда происходит из-за вторичной цементации кварцевых зерен выделяющимся кремнеземом. Если в породах имеются условия для выноса кремнезема, фильтрационные свойства их будут несколько улучшаться.

Диоктаэдрические гидрослюды даже в порах песчаников хорошо сопротивляются эпигенетическим преобразованиям. Лишь при наличии кислой среды, способствующей выщелачиванию калия и последующему разрушению гидрослюдистой решетки, они будут преобразовываться в каолинит. На катагенетическое преобразование диоктаэдрических гидрослюдов практически не влияет и первичный состав обломочного костяка породы. Значительное содержание в породе разрушающихся полевых шпатов приводит к «упрочению» структуры гидрослюдистых минералов благодаря сорбции ими калия, освобождающегося при их разрушении.

При цементации порового пространства пашийских коллекторов аллотигенным каолинитом первичная пористость этих пород практически не изменяется, так как пашийские песчаники имеют почти мономинеральный кварцевый состав, а в кварцевых песчаниках аллотигенный каолинит в постседиментационную стадию не претерпевает изменений.

При полимиктовом составе обломочного костяка пород в присутствии полевых шпатов и слюдов, разрушение которых сопровождается выносом калия, возможно преобразование каолинита в гидрослюду (Шутов, 1960). Образование гидрослюдов по каолиниту должно сопровождаться выделением некоторого количества свободного глинозема. Однако наличие его никогда не удается констатировать в порах песчаников. Обычно некоторый дефицит SiO_2 , имеющий место при изменении каолинита в гидрослюду, погашается коррозией кварцевых зерен. Такое преобразование каолинита не только не способствует ухудшению фильтрационных свойств пород, но даже несколько улучшает их, так как образующиеся продукты разрушения частично занимают места, принадлежащие корродированным кварцевым зернам. Однако, в порах песчаников пашийского горизонта гидрослюдизация каолинита не констатируется. Причина — господство кислой среды, при которой новообразование гидрослюдов исключено.

В связи со спецификой стоящей перед автором задачи здесь не рассматриваются постседиментационные изменения порообразующих компонентов породы. Но отметим, что наличие глинистого це-

мента снижает интенсивность постседиментационных преобразований терригенных коллекторов и препятствует окаменению пород, благодаря чему создаются благоприятные условия для сохранения коллекторов промышленной емкости на глубинах свыше 5 км, главным образом, для газа и легких нефтей.

Необходимо особо подчеркнуть, что диагенетические и катагенетические преобразования глинистых минералов в порах коллектора практически не происходят в тех случаях, когда аллотигенная глинистая масса бывает пропитана органическим веществом. Защитные пленки органического вещества предохраняют глинистые минералы от изменения даже в тех условиях, в которых они не могли бы существовать, если бы не были защищены органическим веществом.

Глинистые минералы в порах породы-коллектора, лишенные защитного действия органического вещества, претерпевают те или иные изменения, обусловленные первичной пористостью породы, т. е. количеством грунтовых вод, способных проникнуть в песчаник, и характером этих вод. Все катагенетические преобразования глинистых минералов в порах песчано-алевритовых пород идут только до того момента, пока в пласт не пришла нефть. Сравнительное изучение глинистых минералов в коллекторах с нефтью и без нефти показало, что приход нефти в пласт прекращает процессы преобразования глинистого вещества. Вывод этот относится не только к глинистым минералам. Для всех других аутигенных минералов он был впервые сформулирован Н. А. Орловой в 1956 г. и затем подтвержден на многочисленных примерах работами К. Р. Чепикова с сотрудниками (Чепиков, Ермолова, Орлова, 1960, 1961, 1962, 1967).

Консервирующее действие нефти на процессы преобразования глинистого вещества, цементирующего коллекторские породы, можно объяснить следующим образом. Как известно, присутствие воды того или иного происхождения необходимо для того, чтобы шли процессы образования или преобразования (что равнозначно) глинистых минералов, ибо все такого рода реакции идут через стадию раствора (Гинзбург, 1915, 1951; Бушинский, 1956; Клубова, 1961). Поэтому для того чтобы образовался новый минерал, необходимо прежде всего, чтобы растворился минерал исходный. Это в равной мере относится как к полной перестройке структуры глинистых минералов, так и к их послонным изменениям, приводящим к образованию смешаннослойных минеральных образований.

Растворение и переход исходного глинистого минерала в новообразованный минерал — процесс весьма постепенный. Начинается он обычно по краям глинистого минерала, затем выбирает те направления в глинистом веществе, в которых минеральные индивиды соприкасаются неплотно (базальные плоскости глинистых минералов), образуя смешаннослойные структуры. В возникших смешаннослойных структурах упорядочено или неупорядочено чередуются пакеты минералов исходного и новообразованного, устойчивого в данных условиях. Образование такого минерала может на некоторое время приостановить процесс изменения минерала исходного, пока

новые порции пластовых вод не нарушат установленного равновесия.

Процесс растворения твердых тел в жидкостях является результатом взаимодействия двух конденсированных фаз — твердых тел и жидкостей. В твердых телах плотность расположения частиц вещества (атомов, молекул, ионов) велика. Процессы, связанные с перемещением в жидкости отдельных частиц, к которым относится процесс растворения, зависят от среднего взаимного расположения частиц жидкости, т. е. от ее структуры (Самойлов, 1957). Структура жидкости определяет условия, при которых протекает перемещение частиц. Особенно большую роль играют промежутки между частицами (пустоты структуры), среднее число и размеры которых зависят от особенностей упорядоченности расположения частиц жидкости.

При изучении рассеяния жидкостями рентгеновских лучей было установлено, что в жидкостях, так же как и в твердых телах, существует упорядоченность в расположении частиц. Но в отличие от твердых тел в них существует лишь ближняя упорядоченность, а дальняя отсутствует. Для процессов растворения структура жидкости представляет больший интерес, чем структура кристалла, так как упорядоченность, существующая в жидкости, в отличие от структуры кристалла непрерывно изменяется.

Дальняя упорядоченность свойственна структуре кристаллов и характеризуется тем, что порядок в расположении частиц кристалла, существующий в элементарной ячейке, распространяется на весь кристалл.

В жидкостях упорядоченность во взаимном расположении частиц нарушается их тепловым движением. Порядок в расположении частиц относительно какой-либо частицы сравнительно быстро убывает с ростом расстояния от этой частицы, и координаты достаточно удаленных друг от друга частиц жидкости оказываются практически независимыми. Такую упорядоченность называют ближней (Самойлов, 1957).

Ближняя упорядоченность в расположении частиц жидкости характеризуется такими же величинами как и структура кристалла. Это прежде всего координационное число частиц и набор равновесных расстояний между частицами (радиусы координационных сфер).

Рентгеновское и оптическое изучение воды, а также самодиффузии водных молекул показало, что в воде сохраняется в статическом смысле расположение молекул, свойственное структуре льда. Последняя обусловлена строением самой молекулы воды, в которой внешние электроны и ядра водорода (протон) расположены так, что молекула имеет четыре полюса электрических зарядов (два положительных и два отрицательных), находящихся в вершинах тетраэдра, центр которого совпадает с центром атома кислорода.

В структуре льда молекулы соприкасаются разноименными полюсами и каждая молекула окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, расположенными по тетраэдрическому закону. Структура льда является одной из самых «ажурных» и координационное

число в ней равно четырем. В структуре льда много пустот, размер которых больше размеров молекул воды. Эти пустоты образуют каналы (Самойлов, 1957).

Приход нефти в пласт сопровождается вытеснением из порового пространства воды, первоначально там находившейся. Но не вся вода может быть вытеснена из пор. Часть ее остается. Количество остаточной воды зависит от ее свойств (концентрации в ней солей, характера растворенных солей и др.), вязкости и активности вытесняющей нефти, содержания в ней асфальтенов, термодинамического состояния системы нефть — вода — порода, минерального состава как породообразующей, так и цементирующей частей коллектора и проницаемости его. Количество остаточной воды уменьшается с увеличением активности нефти, гидрофобности минеральной части коллектора, проницаемости его, а также с понижением температуры и количества растворенного газа и нефти при малой ее активности. На количество остаточной воды влияет также карбонатность пород. Чем она выше, тем меньше количество остаточной воды.

Но главным фактором, контролирующим количество остаточной воды, являются количество и минеральный состав глинистого вещества, цементирующего поры породы-коллектора. Количество остаточной воды прямо пропорционально гидрофильности глинистого минерала. По степени гидрофильности основные глинистые минералы располагаются в ряд: монтмориллонит — деградированные гидрослюда — гидрослюда — каолинит.

Остаточная вода располагается в виде тонкой пленки вокруг минеральных частиц. Толщина пленки зависит от перечисленных выше причин. Заключенная между минеральными частичками остаточная вода имеет структуру льда. В пустоты этой ледяной пленки входят молекулы углеводородов нефти, заполняя их. Отсутствие пустот прекращает трансляционные движения воды. Она теряет свою растворяющую способность, а значит прекращаются и минералообразующие процессы, ибо, как показано выше, все они идут через стадию раствора.

Прекращение минералообразующих процессов в коллекторах в связи с приходом нефти в пласт в случае глинистого цемента может быть связано также с ионно-обменными реакциями между катионами, занимающими обменные позиции глинистых минералов, и углеводородами нефти. Механизм этих реакций описан в третьей главе. Предпочтительная адсорбция органических молекул глинистыми минералами подтверждена экспериментальными исследованиями Уайтхауса и Мак-Картера (Whitehouse, McCarter, 1958).

Аутигенное глинообразование. Кроме аллотигенного глинистого вещества, цементирующего обломочный костяк породы-коллектора, весьма часто наблюдаются аутигенные выделения глинистых минералов в порах пашийских песчаников и алевролитов. Среди такого рода новообразований главная роль принадлежит каолиниту.

Выделения аутигенного каолинита обычно приурочены к прослоям, обогащенным полевыми шпатами, за счет разрушения которых

он образуется, к стяжениям сидерита, а также участкам, обогащенным органическим веществом. Во всех перечисленных случаях образование аутигенного каолинита связано с кристаллизацией из растворов, обогащенных SiO_2 и Al_2O_3 в слабо кислой среде. Совместное нахождение аутигенных каолинита и сидерита, условия образования которых резко различны, легко объясняется последовательной сменой геохимической обстановки в осадке, обусловившей в свою очередь последовательность выделения аутигенных минералов. Все эти новообразования подробно описаны в главе, посвященной аллотигенным и аутигенным глинистым минералам. Здесь же только подчеркивается их влияние на коллекторские свойства пород.

Аутигенные глинистые минералы, благодаря особенностям своего образования оказывают большее отрицательное влияние на фильтрационные свойства пород-коллекторов, чем такие же аллотигенные глинистые минералы. Особенности образования аутигенных глинистых минералов состоят в том, что выпадая из раствора, их частички имеют весьма малые размеры и пространство для их свободного роста ограничено, поэтому они плотно прилегают друг к другу, не оставляя путей для движения нефти. В то же время частички аллотигенных глинистых минералов, окруженные водной пленкой, толщина которой иногда достигает 50 мкм в зависимости от гидрофильности глинистого минерала, не могут плотно прилегать друг к другу. Буферная водная пленка между аллотигенными глинистыми частичками, имеющая структуру льда, обладает большим количеством каналов, через которые могут мигрировать молекулы органического вещества.

Таким образом, глинистые минералы, участвуя в формировании порового пространства коллекторов, в конечном счете определяют фильтрационные возможности пород. Но помимо этого они продолжают влиять на дальнейшее превращение нефтей, находящихся в коллекторах. Превращение нефтей в коллекторах происходит так же, как и в нефтематеринских толщах, под влиянием контактных явлений, механизм которых описан в третьей главе. Но в коллекторах нефть контактирует не только с глинистыми минералами, но и со всем комплексом минералов, составляющих породу. Эти минералы наряду с глинистыми участвуют в превращениях, только в меньшей степени (см. табл. 5). Участие породообразующих минералов коллекторских пород в дозревании химического состава нефтей определяется их минералогическим и гранулометрическим составом.

Полимиктовые песчаники и алевролиты в составе которых значительную роль играют полевые шпаты (плагиоклазы) и слюды, сильнее каталитически воздействуют на преобразование нефтяных углеводородов, чем чисто кварцевые песчаники и алевролиты. При одинаковом минералогическом составе породообразующих компонентов песчаников и алевролитов различия в воздействии на изменение химического состава нефтей будут обусловлены количеством и минералогическим составом цемента. По нашему мнению, глинистый и пелитоморфный карбонатный цемент одинаково способствуют образованию нефтей.

Что касается гранулометрического состава песчаников и алевролитов, то, как показали наши опыты, емкость поглощения минералов растет с уменьшением размера частиц, т. е. зависит от дисперсности породы. Влияние дисперсности особенно должно сказываться на породообразующих минералах песчаных и алевролитовых пород, так как только дисперсность имеет значение для увеличения их обменной емкости, а значит и каталитической активности. Поэтому, чем более мелкозернистой является порода, тем выше ее каталитические свойства. В этом смысле каталитические и коллекторские свойства песчано-алевритовых пород находятся в обратной зависимости, т. е. те песчано-алевритовые породы, которые обладают лучшими каталитическими свойствами, будут иметь более низкие коллекторские свойства. Как видно из табл. 5, породообразующие минералы большинства песчано-алевритовых пород во фракции меньше 0,001 мм обладают емкостью поглощения порядка 9,5—18,5 мг-экв/100 г. породы. Принимая во внимание большие мощности этих пород и длительность их контакта с нефтью каталитическое воздействие их на преобразование нефтяных углеводородов трудно переоценить.

Тонкое чередование песчано-алевритовых пород с глинистым цементом базального типа и глинистых пород, в составе которых значительную роль играют глинистые минералы с высокой обменной емкостью, особенно благоприятно для глубокого преобразования высокомолекулярных нефтяных углеводородов в углеводороды более низкого молекулярного веса и, в частности, для образования углеводородов метанового ряда.

Не случайно крупные газовые месторождения Ставрополя (Северо-Ставропольское, Расшеватское, Тахта-Кугульгинское и др.), Украины (Шебелинское) и других областей приурочены именно к такому типу пород с низкими коллекторскими свойствами.

Характеризуя особенности строения пород продуктивных горизонтов Ставрополя, А. А. Ханин (1962) пишет: «Общим для газовых залежей хадумских и майкопских отложений Ставрополя является особенность строения продуктивного горизонта, представленного песчано-глинистыми часто и тонко чередующимися породами. Тонкослоистый разрез, представленный частым миллиметровым чередованием песчаных (алевритовых) отложений с глинами, довольно труден для изучения, особенно при подсчете суммарной мощности песчаных коллекторов и установления их эффективной пористости». И дальше: «Газовый горизонт по своему строению не является каким-то единым, однородным, выдержанным в литологическом отношении пластом, он представляет систему часто чередующихся (особенно по вертикали) макро- и микрослоев и линз алевроитов и глин» (Ханин, 1962).

Такой же тип отложений характерен и для Шебелинского газового месторождения. По данным И. А. Мухаринской, коллекторские свойства пород этого месторождения невысокие. Открытая пористость для большинства пород составляет 10—15%, а абсолютная проницаемость песчано-алевритовых пород по керну и по данным

промысловых исследований скважин в основном меньше 10 миллиардов. Продуктивный разрез представлен преимущественно красноцветными породами алеврито-глинистого состава с подчиненным количеством песчаников. Исключение составляет нижняя половина араукоритовой свиты, где преобладают сероцветные песчаноглинистые отложения. Песчаники красноцветной толщи мелкозернистые, плохо отсортированные, глинистые (22,5% пелитовых частиц). Мелкозернистые алевролиты являются более глинистыми, чем те, в составе которых присутствуют зерна песчаной размерности. Песчаники и алевролиты по минералогическому составу полевошпатово-кварцевые. Цемент глинистый и глинисто-карбонатный (Мухаринская, 1964).

Приведенные выше фактические данные подтверждают наши выводы, сделанные на основе опытов.

Итак, приходом нефти в пласт-коллектор не заканчивается история ее геохимического превращения. Как показано выше, нефть продолжает изменяться под влиянием контактных явлений, протекающих на границе нефть — минеральная масса коллектора. Эти изменения протекают с разной интенсивностью в зависимости от минералогического и гранулометрического состава породообразующей части коллектора, а также количества и минерального типа цемента.

Превращения нефтей под влиянием контактных явлений протекают значительно интенсивней, как показывают опыты по термokatализу, при участии повышенных температур, свойственных пластам-коллекторам, находящимся на больших глубинах. Чем выше температуры, сопутствующие нефтяным залежам, т. е. чем больше глубины, на которых последние расположены, тем более превращенными будут нефти. Этот вывод подтверждается многочисленными наблюдениями, свидетельствующими о том, что нефти более глубоких горизонтов имеют более низкую плотность, содержат меньше смол, больше твердого парафина и дают больший выход бензиновых фракций (Карцев, 1950, 1960; Андреева, Богомолов, Добрянский, Карцев, 1958).

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по характеристике нефтей различных месторождений.

С точки зрения высказанных выше соображений интересно материалы по изменению кислотности и содержания асфальто-смолистых веществ в нефтях Старогрозненского района, приведенные в табл. 7, взятой из работы А. Ф. Добрянского, П. Ф. Андреева и А. И. Богомолова (1958). Из табл. 7 видно, что нефти залежей поднадвиговой зоны содержат меньше асфальто-смолистых компонентов и обладают меньшей кислотностью, т. е. являются более превращенными, чем нефти надвигнутой зоны. Это обусловлено тем, что нефтяные залежи поднадвиговой зоны находятся на больших глубинах и, следовательно, их превращению способствовали более высокие температуры. Действительно, различное гипсометрическое положение надвиговой и поднадвиговой зон вследствие большой амплитуды нарушения (1000 м) обеспечило значительную разницу в температурах

существования залежей в этих зонах. Замеры температуры в скважинах, вскрывших залежи надвиговой и поднадвиговой зон, показали, что в пласте I надвига температура равна 20° С, а в этом же пласте в поднадвиговой зоне — 56° С. Для пласта XVI надвиговой и поднадвиговой зон температура соответственно равна 51 и 78° С.

Отмеченная разница в температурах надвиговой и поднадвиговой зон (36 и 27° С) обеспечила и различную степень преобразования нефти в залежах этих зон, отраженную в табл. 7.

Таблица 7

**Кислотность и содержание асфальто-смолистых веществ
в нефтях Старогрозненского района**
(по средним данным А. И. Богомолова и Н. В. Стригалевой, 1953)

Старогрозненская антиклиналь	Содержание в нефти асфальтено-смолистых веществ, %		Кислотность, мг КОН/г нефти	
	надвиговая зона	поднадвиговая зона	надвиговая зона	поднадвиговая зона
Караганские песчаники, пласты I—IX	10,2	6,2	2,09	0,16
Чокракские песчаники, пласты X—XVI	8,2	5,0	0,57	0,13

Влияние температуры (и давления) на превращение нефтей в залежах практически не зависит от мощности нефтяного пласта. Ибо, как указывают Н. Б. Вассоевич и Г. В. Нейман (1964), они «воздействуют сразу на весь объем нефти, поэтому при прочих равных условиях масса ее изменяется с одной и той же скоростью».

Нефть, находящаяся в пласте-коллекторе, может претерпевать изменения, связанные с нахождением коллектора в зоне гипергенеза. Н. Б. Вассоевич и Г. В. Нейман (1964) подразделяют зону гипергенеза на две зоны: аэробного гипергенеза, где воздействие на нефть наиболее интенсивно, и анаэробного гипергенеза, где это воздействие менее интенсивно.

Чем ближе к дневной поверхности находится залежь, тем интенсивней воздействуют на нее поверхностные факторы, особенно пластовые воды, вызывающие окисление нефтей, наиболее сильное на границе с водой, т. е. на водонефтяном контакте.

Процессы, протекающие в нефтях при их окислительном превращении, подробно изучены В. А. Успенским и О. А. Радченко (1947). Окислительное преобразование нефтей происходит не по всей площади залежи, а лишь по границам с водой или другими окисляющими средами. Поэтому влияние окислительных факторов тем выше, чем меньше залежь нефти. «Измененная в зоне контакта нефть постепенно смешивается с нефтью, находящейся дальше от контура залежи. Влияние гипергенеза распространяется на всю залежь очень

медленно и ослабевает в сторону наиболее удаленной от водонефтяного раздела ее части (при одинаковой изолированности пласта сверху, у кровли). Поскольку с увеличением размеров тел сходной геометрической формы их объемы растут в кубе, а поверхности в квадрате, то при одинаковой интенсивности воздействия какого-либо фактора на поверхность нефтяных залежей различного объема изменение всей массы нефти будет неодинаково: в более крупной залежи оно будет значительно слабее, чем в менее крупной» (Вассоевич и Нейман, 1964).

Таким образом, химический состав нефтей, находящихся в залежах, непрерывно изменяется. Скорость этих изменений зависит от внешних факторов, среди которых ведущим является каталитическое преобразование, усиливаемое или ослабляемое температурой и давлением, свойственными данной залежи.

Естественная история нефти, начатая в нефтематеринских свитах, заканчивается разрушением ее залежей.

ГЛАВА VI

СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЭКРАНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

По определению автора, глинистые породы, служащие экранами нефтяных и газовых залежей, представляют собой сложную природную систему, основными компонентами которой являются составляющие их минералы, органическое вещество и вода. Свойства этих пород как покрывшек определяются характером процессов, протекающих в этой системе.

Влияние первого компонента названной сложной системы — минерального состава глин — определяется в первую очередь кристалло-химическими особенностями структуры слагающих их глинистых минералов (см. рис. 9).

Кристалло-химические особенности главнейших групп глинистых минералов описаны в предыдущей главе. Этими особенностями обуславливается и влияние состава обменных ионов на величину обменной емкости различных групп глинистых минералов. Для минералов монтмориллонитовой группы это влияние максимально, а для каолинитовой группы — минимально, что и обуславливает различия в экранирующих свойствах глин, сложенных этими минералами.

Несмотря на отличия в экранирующих свойствах глин разного минерального состава, определяемые величинами их обменной емкости, все глины, лишенные примеси терригенных минералов, являются хорошими нефте- и газоупорами. Однако такие глины чрезвычайно редки.

Природные глины представляют собой полиминеральные и полидисперсные образования, в которых наряду с породообразующими глинистыми минералами постоянно присутствуют терригенные минералы (кварц, полевые шпаты, хлориты, слюды) часто в виде примесей, но иногда и в качестве породообразующих. Терригенные минералы, присутствующие в глинах, ухудшают их изолирующие свойства благодаря тому, что вокруг терригенных частиц создаются участки повышенной проницаемости.

Снижение нефте- и газоупорных свойств глинистых пород зависит от количества, минерального состава и структуры терригенных минералов-примесей. Масштабы этого процесса определяются характером взаимоотношений основных компонентов породы (текстуры).

Влияние количества терригенных минералов на изменение фильтрационных свойств глинистых пород неоднократно обсуждалось в литературе. Определялись даже оптимальные количества частиц песчано-алевритовой размерности, при которых глинистые породы сохраняют способность экранировать нефтяные и газовые залежи (Антонова, 1966). Количество песчано-алевритовой примеси Т. Ф. Антонова (1966) использовала как один из классификационных признаков пород-покрышек. Минеральный состав терригенных примесей играет существенную, но не определяющую роль при формировании экранирующих свойств глинистых пород. Изменение фильтрационных свойств пород-покрышек в зависимости от минерального состава терригенных примесей тем значительней, чем совершеннее кристаллическое строение этих минералов. Наиболее выветрелые, деградированные минералы-примеси оказывают наименьшее отрицательное влияние на экранирующие возможности пород.

К числу важнейших признаков, имеющих большое значение при формировании нефте- и газупорных свойств глинистых пород, относятся структура терригенных компонентов и их взаимоотношение с породообразующими минералами, т. е. текстура пород-покрышек (Клубова, 1968, 1969).

Термины «структура» и «текстура», образованные от соответствующих латинских слов, имеют близкие смысловые значения, но различное геологическое истолкование.

Под структурой понимают внешние особенности отдельных минеральных зерен, зависящие от размера составных частей породы, формы минеральных зерен, характера их поверхности и роли различных составных частей в строении породы.

Под текстурой подразумевают характер взаимного расположения компонентов породы и их пространственную ориентацию.

Строение одной и той же породы выглядит по-разному в зависимости от того, в каком масштабе его изучать. В связи с этим М. С. Швецов (1948) впервые предложил выделять три группы структур и текстур: макро, мезо и микро. Макроструктуры и текстуры определяют особенности целых пластов и даже пачек пластов. Мезоструктуры и текстуры характеризуют те черты строения, которые видны в каждом маленьком кусочке породы простым глазом, с лупой или при небольшом увеличении в шлифе. Микроструктуры и текстуры выявляют те черты строения пород, которые различимы лишь при очень сильных увеличениях или вовсе неразличимы в световом микроскопе.

Аналогичное подразделение структурных и текстурных особенностей пород принято также и в грунтоведении и инженерной геологии (Сергеев, 1959).

Основным структурным признаком, определяющим влияние терригенных минералов на фильтрационные свойства глинистых пород, служит величина зерен, благодаря которой определяются их название и место в классификации. По величине зерен выделяют песчаную (грубообломочную), песчаную (песчаную),

алеуритовую (пылеватую) и пелитовую (глинистую) структуры. Кроме того, выделяют структуры смешанные, представленные зернами различной размерности.

Для изученных пород-покрышек характерны смешанные структуры, образованные различными количественными соотношениями псаммитовой, алеуритовой и пелитовой структур.

Общепризнанных границ для размеров частиц каждой структуры не имеется. Мы используем наиболее простую и удобную десятичную схему кафедры петрографии осадочных пород Московского нефтяного института (Пустовалов, 1940). По этой схеме псаммитовая структура характеризуется размером частиц 1,0—0,1 мм (крупный песок — 1,0—0,5 мм, средний — 0,5—0,25 мм, мелкий — 0,25—0,1 мм), алеуритовая структура — 0,1—0,01 мм (крупный алеурит — 0,1—0,05 мм, средний — 0,05—0,025 мм, мелкий — 0,025—0,01 мм), пелитовая структура 0,01—0,0001 мм (крупный пелит — 0,01—0,001 мм; мелкий — 0,001—0,0001 мм).

Важнейшим структурным признаком терригенных компонентов, оказывающим влияние на экранирующие возможности пород, следует считать величину зерен. Чем крупнее частицы терригенных минералов, тем больше зоны повышенной проницаемости, которые создаются вокруг них. При этом существенен характер распределения терригенных компонентов в глинистой массе. При беспорядочном распределении единичных зерен в глинистом веществе зоны повышенной проницаемости лишены связи между собой, и изолирующие свойства пород снижаются незначительно. Если же терригенные минералы расположены цепочками, слоями или удлиненными линзами с небольшими промежутками между ними, то фильтрационные возможности повышаются, а изолирующие снижаются в несколько раз по сравнению с тем, когда частицы такого же количества, состава и размера расположены беспорядочно.

Таким образом, при формировании экранирующих свойств глинистых пород между структурными и текстурными особенностями пород существует теснейшая связь.

Тектурные особенности осадочных пород обязаны своим возникновением различным причинам, в связи с чем невозможно создать единую классификацию их, которая охватывала бы все признаки текстур. В различное время классификации текстур осадочных пород по сумме различных признаков создали У. К. Твенхофел (1936), Л. В. Пустовалов (1940), М. С. Швецов (1948), Ф. Д. Петтиджон (Pettijohn, 1949), А. В. Хабаков, В. Д. Наливкин (1956), И. В. Хворова (1957), Н. Б. Вассоевич (1951—1958).

Н. Б. Вассоевич (1950—1958), детально изучивший как текстуры характерные для флиша, так и общие вопросы слоеобразования, считает, что текстуры осадочных пород можно классифицировать по различным категориям признаков. Таких категорий, по Н. Б. Вассоевичу (1958), пять. Во-первых, текстуры различаются по тем объектам, которые они характеризуют. По этому принципу построены классификации текстур по типам пород (обломочных, глинистых,

карбонатных и т. д.), учитывающие зависимость текстурных признаков от состава и генезиса пород. Во-вторых, текстуры классифицируются по их морфологическим признакам. Мне кажется необходимым дополнить классификации, построенные по этому принципу, указанием масштаба, в котором проявляются соответствующие морфологические типы текстур, т. е. относить эти морфологические особенности к одной из трех групп текстур: макро-мезо- или микротекстуре. В-третьих, текстуры различают по способу и условиям их образования, т. е. по генетическому признаку; в-четвертых, — по стадиям литогенеза. Подробно классифицировал текстуры по этому принципу Н. Б. Вассоевич (1958). И, наконец, в-пятых, текстуры можно классифицировать по их значению для решения различных геологических вопросов.

В соответствии с задачей, которая заключалась в выяснении роли текстур в формировании экранирующих свойств глинистых пород, автор пользовалась упрощенной классификацией текстур, построенной ею на основе пяти принципов, сформулированных Н. Б. Вассоевичем (табл. 8).

Таблица 8

Текстуры глинистых и глинисто-алеуритовых пород
(по Т. Т. Клубовой)



¹ Подробную морфологическую классификацию типов слоистости, в которой отражены все виды движений, создающих слоистость, и выявлены признаки, характеризующие генезис соответствующих отложений, создала Л. Н. Ботвинкина (1959).

² Под прочностью для краткости понимается сопротивление, которое встречают на своем пути мигрирующие нефть, газ и вода.

Текстурные особенности пород-покрышек изучались в шлифах под поляризационным микроскопом и с помощью специальной рентгеновской съемки, т. е. изучались мезо- и микротекстуры этих пород. Поэтому в дальнейшем для большей простоты изложения мезотекстуры будут называться просто текстурами, а текстурные особенности микрокомпонентов глинистых пород — микротекстурами.

Типичным текстурным признаком изученных пород-покрышек является слоистость, создаваемая ориентировкой либо терригенных минералов в глинах, либо органических остатков. Это побудило автора подразделить слоистые текстуры на текстуры, образованные терригенными и органическими компонентами (Клубова, 1968).

Описанная классификационная схема служит основой, по которой в дальнейшем ведется описание текстурных особенностей пород-покрышек.

Второй компонент сложной системы, какой являются породы-покрышки — органическое вещество — представляет для нас особый интерес, так как существенно влияет на улучшение экранизирующих и ухудшение фильтрационных свойств глинистых пород. При этом, как показано в главе первой, максимальную роль в улучшении нефти и газопорных свойств глинистых пород-покрышек играет органическое вещество, содержащее в своем составе значительное количество легко гидролизующих веществ, и органическое вещество, сорбированное глинистыми минералами из коллоидных или истинных его растворов (Клубова, 1968, 1969).

Третий компонент, входящий в состав пород-покрышек — вода — имеет большое значение при формировании их экранирующих возможностей, так как определяет такие свойства глинистых минералов, как пластичность, набухаемость, уплотняемость и др. Эта вода сравнительно низкотемпературная, она удерживается глинистыми минералами до температур порядка 100—150° С. Сюда относится вода, которая находится в порах глинистых пород, на поверхности и по краям отдельных минералов, слагающих глины, а также межслоевая вода, обуславливающая набухание монтмориллонита и деградированных гидрослюд.

Для воды, находящейся в глинистых породах, характерна энергетическая неоднородность, обусловленная особенностями структуры самой воды. Порядок в расположении молекул воды относительно глинистой частицы сравнительно быстро убывает с ростом расстояния от этой частицы. Структурированное состояние воды имеет большое значение для миграции углеводородов через толщу глинистых пород. Величина слоя структурированной воды у различных глинистых минералов различна. Энергетическая неоднородность воды, прочно связанной структурными единицами поверхности глинистых минералов, находится в прямой зависимости от характера ионов, занимающих обменные позиции последних. Обменные ионы играют ведущую роль в изменении обменной емкости минералов монтмориллонитовой группы и сравнительно незначительную для минералов каолинитовой группы, что обуславливает различия в экранирующих свойствах

глин, сложенных этими минералами. Влияние поровых вод на формирование изолирующих свойств глинистых пород связано, таким образом, с солевым составом этих вод. Как воздействуют различные катионы иловых и пластовых вод на обменный комплекс глинистых минералов, показано во второй главе.

Основываясь на приведенных выше особенностях глинистых пород-покрышек, рассмотрим минералого-петрографическую и физико-химическую характеристики глинистых пород, экранирующих нефтяные и газовые залежи мезозойского возраста на территории Западно-Сибирской низменности и терригенного девона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

Породы-покрышки газовых месторождений северо-западной части Западно-Сибирской низменности

Материалом для исследований послужили образцы глинистых пород из скважин, пробуренных на Алясовском, Игримско-Сысконсыньинском, Шухтунгортском, Ханлазинском и Верхнекондинском валах. На Алясовском валу изучены четыре газоносных структуры: Березовская (скв. 1, 2 и 9), Деминская (скв. 9, 17, 33), Северо-Алясовская (скв. 41) и Южно-Алясовская (скв. 20 и 23). На Игримско-Сысконсыньинском валу изучен керн глубоких скважин, пробуренных на трех газоносных структурах Северо-Игримской (скв. 112), Польшос-Турской (скв. 215) и Южно-Сысконсыньинской (скв. 273 и 272). На Шухтунгортском валу — три газоносные структуры: Шухтунгортская (скв. 325), Горная (скв. 314), Озерная (скв. 321). На Верхнекондинском валу изучен материал по двум скважинам (скв. 27 и 7) (см. рис. 2).

Не останавливаясь на вопросах геологического строения района, которые детально освещены во многих обобщающих работах (Гурари, 1957; Ростовцев, 1958; Казаринов, 1958; Миронов, Ровнин, Казаринов, 1958; Гурова, Казаринов, 1962; Гурари, Казаринов, Миронов, 1963; Нестеров, 1964; Маркевич, 1966 и др.), напомним, что залежи газа в этой области приурочены к вогулкинскому горизонту (горизонту «П»), залегающему в подошве осадочного чехла. Последний включает в себя верхнюю трещиноватую зону фундамента, кору выветривания и верхнеюрские песчаные отложения. Общая мощность горизонта колеблется от нескольких метров до 100 м. Залежи находятся на глубинах 1200—1900 м и по своему строению относятся к пластовым сводовым или структурно-литологическим (кольцевым). Газовые месторождения однопластовые, за исключением Березовского, Деминского и Алясовского, где в готерив-барремских отложениях выявлен еще один продуктивный песчано-алевроитовый горизонт (горизонт «Н»), который залегает на 65—140 м выше пласта «П».

Основной продуктивный горизонт этой области — горизонт «П» в изученных скважинах представлен плохо отсортированными полимиктовыми песчаниками мелко- и среднезернистыми и алевролитами (рис. 53) с огромным количеством каолинита, образованного по

Северо-Алясовская, скв. 41

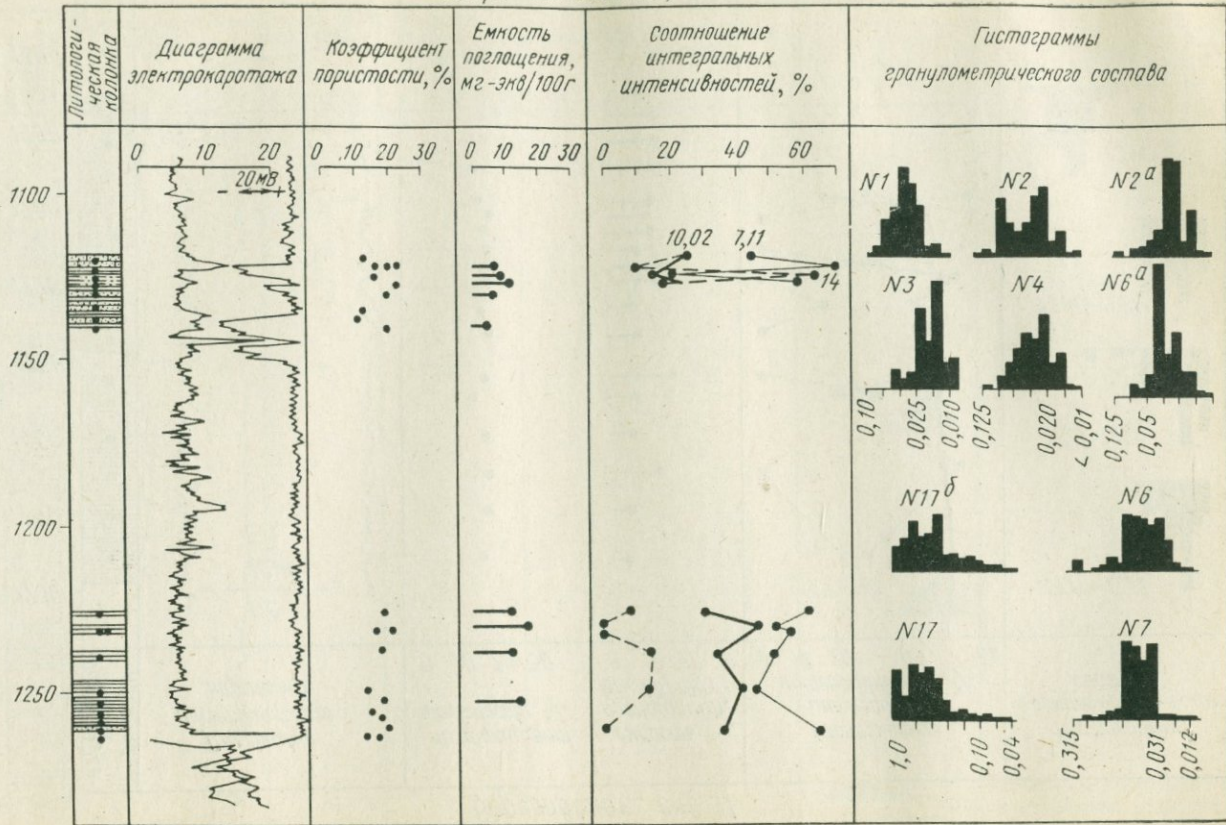
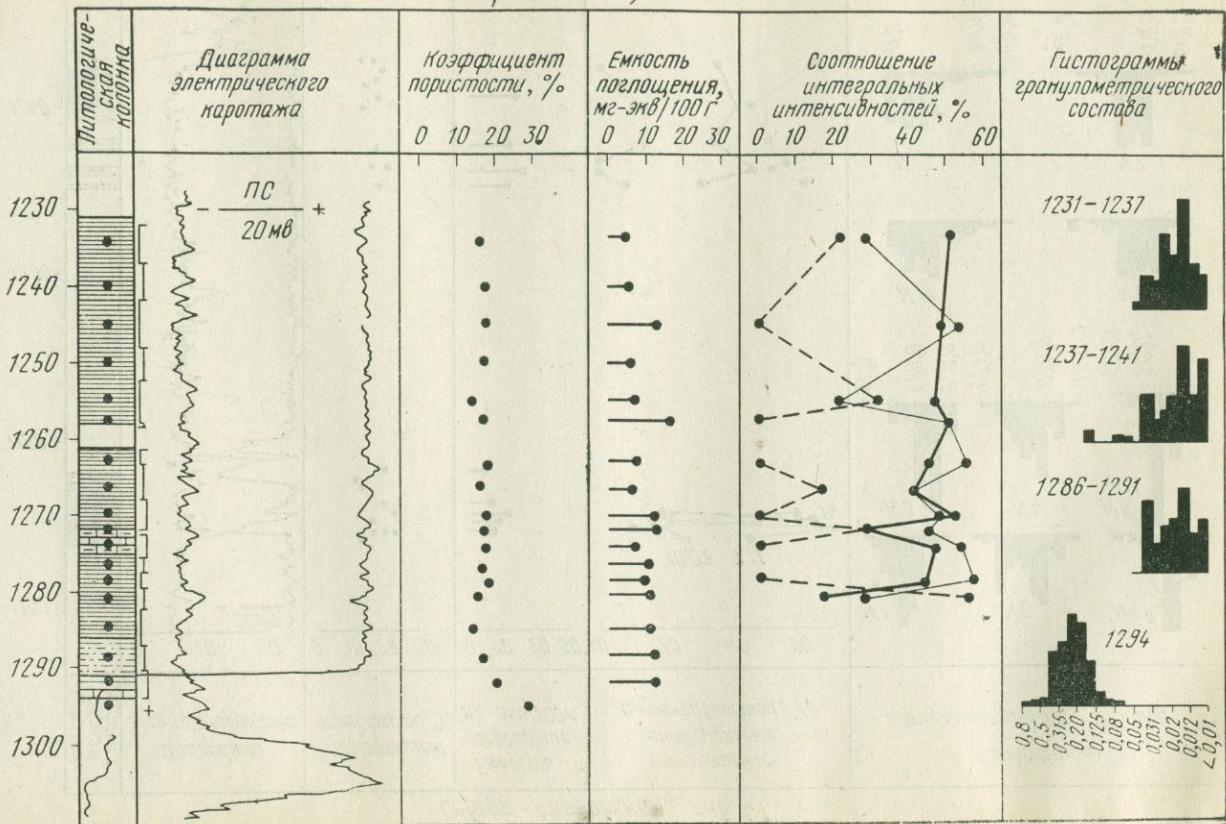


Рис. 53

Березовская, скв. 11



СЫСКОНСЫАЫНСКАЯ, СКВ. 273

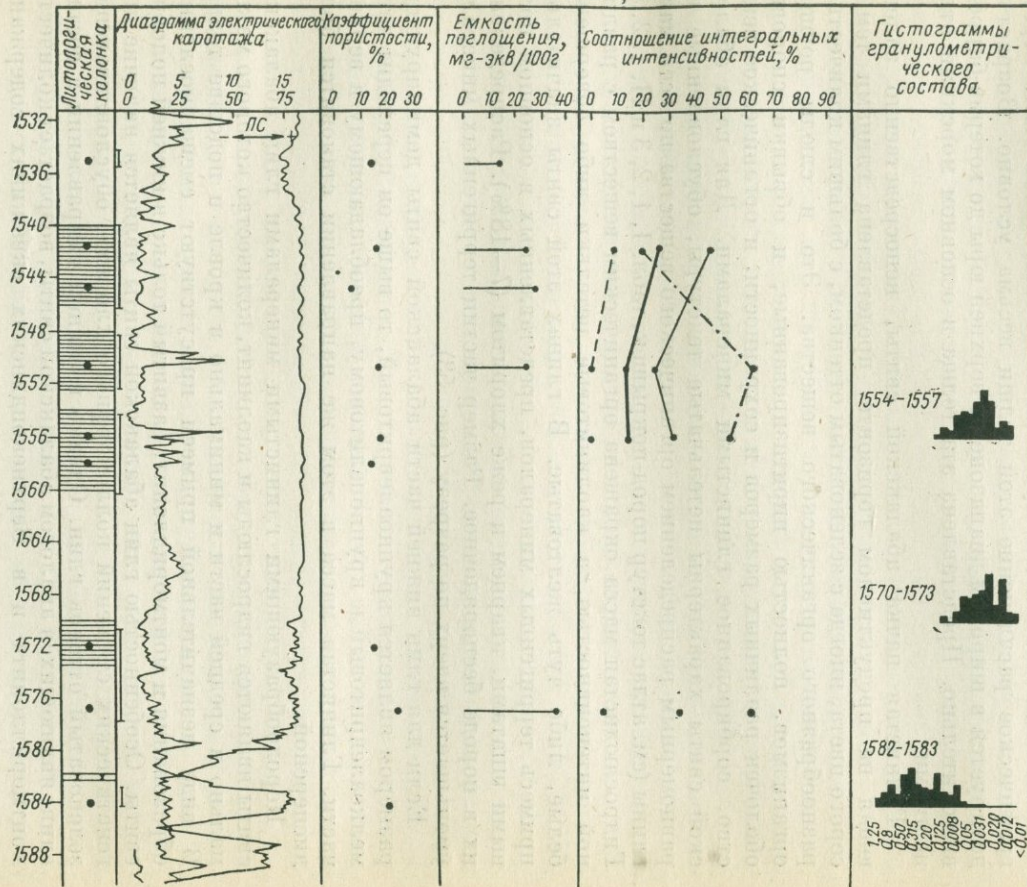


Рис. 53. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристики пород-покрышек.

калевым полевым шпатам без изменения объема. Много полевых шпатов, в разной степени затронутых хлоритизацией и каолинизацией. Цементом в собственном смысле слова, в отличие от чешуек глинистых минералов, зажатых в порах терригенными зернами при уплотнении, служит кальцит, часть которого образована в породе при гидрослюдизации и последующей каолинизации плагиоклазов. В песчаниках часты включения гидрослюдистой глины со стяжениями сидерита. На Сысконсыньской структуре в горизонте «П» много хлорита и хлоритизированных обломков пород. Кластические зерна хлорита по краям и трещинам каолинизированы.

Горизонт «П» перекрыт мощной толщей в разной степени уплотненных глин абалакской, тулейской и алясовской свит. Стратиграфическое расчленение этой толщи весьма условно. Возраст ее датируется в широком диапазоне от верхней юры до готерив-баррема включительно. Представлена эта толща в основном морскими отложениями.

Глинистая пачка абалакской свиты, непосредственно залегающая на продуктивном горизонте, представлена глинами темно-серого цвета, иногда с зеленоватым оттенком, с большим количеством разнообразного органического вещества. Это и слюды роющих организмов, полностью пиритизированные, и обрывки споровых оболочек различных размеров и сохранности, и органическое вещество, сорбированное глинистыми минералами. Для глин абалакской свиты характерны петельчатые текстуры, обусловленные неравномерным распределением органического вещества по всей массе глины (см. атлас текстур пород-покрышек, табл. I, 1, 2, 3 и II, 1, 2, 3). Гидрослюдистая масса окрашена органическим веществом с различной интенсивностью, а каолинитовые петельки либо совершенно белые, либо чуть желтоватые. В глинах этой свиты значительна примесь терригенных минералов, представленных в основном полевыми шпатами, кварцем и реже хлоритом (7—18%). Распределение их в породе беспорядочное. Размер частиц терригенных минералов уменьшается вверх по разрезу (рис. 53).

Если для глин нижней части абалакской свиты доминирующим размером является крупноалевритовый, то выше он переходит через мелкоалевритовый к крупнопелитовому, преобладающему в верхней части. Глинистая масса в этом же направлении становится более дисперсной.

Породообразующими глинистыми минералами глин абалакской свиты являются гидрослюды и каолинит, количество которого максимально в средней части и минимально в кровле и подошве толщи. В виде незначительной примеси присутствуют смешаннослойные образования и монтмориллонит, развитый только в нижней половине свиты. Особенностью глин абалакской свиты является наличие диагенетических стяжений коллоидного хлорита, обуславливающего зеленоватый оттенок глин. Однако в южном направлении в составе глин, являющихся аналогом абалакской свиты, возрастает количество монтмориллонита и в Верхнекондинских скважинах содержание

его становится максимальным за счет почти полного исчезновения хлорита. Стяжения хлорита не окрашены органическим веществом. В глинах нижней части абалакской свиты, пройденных Деминской скв. 33, очень много сидерита, обрамляющего неправильной формы участки глин. Точно такой же формы участки обрамляются черным органическим веществом, полностью превращенным в глобулы пирита.

Тутлеймская свита представлена однообразной толщей глин темно-коричневых, иногда даже черных. В общей массе темноокрашенных глин встречаются светло-зеленовато-коричневые разности. Для глин тутлеймской свиты характерна небольшая примесь терригенных минералов (4—8%), преимущественно крупнопелитового размера (см. рис. 53). Тонкодисперсная глинистая масса переполнена точечным глобулярным сидеритом, образующим затемненные полосы, вытянутые параллельно слоистости. Глобулы сидерита можно разглядеть только при очень больших увеличениях ($\times 1500$), самые крупные из них имеют размер 0,01—0,015 мм. Эти мельчайшие глобулы образуют колонии. Видимая связь такого сидерита с органическим веществом отсутствует. Иногда сидеритовые стяжения, слегка окисленные, как бы обрамлены черным органическим веществом, полностью превращенным в глобулы пирита. В аналогичных же петлях находится глинистое вещество с единичными глобулами сидерита. По-видимому, это пиритовое обрамление образовалось раньше, чем сидеритовые скопления, так как они не всегда совпадают по форме.

Породы тутлеймской свиты переполнены органическим веществом, создающим в глинах характерные текстуры: параллельно слоистые (полосчатые), неправильно слоистые, ориентированные (линзовидные) и беспорядочные (см. атлас текстур, табл. III, 1, 2, 3; IV, 1, 2, 3).

Породообразующими глинистыми минералами являются гидрослюда и каолинит, содержание которого в отдельных образцах в 6—10 раз меньше, чем гидрослюды. В северных районах повышено по сравнению с абалакской свитой содержание смешаннослойных образований и монтмориллонита, хотя общее содержание их в породах незначительно. Важной составляющей глинистой фракции является хлорит, количество которого увеличивается от подошвы свиты к ее кровле. Мощность этих отложений составляет 30—40 м (см. рис. 53).

Глины алясовской свиты окрашены в коричневый и зеленый цвета разной интенсивности. Часто окраска распределена неравномерно, причем окрашенные участки образуют то линзы, то полосы, более или менее отличающиеся от окраски основной массы. Неравномерность окраски создает очень характерные линзовидные микро-текстуры, причем иногда интенсивность окраски усиливается или ослабляется примесью дисперсного (мельче 0,01 мм) терригенного материала (см. атлас текстур, табл. V, 1, 2, 3). В глинистой массе алясовских глин незакономерно, но более или менее равномерно,

распределены терригенные минералы (8—14%), размер частиц которых находится в пределах от 0,04 до 0,01 мм и мельче. Частицы меньше 0,01 мм составляют от 15 до 25% содержания терригенной примеси (см. рис. 70—72).

Органическое вещество в алясовских глинах углефицировано. Часть его при углефикации выделило легко гидролизуемые, миграционно способные компоненты, которые окрасили участки глинистого вещества, прилегающие к этим углистым компонентам (см. атлас текстур; табл. V, 2). При этом гидрослюдистые участки окрашены интенсивней, чем каолинитовые, что обусловлено различиями в величинах их сорбционной емкости. Часть органического вещества пиригизирована. Встречаются также нитевидные растительные остатки, расположенные параллельно слоистости. Очень тонкие от 0,05 до 0,01 мм прерывистые прослои органического вещества также создают своеобразную микротекстуру (см. приложение, табл. V, 2).

В алясовских глинах встречаются лепешки аутигенного сидерита, образующие по слоистости подобие цепочек. Часть лепешек окислена (см. приложение, табл. V, 3). Наблюдаются также мелкие стяжения сидерита, размер которых последовательно возрастает от глинистых участков к алевритистым. Максимальных размеров они достигают в кальцитовых прослоях. Средняя мощность отложений этой свиты составляет 40—60 м, а на более погруженных структурах достигает 100 м.

Породообразующими минералами алясовских глин, по-прежнему, являются гидрослюда и каолинит в варьирующих, но примерно равных количествах. В небольших количествах присутствуют монтмориллонит и смешаннослойные образования типа гидрослюда — монтмориллонит. Содержание монтмориллонита уменьшается вверх по разрезу. В этом же направлении увеличивается содержание смешаннослойных минералов, так что количество разбухающих минералов во всей толще остается постоянным.

Представление о микротекстурных особенностях пород абалакской, тутлеймской и алясовской свит получено при изучении шлифов по характеру погасания частиц глинистых минералов. Детальное исследование микротекстурных особенностей характерных образцов проведено с помощью специальной рентгеновской съемки, которая дает возможность определить пространственное расположение частиц минералов (монокристаллов). Для полуколичественной оценки текстуры глинистых минералов анализируется обычно ориентация двух кристаллографических направлений: «00L» и «OKO» — «0Г0», т. е. распределение интенсивности по кольцу. В общем случае для получения полной картины пространственной ориентации монокристаллов следует получить серию рентгенограмм при поворотах образца по отношению к направлению рентгеновского луча на 90°. Если направление оси ориентации известно, то при аксиальном типе структуры часто можно ограничиться двумя снимками, первый из которых получают с образца, установленного так, что ось ориентации перпендикулярна направлению рентгеновского луча, а второй —

с образца, ось ориентации которого параллельна рентгеновскому лучу.

Для съемки из образца вырезают два шлифа толщиной 0,5—1,0 мм во взаимноперпендикулярных направлениях. Способ съемки и методика расшифровки полученных данных даны в работе Ц. М. Райтбурд, А. М. Царевой и В. В. Пономарева (1968). В табл. 9 приведены результаты изучения микротекстуры наших образцов.

Таблица 9

Полуколичественная оценка микротекстуры глинистых пород, полученная рентгеновским методом

Место взятия образца	Микротекстурные показатели		Микротекстура
	наплост. с α	⊥ наплост. с α	
Алясовская скв. 20, обр. 13, г.л. 1228—1230 м, низ, алясовская свита	г-33 18	1 90	Аксиальная, почти идеальная
	к-2 18	1 90	
Сысokonсыньинская скв. 273, обр. 1 г.л. 1534—1535 м, верх, тутлейская свита	г-10 10	1 90	Аксиальная. У каолинита больше угол разброса
	к-10 15	1 90	
Верхнекондинская скв. 7, обр. 4, г.л. 1820—1826 м, середина, тутлейская свита	г-10 12	— —	Аксиальная. У каолинита упорядоченность значительно ниже, чем у гидрослюда
	г-3.5 17	— —	
Сысokonсыньинская скв. 273, обр. 8 г.л. 1574—1578 м, низ, абалакская свита	г-10 15	1 90	Аксиальная
	к-5 15	1 90	

$C = \frac{I_{\max}}{I_{\min}}$ — показатель упорядоченности, равный отношению максимальной интенсивности на кольце к минимальной. Интенсивность оценивалась визуально по десятибалльной системе;

α — угол разброса нормалей = $\frac{0,75}{2}$;

г — гидрослюда;

к — каолинит.

В полном соответствии с минеральным составом глин находится и величина их обменной емкости, которая, как известно (Клубова, 1964, 1965, 1966₄, 1967₁, 1968_{2, 3}), является косвенным показателем способности глинистых минералов влиять на процессы, протекающие в породах. С величиной обменной емкости причинно связаны пластичность, набухаемость, пористость, проницаемость и другие свойства глин. Что величина обменной емкости влияет на набухаемость глин, известно и, кажется, не вызывает возражений. Влияние

обменной емкости глин на их пластичность и проницаемость пород, содержащих минералы с большой емкостью поглощения, установлено нами при минералогическом и экспериментальном изучении влияния глинистых минералов на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород (Клубова, 1965₁, 1966₂, 1967₂, 1968₁). Связь же этого параметра с пористостью пород обнаружена нами впервые, поэтому остановимся на этом более подробно.

Как известно, пористостью породы называется суммарный объем всех пустот (пор), которые заключены между минеральными компонентами породы. Пористость зависит от формы и размера минералов, слагающих породу, степени однородности частиц и характера их укладки.

Как форма, так и размеры пор могут быть самыми различными в зависимости от типа пород. Для глинистых пород характерны поры щелевидной формы и, как правило, субкапиллярных размеров (Кобранова, 1958). Эта форма пор обусловлена особенностями строения глинистых минералов, благодаря которым у них наиболее развиты базальные поверхности, а боковые — практически не играют роли. Величины отдельных пор глинистых пород и структура порового пространства в целом зависят, таким образом, от минерального состава глин, тесно связанного с особенностями кристаллической структуры слагающих их глинистых минералов, и взаимной ориентации глинистых чешуек, т. е. микротекстуры. В связи с этим пористость глинистых пород и величина их обменной емкости изменяются синхронно, определяя поведение соответствующих типов глин под действием давления.

Работами В. Д. Ломтадзе (1951, 1953, 1955), Г. В. Чилингара и Л. Найта (1960) и автора (Клубова, 1965_{1, 2}) показано, что способность монтмориллонитовых глин прочно удерживать заключенную в них влагу даже при очень высоких давлениях (в опытах автора до 10 000 кгс/см²) препятствует резкому снижению их пористости, тогда как в каолинитовых глинах, отдающих почти всю заключенную в них влагу, пористость как полная, так и открытая, резко снижается. Аналогичные данные получены и А. А. Ханиным (1968) при изучении мезозойских глинистых пород-покрышек Западного Предкавказья. Из приведенных соображений, а также представлений о структурированном состоянии воды следует, что на больших глубинах покрышки из каолинитовых глин будут при прочих равных условиях так же хорошо обеспечивать сохранность нефтяных и газовых залежей, как и покрышки из монтмориллонитовых глин. Этот вывод подтвержден результатами испытаний способности мономинеральных глин каолинитового и монтмориллонитового состава (просьяновский каолинит и огланлинский бентонит) к трещинообразованию, проведенных методом вдавливания штампа.

Для иллюстрации сказанного на рис. 54 и 55 приведены графики, отражающие связь обменной емкости изученных глин с их открытой пористостью и набухаемостью. Анализ этих графиков показывает, что открытая пористость и набухаемость глинистых пород-покрышек

Деминская, скв.33

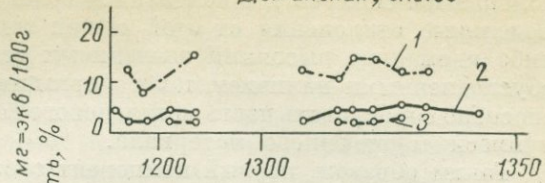


Рис. 54. Соотношение набухаемости и емкости поглощения пород.

1 — емкость поглощения; 2 — набухаемость в дистиллированной воде; 3 — набухаемость в минерализованной воде.

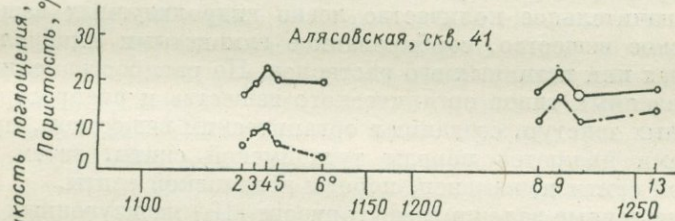
Деминская, скв.17



Сыскансыньинская, скв.273



Алясовская, скв.41



Березово, скв.11

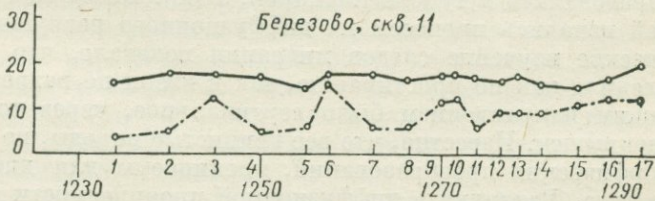


Рис. 55. Соотношение между пористостью и емкостью поглощения пород.

1 — емкость поглощения; 2 — пористость.

изменяются синхронно с изменением величины их обменной емкости. Отдельные отклонения от этой общей закономерности вызываются либо аномально высокими значениями величин обменной емкости, обусловленными наличием такого органического вещества, которое способно сорбировать часть метиленового голубого, либо увеличением примеси терригенного материала.

Таким образом, первый компонент сложной природной системы, которая предохраняет газовые залежи от разрушения, — минеральный состав глинистых пород — для абалакской, тутлеймской и алясовской свит на всей изученной территории одинаков. При прочих равных условиях (содержание органического вещества, текстурные особенности и примесь терригенного материала) они должны были бы обладать и одинаковыми газоупорными свойствами. В действительности породы абалакской свиты, содержащие большое количество терригенных минералов и обладающие петельчатыми текстурами, являются более слабыми газоупорами, чем породы тутлеймской свиты. Лучшие газоупорные свойства тутлеймских глин обусловлены очень характерными параллельно и неправильно слоистыми текстурами, созданными ориентированным расположением органического вещества, преобразование которого привело к упрочнению глинистых пород тутлеймской свиты и формированию их высоких газоупорных свойств. Не ухудшает их качеств как покрывок и незначительная примесь терригенных минералов преимущественно крупнопелитового размера.

Второй компонент, участвующий в качестве обязательной составляющей в строении пород-покрывок, — органическое вещество — существенно влияет на улучшение их экранирующих свойств. При этом максимальную роль в усилении их газоупорных свойств пород-покрывок играет органическое вещество, содержащее в своем составе значительное количество легко гидролизуемых веществ, и органическое вещество, сорбированное глинистыми минералами из коллоидных или истинных его растворов. По распространению в породах указанных типов органического вещества и распространению характерных текстур, созданных органическим веществом, лучшими газоупорами являются породы тутлеймской свиты, затем породы алясовской свиты и, наконец, породы абалакской свиты.

Промышленные залежи газа (горизонт «П») на изученных площадях образовались в туроне (Макаров, 1968). Вслед за образованием залежей начались процессы их диффузионного разрушения. Петрографическое изучение следов миграции показало, что рассеивание происходило как по простирацию, так и вверх по разрезу, но доминирующим направлением было вертикальное, через толщу глинистых покрывок. Известно, что все глинистые породы, не испытавшие метаморфических преобразований, проницаемы для диффузионного потока газа. Различия в диффузионной проницаемости обусловлены минеральным составом глин, количеством и качеством органического вещества, содержанием и размером терригенного материала и текстурными особенностями пород.

По сумме этих признаков породы-покрышки газовых месторождений южной части изучаемой территории (Игримско-Сысконсыньинское, Верхнекондинское) являются лучшими газопорами, чем покрышки газовых месторождений северной части (Березовское, Демьянское, Алясовское). Эти различия в экранирующих свойствах являются главной причиной высокой степени газонасыщенности всего разреза нижнемеловых отложений Алясовского вала.

Породы-покрышки нефтяных месторождений района Среднего Приобья

Быстринское месторождение. Быстринское нефтяное месторождение приурочено к одноименной структуре Сургутского свода, связанного со Среднеобской антеклизой. Месторождение многопластовое. Залежи относятся к типу пластовых сводовых.

В неокомских отложениях, пройденных скв. 121-р, по местной стратиграфической схеме выделены куломзинская, сургутская и кошайская свиты. Сургутская свита, в свою очередь, состоит из двух толщ: нижней — усть-балыкской сероцветной толщи и верхней — вартовской сероцветной толщи. В усть-балыкской толще опробован интервал 2097—2101 м (пласт В-I), при этом получена нефть с водой. В вартовской толще перфорирован пласт А-VIII в интервале 1952—1957 м и получена вода с нефтью. С глубины 1961 м (подошва А-VIII) поднят керн, пропитанный нефтью.

Пласт В-I мощностью около 7 м представлен мелкозернистыми полимиктовыми песчаниками с открытой пористостью 20,30%. Подстилает пласт В-I 10-метровая пачка в разной степени алевритистых глин, являющихся одновременно покрышкой пласта В-II. Алевритовый материал распределен в глинах неодинаково.

Гидрослюдистые глины, залегающие над пластом В-II, содержат тонкие слои среднезернистого алевролита плохо сортированного, полностью лишенного глинистого материала, но содержащего тончайшие листочки хлорита. В глинистых слоях алевритовая примесь значительно более мелкозернистая (0,01—0,02 мм) (рис. 56).

Выше по разрезу распределение алевритового материала в глинах создает своеобразные текстуры, обусловленные чередованием слоев глины, содержащей частицы алевритовой размерности, и слоев глины, лишенной примеси. Стяжения глинистого вещества без алевритовой примеси несколько более темного цвета образуют линзы, расположенные параллельно слоистости. Содержание алевритовых частиц в глинах уменьшается снизу вверх по разрезу и колеблется от 25,38 до 12,7% (рис. 56). Для этих пород характерно присутствие значительного количества тончайших чешуек хлорита, что придает глинам зеленоватый оттенок.

Покрывает пласт В-I 32-метровая пачка трохамминовых глин, содержащих, как и подстилающие глины, значительную примесь (13—16%) разномелких алевритовых частиц (рис. 56). Для этих глин характерны наряду со слоистыми также массивные текстуры,

Быстринская, скв 121

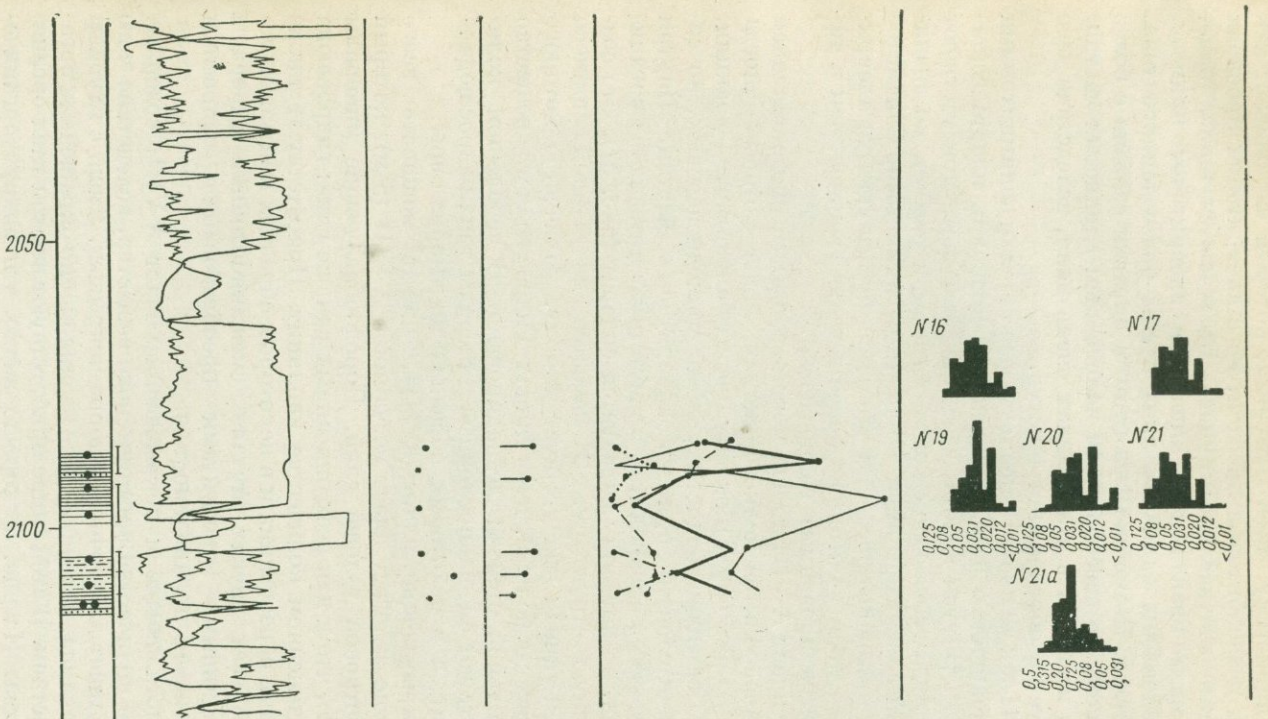
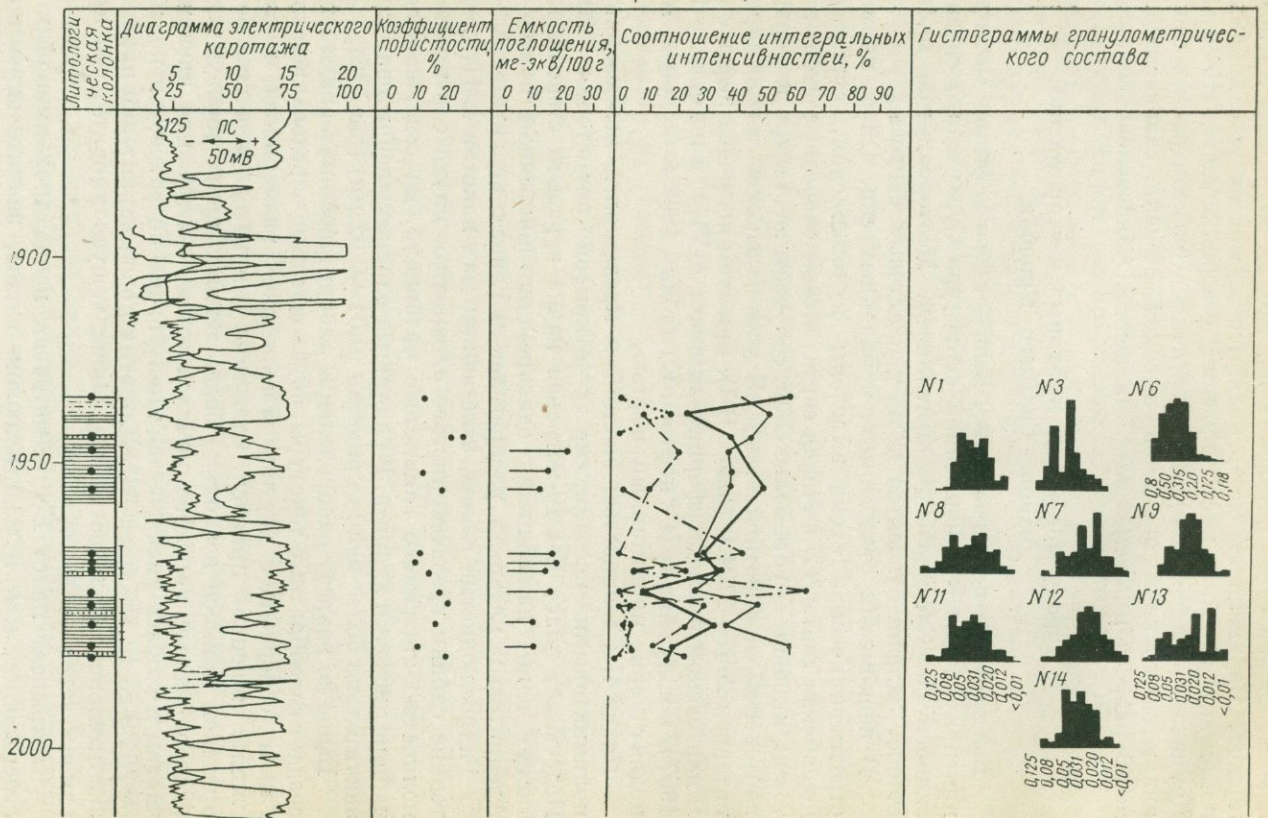


Рис. 56. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристики пород-покрышек. Быстринская площадь.

образующие всю гамму переходов от глины алевритистой к алевролиту сильно глинистому. Много хлорита, который окрашивает как глинистые, так и алевритовые прослои, но в алевритовых прослоях листочки хлорита значительно крупнее. Встречаются также тонкотомученные глины практически лишенные алевритовой примеси. Текстуры обусловлены наличием линз глины более темного тона, но того же состава. Возможно, эта густота окраски связана с более плотной укладкой, со своеобразным наложением глинистых частиц. Органического вещества в этих глинах очень мало, вследствие чего оно не участвует в образовании текстур.

Пласт А-VIII также представлен мелкозернистыми полимиктовыми песчаниками мощностью 9 м. Эффективная мощность пласта составляет около 5 м. Внутри пласта, в верхней его части присутствуют породы, представляющие собой контакт глины в разной, но значительной степени алевритистой, и алевролита глинистого. Глинистое вещество в алевритовом прослое, а также вокруг скопления алевритовых частиц в глине значительно более деградированное, чем в чистой глине (деградированные гидрослюды).

Подстиляет пласт А-VIII толща мощностью 27 м, представленная чередованием алевролитов мелкозернистых, зерна которых иногда приближаются по размеру к нижнему пределу алевритовой фракции, глинистых и глин гидрослюдистых, очень тонкодисперсных, но содержащих значительную примесь алевритовых частиц. Внутри глинистых прослоев в алевролитах присутствует нитевидное органическое вещество, по которому образуется сидерит (рис. 57). Это создает своеобразную структуру. В качестве постоянной примеси в алевролитах и глинах присутствует хлорит, количество которого в алевролитах всегда больше, чем в глинах. Гидрослюдистое вещество глин в значительной степени деградировано. В небольшом количестве присутствуют смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит, а в некоторых образцах монтмориллонит.

Глины, покрывающие пласт А-VIII, имеют мощность всего около 6 м. Выше залегает пласт песчаников А-VIII (5 м), который перекрыт 11-метровой толщей глин. Породообразующие минералы этих глин те же, что и для всех описанных раньше глин: гидрослюда и в резко подчиненном количестве каолинит. Присутствуют также смешаннослойные образования и в некоторых образцах монтмориллонит. Как и во всех других случаях, смешаннослойные минералы являются стадийными продуктами преобразования гидрослюды в участках с низкой проницаемостью.

Глины, подстилающие и покрывающие пласт А-VIII, содержат незначительное количество органического вещества, вследствие чего оно почти не влияет на прочность пород-покрышек. Лишь с глубины 1974 м поднята глина, интенсивно, но неравномерно окрашенная органическим веществом. В этой глине присутствуют все три типа органического вещества. На рис. 58 хорошо видно, что вокруг органического вещества глинистые участки окрашены интенсивней за счет выделившихся из органического вещества подвижных компонентов.

В табл. 10 приведены данные о пористости, содержании алевритовых частиц и форме их распределения в глинах, подстилающих и покрывающих продуктивные горизонты. Хорошо видно влияние характера распределения алевритовых частиц на экранирующие свойства глин, о чем говорилось в начале главы.

Таким образом, глинистые породы, экранирующие нефтяные залежи горизонтов Б-I и А-VIII, по минеральному составу, содержанию органического вещества, примеси терригенных минералов и

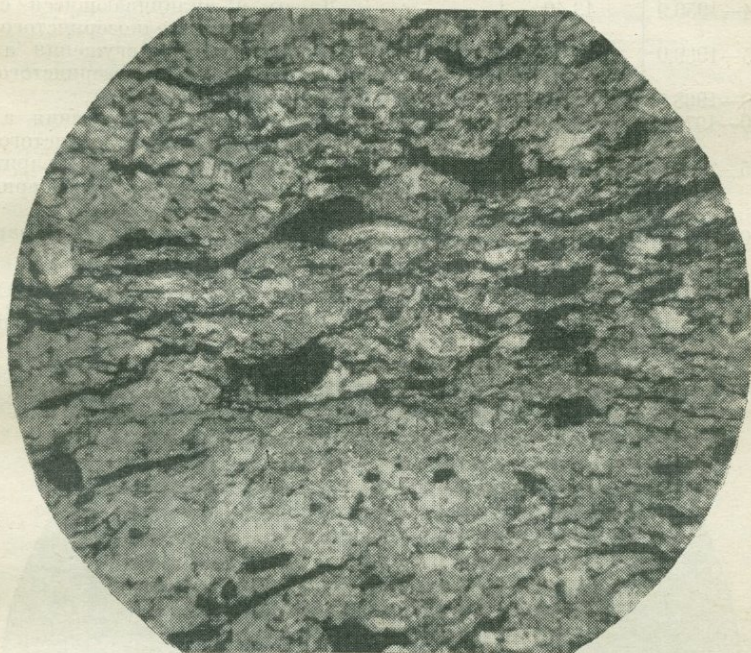


Рис. 57. Сидерит по органическому веществу. Быстринская площадь, ув. 150, ник. ||.

структурно-текстурным особенностям являются покрывками более низкого качества, чем те, которые развиты на северо-западе низменности. Особенно следует подчеркнуть отсутствие текстур, созданных органическим веществом, которые значительно лучше изолируют залежи, чем породы с текстурами, созданными терригенными минералами.

Правдинское месторождение. Месторождение приурочено к Пойкинской асимметричной структуре субмеридионального простирания, являющейся частью крупного куполовидного поднятия — Салымского купола (Маркевич, 1966), расположенного в низовьях р. Большой Салым, в 120 км к востоку-юго-востоку от Ханты-Мансийска.

Связь пористости глинистых пород-покрышек
со структурно-текстурными особенностями терригенных минералов

Глубина, м	Пористость, %	Содержание алевроитовой примеси, %	Текстура
1939,0—1942,0	12,88	28,17	Чередование слоев глины алевритистой и алевролита глинистого
1947,4—1950,9	13,40	—	Линзы и вклинивающиеся слойки алевролита мелкозернистого
1965,5—1969,0	10,04	22,69	Разных размеров сгущения алевролита средне-мелкозернистого
1965,0—1968,5	8,30	14,38	Беспорядочная
1969,0—1970,7	14,13	23,77	Разных размеров сгущения алевролита средне-мелкозернистого
2090,5—2092,5	12,03	13,15	Чередование глины алевритистой и алевролита мелкозернистого сильно глинистого
2105,0—2108,0	12,38	12,07	Линзы мелкозернистого алевролита в глине
2108,5—2111,8	12,98	11,19	Беспорядочная
2111,8—2115,3	15,33	25,38	Тонкое чередование слойков глины и мелкозернистого алевролита

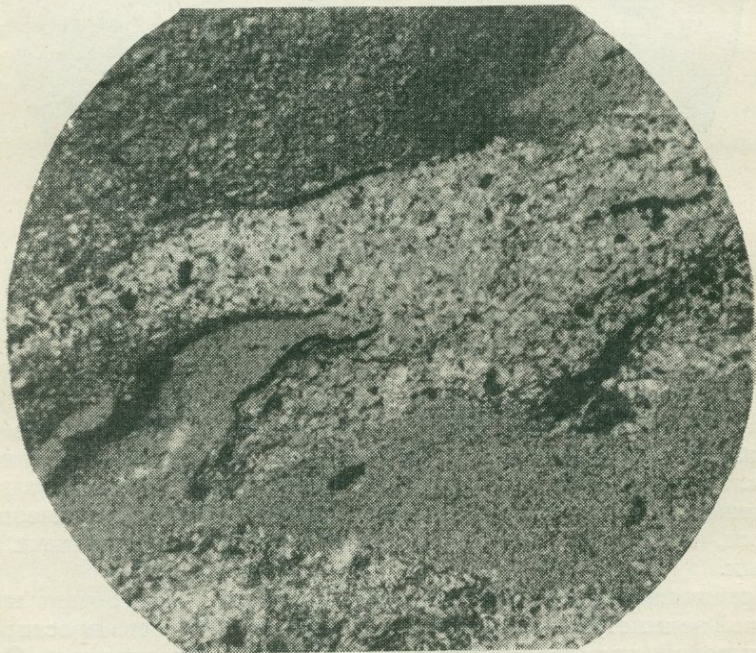


Рис. 58. Текстурные особенности пород и органическое вещество второго типа. Быстринская площадь, ув. 18,5, ник. ||.

Скв. 15-р, керновый материал которой мы изучали, расположена в северной котловине Пойкинской структуры. Месторождение многопластовое.

При испытании интервалов 2302—2314 м (пласт Б-VI), 2274—2286 м (пласт Б-IV) и 2124,5—2136,0 м (пласт А-X) в первых двух получены промышленные притоки нефти, а в последнем — нефть с водой.

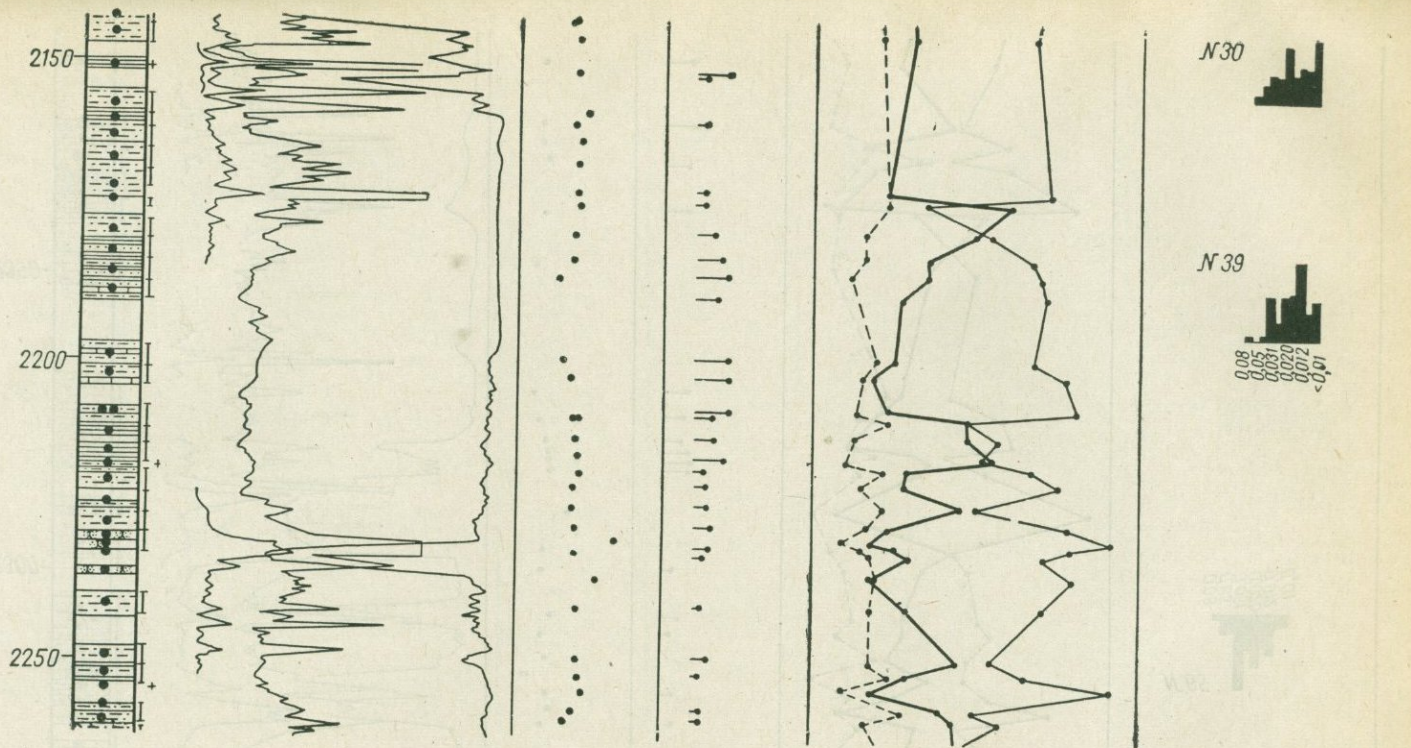
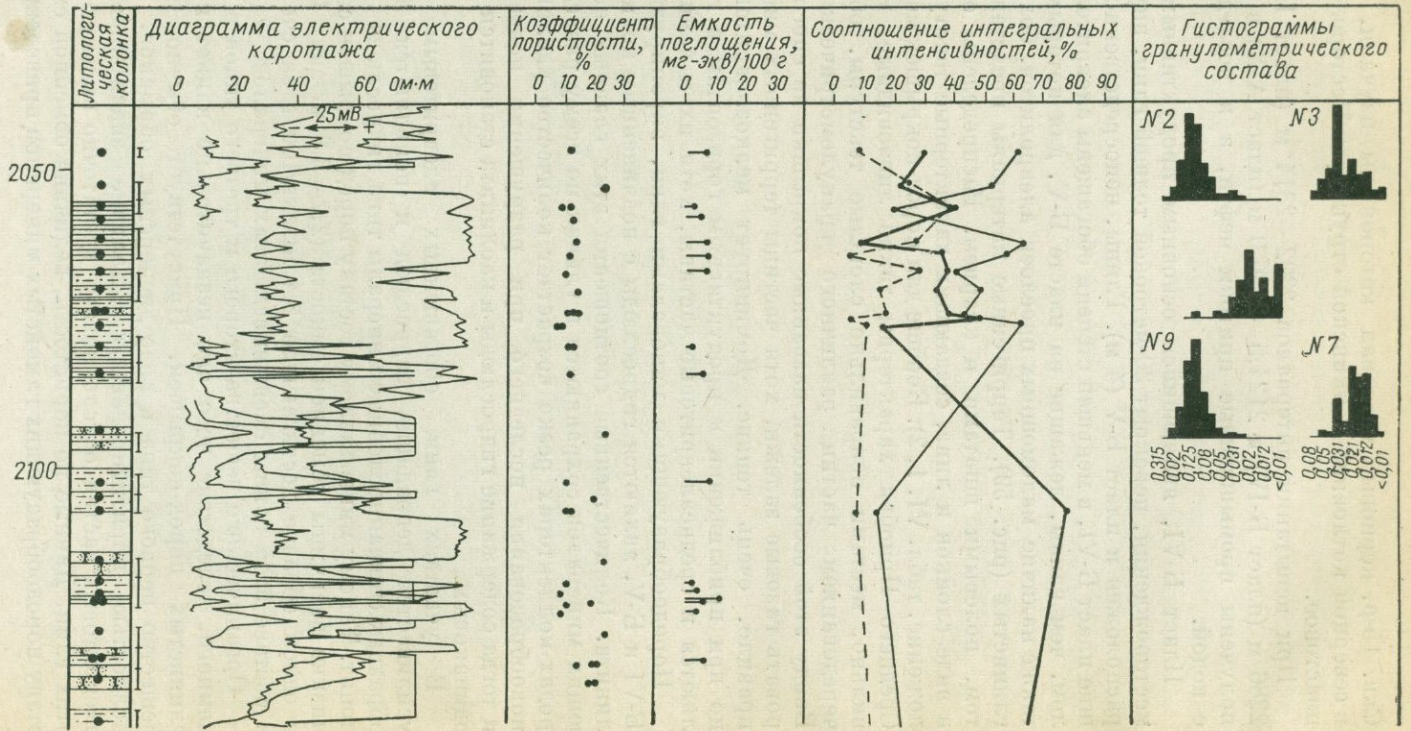
Пласт Б-VI, являющийся основным продуктивным горизонтом месторождения, перекрыт 20-метровой толщей глин, внутри которой расположен и пласт Б-V (4 м). Глины, непосредственно экранирующие пласт Б-VI, в меньшей степени обогащены алевритовым материалом, чем глины, лежащие на пласте Б-V, для которых характерно также наличие маломощных прослоев алевролитов, более или менее глинистых (рис. 59). Терригенные материалы представлены хлоритом, полевыми шпатами и кварцем. Распределены они в породе в виде слоев и линз, создающих характерные текстуры (см. приложение, табл. VI, 1, 2). Вообще для пород-покрышек месторождений Среднего Приобья характерны такие линзовидные, местами правильно, местами неправильно слоистые текстуры, обусловленные чередованием частиц различного гранулометрического состава. Ввиду этой особенности названные покрытия не способны экранировать газовые залежи, хотя частицы терригенных минералов, как правило, очень тонкие. Доминирует мелкоалевритовый размер, но при приближении к продуктивным горизонтам в глинах появляются и среднеалевритовые частицы, хотя их и немного.

Породообразующими минералами глин, экранирующих пласты Б-VI и Б-V, являются гидрослюды с подчиненным количеством каолинита. Количественные соотношения этих главных породообразующих минералов сохраняются в глинах по всему разрезу. Но в породах-коллекторах резко возрастает количество каолинита за счет новообразования последнего при разрушении полевых шпатов, и тогда содержание гидрослюды и каолинита становится практически одинаковым.

В участках глин, обогащенных алевритовым материалом, усиливается деградация гидрослюды и появляются в отдельных образцах смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит. Такому минеральному составу пород-покрышек соответствуют низкие величины обменной емкости (2,7—3,8 мг-экв/100 г), лишь в одном образце достигающие 5,4 мг-экв/100 г за счет появления в составе этой глины смешаннослойных минералов.

Органического вещества второго и третьего типов в этих глинах немного, вследствие чего оно незначительно влияет на прочность глинистых пород-покрышек. Присутствует обычно органическое вещество первого типа в виде дисперсных обрывков, практически полностью пиритизированных. Наличие значительной примеси алевритовых частиц обуславливает достаточно высокую пористость этих глин. Данные по пористости, величине обменной емкости и составу породообразующих глинистых минералов приведены в табл. 10.

Пойкинская, скв. 51



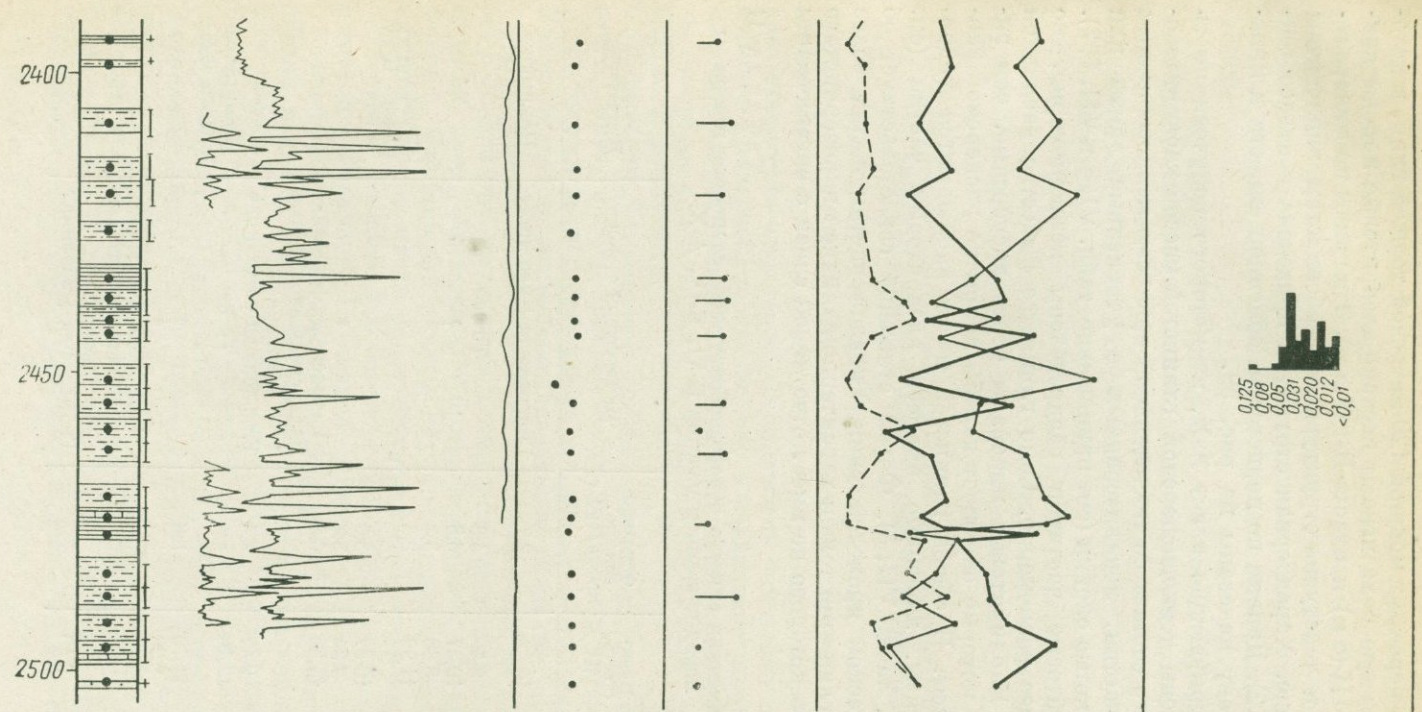
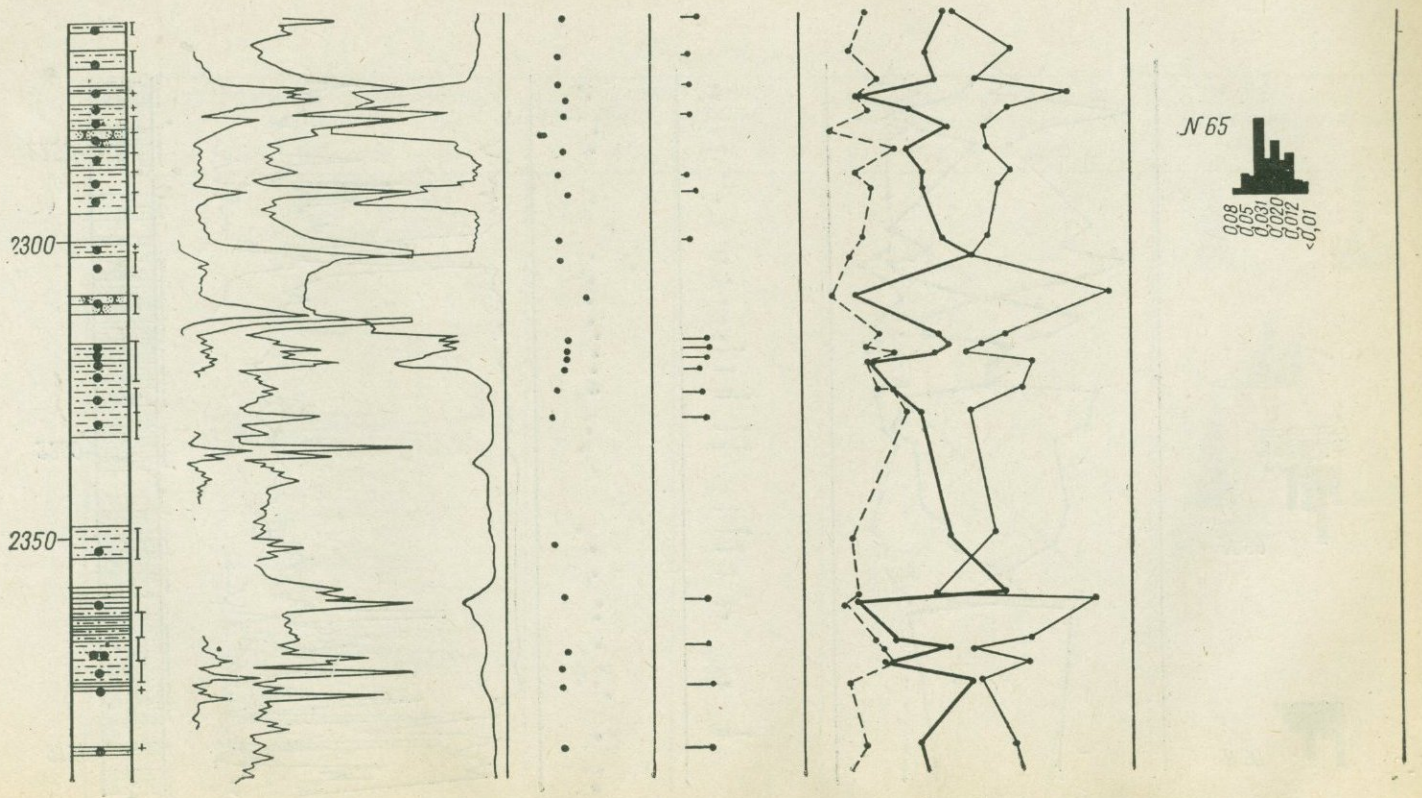


Рис. 59. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Пойкинской площади.

Пласт Б-IV перекрыт мощной 120-метровой толщей глин, в которой незначительную роль играют песчано-алевритовые породы пластов Б-II — Б-III (8 м) и пласта Б-I (4,5 м). Эти глины по минеральному составу и текстурно-структурным особенностям аналогичны описанным выше. Характерная структура приведена в атласе текстур (табл. VI,2). Данные по пористости, обменной емкости и минеральному составу показаны на рис. 59.

Глины, покрывающие пласт А-Х, из которого получена нефть с водой, сложены тонкодисперсной глинистой массой каолинитово-гидрослюдистого состава со значительной примесью мелкозернистых алевритовых частиц, локализованных в удлиненные линзы или тонкие прерывистые слойки (см. приложение, табл. VI, 3 и VII, 1, 2). Иногда алевритовые частички распределены незакономерно, но более или менее равномерно. Само глинистое вещество различной дисперсности. Каолинитовые минералы более дисперсные, чем гидрослюдистые, которые образуют как бы покрытие дисперсной каолинитовой массы. В общей глинистой массе наблюдаются гидрослюдистые линзы, лишенные примеси алевритовых частиц (см. атлас текстур, табл. VII, 3). Форма стяжений свидетельствует об их диагенетическом происхождении. Укладка частиц в них более плотная. Для глин этой толщи характерно наличие микрозернистого сидерита, часть которого не имеет отчетливой связи с органическим

Таблица 11

Пористость, обменная емкость и породообразующие глинистые минералы пород-покрышек пластов Б-VI, Б-IV, А-Х

Глубина, м	Пористость, %	Обменная емкость, мг-экв/100 г	Минеральный состав	Примечания
2118,1—2121,2	10,22	2,7	Гидрослюда + каолинит	Покрышка пласта А-Х
2118,1—2121,2	8,5	4,8	То же	Покрышка пласта Б-IV
2121,2—2123,2	10,27	6,8	»	
2123,1	8,88	3,5	»	
2251,2—2254,7	11,89	2,3	»	
2258,3	10,57	3,0	»	
2258,3—2261,0	7,81	3,7	Гидрослюда + каолинит + смешаннослойные минералы	Покрышка пласта Б-VI
2261,8—2265,3	11,30	6,0		
2268,0—2271,3	9,47	2,4	Гидрослюда + каолинит	
	2277,4	—	То же	
2278,3—2281,0	11,79	3,8	»	
2288,0—2291,5	9,00	2,7	»	
2291,0—2295,0	12,43	5,4	Гидрослюда + каолинит + смешаннослойные минералы	
			Гидрослюда + каолинит	
2301,2	9,48	2,7	Гидрослюда + каолинит	

веществом. Все каверны в таком сидерите выполнены каолинитом. Такие стяжения пелитоморфного сидерита, не связанного с органическим веществом, образовались, по-видимому, при каолинизации основных плагиоклазов. Некоторые выделения сидерита имеют явную связь с органическим веществом первого типа, причем в некоторых образцах (гл. 2104,3 м) сохранена даже форма растительного остатка.

В глинах, покрывающих пласт А-Х (табл. 11), довольно много дисперсного или нитевидного органического вещества первого типа, которое, стимулируя процессы минералообразования, к сожалению, не влияет на формирование экранирующих свойств этих пород.

В заключение следует сказать, что глинистые породы, экранирующие пласты Б-VI, Б-IV и А-Х Правдинского месторождения, по всем показателям являются покрывками невысокого качества, не способными экранировать газовые залежи.

Породы-покрышки месторождений терригенного девона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции

В терригенный комплекс девона включены отложения, ограниченные снизу кровлей кристаллического фундамента или бавлинской свиты, а сверху — подошвой пачки известняков, залегающей в кровле кыновского горизонта. Терригенный комплекс широко развит в Волго-Уральской провинции, но в различных районах имеет разные стратиграфический объем и мощность, которые уменьшаются на выступах фундамента и возрастают на склонах выступов и во впадинах фундамента.

Терригенный комплекс девона объединяет отложения эйфельского, живетского и нижней части франского ярусов.

В тектоническом отношении изучаемый район является частью Урало-Волжской антеклизы девонского возраста, представляющей совокупность сводовых поднятий и разделяющих их впадин и прогибов. Основными составными элементами антеклизы являются: Татарский свод, разделенный прифлексурными прогибами на пять вершин, Башкирский свод и крупное сводовое поднятие, объединяющее выделявшиеся ранее Жигулевско-Пугачевский и Оренбургский своды. Татарский и Башкирский своды соединяются обширной Бирской седловиной (Бороздина, Клещев, Клубов, 1963).

Минералого-петрографические и физико-химические свойства глинистых пород-покрышек изучались по образцам керна из скважин, пробуренных на Ульяновской (скв. 403), Уратьминской (скв. 271), Поповской (скв. 29), Хомутовской (скв. 8, 24, 31), Арланской (скв. 1, 3, 6, 7), Мухановской (скв. 52, 418), Алакаевской (скв. 9), Баженовской (скв. 1, 2, 3), Колтубанской (скв. 1, 2, 4), Алтуховской (скв. 12), Малышевской (скв. 31, 33), Заплавненской (скв. 50), Усманской (скв. 1), Горбатовской (скв. 52), Иргизской (скв. 2), Украинской (скв. 1), Кулеповской (скв. 125), Лебяженской (скв. 170), Рассветской (скв. 60), Алябьевской (скв. 4, 5), Пономаревской

(скв. 186, 195), Ефремово-Зыковской (скв. 14, 15), Степновской (скв. 122), Грязнушенской (скв. 3, 15), Приволжской (скв. 1, 2, 9, 10, 11), Квасниковской (скв. 5, 6, 9, 12, 15) и Александровской (скв. 28) площадях Волго-Уральской нефтегазоносной области.

Нефтегазоносный комплекс терригенного девона включает следующие продуктивные пласты: Д-V и Д-V (эйфельский ярус), Д-IV, Д-III и Д-II (живетский ярус), Д-I, Д-K и Д-0 (франский ярус). Индексация разновозрастных пластов не совпадает на всей территории Волго-Уральской области.

Пласт Д-V. Приурочен к базальной пачке такатинской свиты и имеет ограниченное распространение (восток и северо-восток Куйбышевской области, северо-запад Оренбургской области, Предуральский прогиб и некоторые районы Татарии).

Покрывают пласт Д-V глины алевролитистые, содержащие слойки и линзы алевролита мелкозернистого, или глинистые известняки бийского и кальцеолового горизонтов. Глинистое вещество глины тонкоочешуйчатое, однородное. Неравномерно окрашено органическим веществом. В глинах много хлорита, расположенного как между алевролитовыми частичками, так и в глинистой массе. Во всей породе разбросаны тончайшие иголки ($0,02 \times 0,16$ мм) гидромусковита.

Пласт Д-V'. Расположен в основании бийского горизонта и имеет ограниченное распространение (северо- и юго-восток Куйбышевской области и прилегающие районы Оренбургской области). В распоряжении автора не было скважин, вскрывших этот пласт и покрывающие его породы.

Залежи эйфельского яруса на территории Саратовского Поволжья не имеют местных индексов и поэтому описываются по горизонтам, к которым они приурочены.

Морсовский горизонт. Скв. 5 Квасниковской площади вскрыта газовая залежь в интервале 2895—2906 м. Экранируют эту залежь глины гидрослюдисто-каолинитового состава без примеси терригенных минералов. Глины содержат стяжения кальцита и ромбоэдры доломита, разбросанные в глинистой массе незакономерно. Вверх по разрезу количество кальцита уменьшается, а ромбоэдры доломита становятся мельче. Наблюдаются выделения фосфата, упрочивающего глины. Пористость глин очень низкая (1,65—1,81%), что вполне соответствует их минеральному составу, структурно-текстурным особенностям и отсутствию терригенной примеси. Величина обменной емкости всей породы в целом 6,4 мг-экв/100 г. Значительно улучшают экранирующие свойства этих пород органическое вещество второго и третьего типов. Прослой глинистого вещества густо окрашены сорбированным органическим веществом, в связи с чем мигрирующий газ встречает на своем пути сопротивление несравненно большее, чем если бы экраном служила аналогичная порода, лишенная сорбированного органического вещества. Органическое вещество второго типа располагается по слоистости, что также создает микроучастки повышенной прочности. Микротекстура глинистых компо-

нентов аксиальная, близкая к идеальной, причем у гидрослюда упорядоченность в расположении частиц выше, чем у каолинита, хотя и у последнего она очень высокая. Такой высокой степени ориентированности породообразующих компонентов соответствуют низкие значения пористости. Много органического вещества первого типа, почти полностью пиритизированного.

Мосоловский горизонт. Скв. 10 Приволжской площади вскрыта газовая залежь в интервале 3014—3020 м. Керна пород, непосредственно перекрывающих этот пласт, нет. Предполагаемой покрывкой залежи служат глины с глубины 2978—2981 м. Это породы, состоящие примерно из равных количеств (47 и 53%) алевритовых и глинистых частиц. Терригенные компоненты породы представлены мелкопесчаными и крупноалевритовыми частицами (рис. 60). Частицы мелкопесчаной размерности образуют слойки и линзы, создающие своеобразную текстуру, а крупноалевритовые распределены в глинистой части более или менее равномерно. Породообразующими минералами этих глин являются каолинит, гидрослюда и смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит. Два последних компонента в подчиненном количестве. Микротекстура пород высокой степени упорядоченности, что в комплексе с минеральным составом пород способствовало резкому снижению их пористости (1,22%).

В Саратовском Поволжье к низам живецкого яруса (черноярский горизонт) приурочены залежи нефти и газа, не имеющие местного индекса.

Черноярский горизонт. На глубине 2710—2726 м скв. 12 Квасниковской площади вскрыла залежь нефти, а на глубине 2854—2865 м скв. 1 Приволжской площади вскрыла залежь газа. Образцов пород, экранирующих нефтяную залежь Черноярского горизонта, нет. Породы, экранирующие газовую залежь, представлены коричневато-серыми глинами, окраска которых обусловлена наличием большого количества разнообразного органического вещества, которое вместе с глинистыми компонентами и алевритовой примесью создает характерные текстуры (см. приложение, табл. VIII, 1). Породообразующими минералами глин являются гидрослюда, каолинит и смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит. Пористость пород очень низкая (0,79—0,49%), емкость поглощения значительная — 8,2 мг-экв/100 г, набухаемость глин (в % к первоначальному объему) составляет 0,7% в дистиллированной воде и 0,32% — в пластовой.

Пласт Д-IV приурочен к нижней части воробьевских слоев старооскольского горизонта. Развита в восточной части Куйбышевской области, в северо-западных районах Оренбургской области, на юго-востоке Татарии и юго-западе Башкирии (в последней индексируется как Д-IV'). К воробьевским слоям приурочен наиболее мощный нефтеносный и газоносный пласт Саратовского Поволжья, имеющий местный индекс Д₂-V. Экранируют залежь пласта Д-IV глины в разной степени алевритистые (от 5 до 25%) и карбонатные с прослоями глинистых алевролитов и известняков

Квасниковская, скв. 6

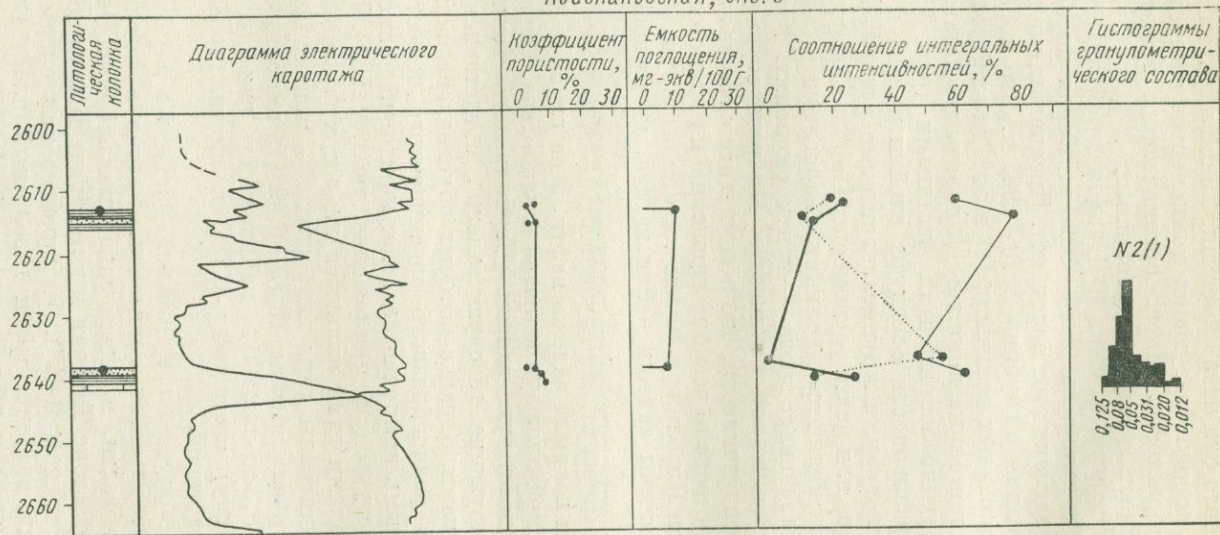


Рис. 60. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-порышек Квасниковской площади.

пелитоморфных, реже органогенно-детритусовых. Для всех пород, изолирующих залежь пласта Д-IV от вышележащих отложений, характерно высокое содержание глобулярного пирита, то в виде единичных глобул разбросанного в породе, то сгруппированного в колонии разнообразной формы. Пирит приурочен главным образом к органическому веществу первого типа, которого много в глинах. Содержание в глинах органического вещества второго типа зависит от примеси терригенных материалов — его тем больше, чем меньше примесь алевритовых частиц. Много микросферолитов (0,01—0,06 мм) анкерита. Размер алевритовых частиц изменяется вверх по разрезу от среднеалевритового до крупнопелитового. Располагаются алевритовые частички по слоистости, образуя тоненькие слойки и линзообразной формы вздутия, в связи с чем породы характеризуются неяснослойистой текстурой. Линзы глинистого вещества без алевритовой примеси более темные, чем основная масса. Глинистое вещество каолиново-гидрослюдистого состава с незначительной примесью смешаннослойных образований, присутствующих в сильно алевритистых глинах (20—25% алевритовых частиц).

Почти все скважины, пробуренные в Саратовском Поволжье, вскрыли пласт Д₂-V, коллекторские породы которого содержат нефть или газ. Продуктивные горизонты пласта Д₂-V находятся на глубинах от 2000 до 2815 м.

Породы, изолирующие пласт Д₂-V от вышележащих отложений, на Квасниковской и Александровской площадях представлены глинами, в разной степени алевритистыми, с прослоями сильно глинистых алевролитов и редкими прослоями пелитоморфных глинистых карбонатов.

Глины темно-серые различных оттенков содержат большое количество разнообразного органического вещества. Наиболее распространены дисперсное органическое вещество второго типа (главным образом споры и их обрывки) и органическое вещество, сорбированное глинистыми минералами. В небольшом количестве также присутствует органическое вещество первого типа. Глины содержат от 16 до 42% примеси терригенных минералов, главным образом кварца и полевых шпатов. В разных количествах, но в общем небольших, присутствует хлорит. Доминирующий размер терригенных минералов средне- и мелкоалевритовый, причем чем больше количество терригенной примеси, тем больше в ее составе частиц крупноалевритовой и даже иногда мелкопесчаной размерности (рис. 61—68). Алевритовый материал располагается в виде слойков и линз, а также незакономерно в глинистой массе. Как правило, глинистые участки таких пород густо окрашены органическим веществом, которое вместе с алевролитовыми скоплениями различной формы образует характерные текстуры этих пород. Некоторые участки глины, прилегающие к алевритовым линзам, усыпаны пелитоморфным сидеритом. Глинистое вещество тонкочешуйчатое. Ориентировка глинистых частиц неодинакова, хотя и близка к идеальной. Намечаются отдельные пучки неодинаково ориентированных частиц, создающих характерную микротекстуру.

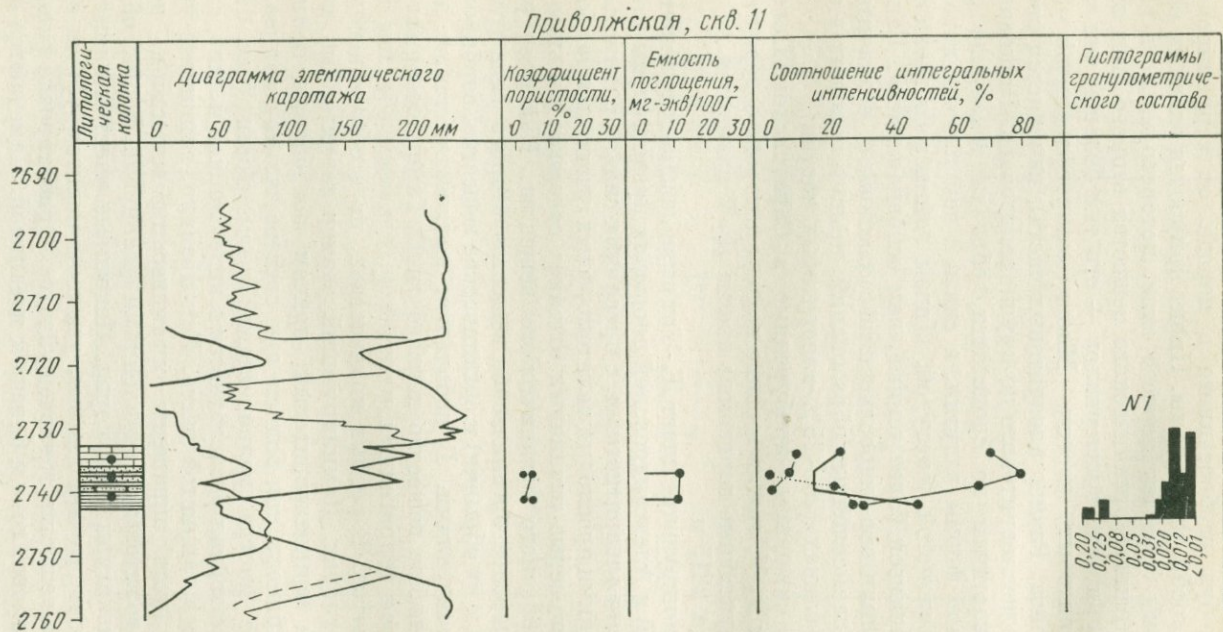


Рис. 61. Лито-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Приволжской площади.

Приволжская, св. 2

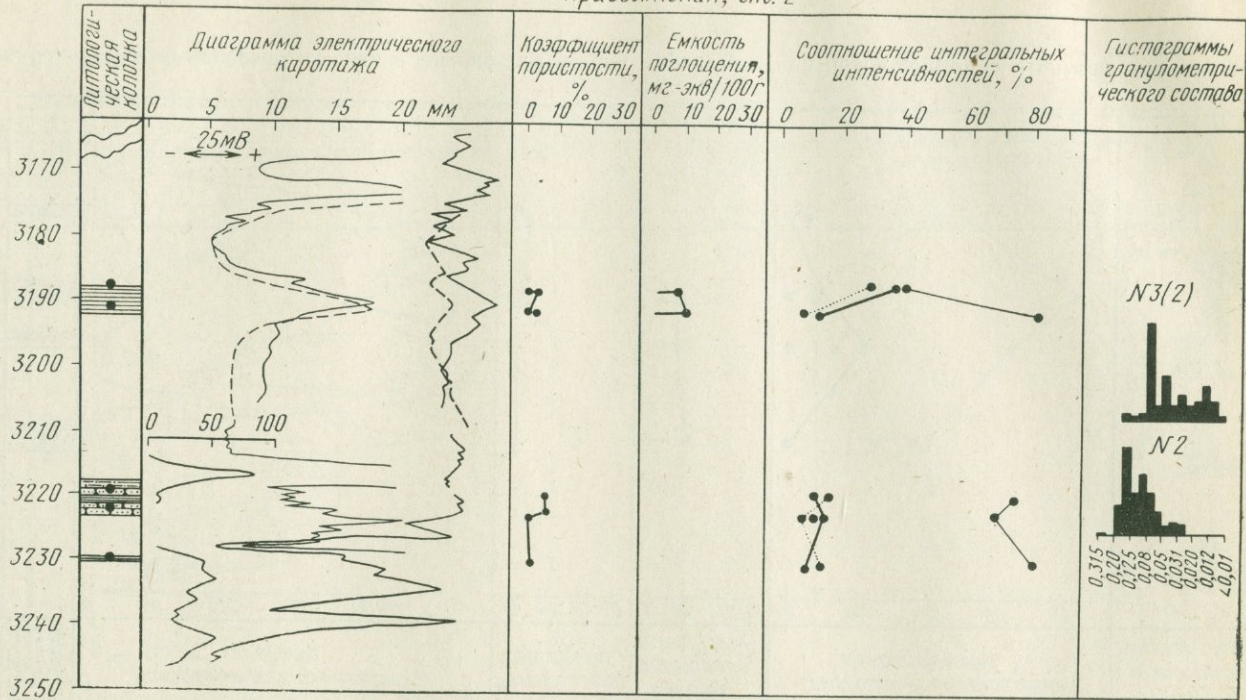


Рис. 62. Лито-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покровов Приволжской площади.

Квасниковская, скв.15

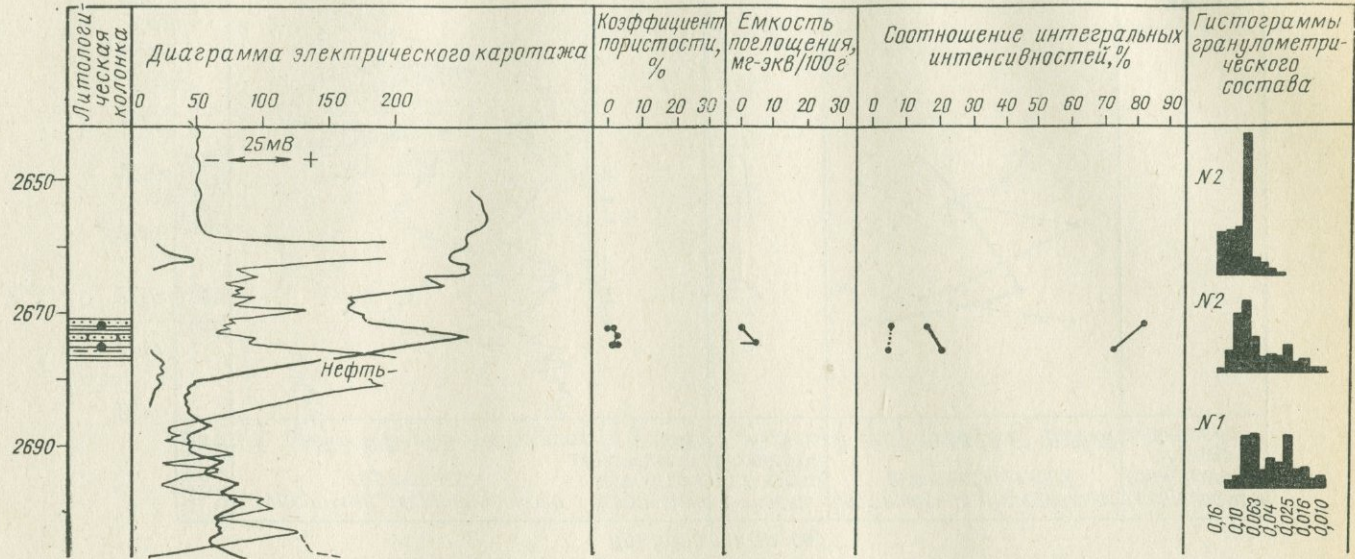


Рис. 64. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Квасниковской площади.

Приволжская, скв. 1

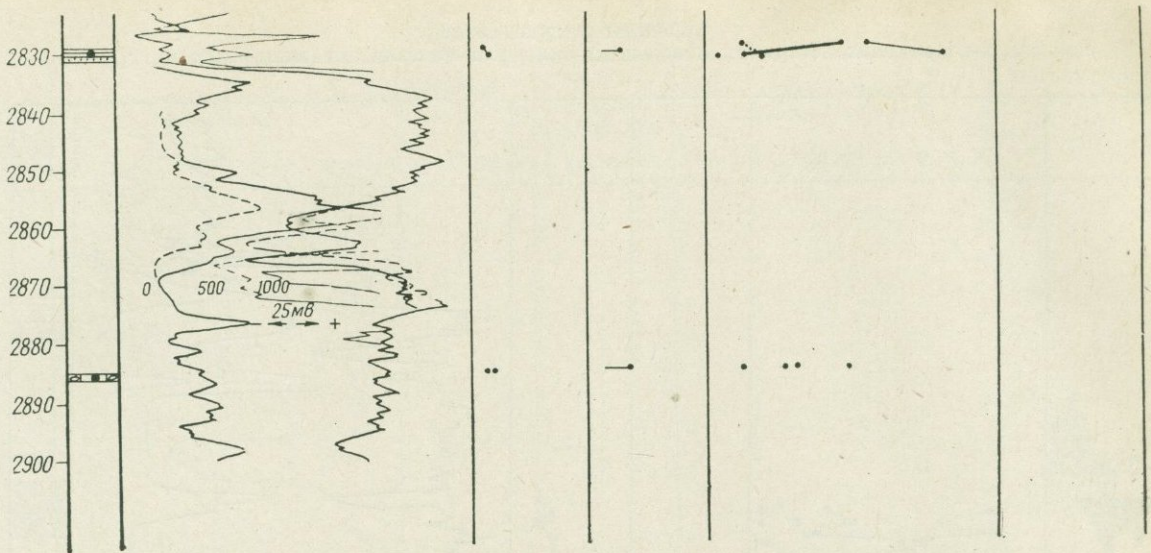
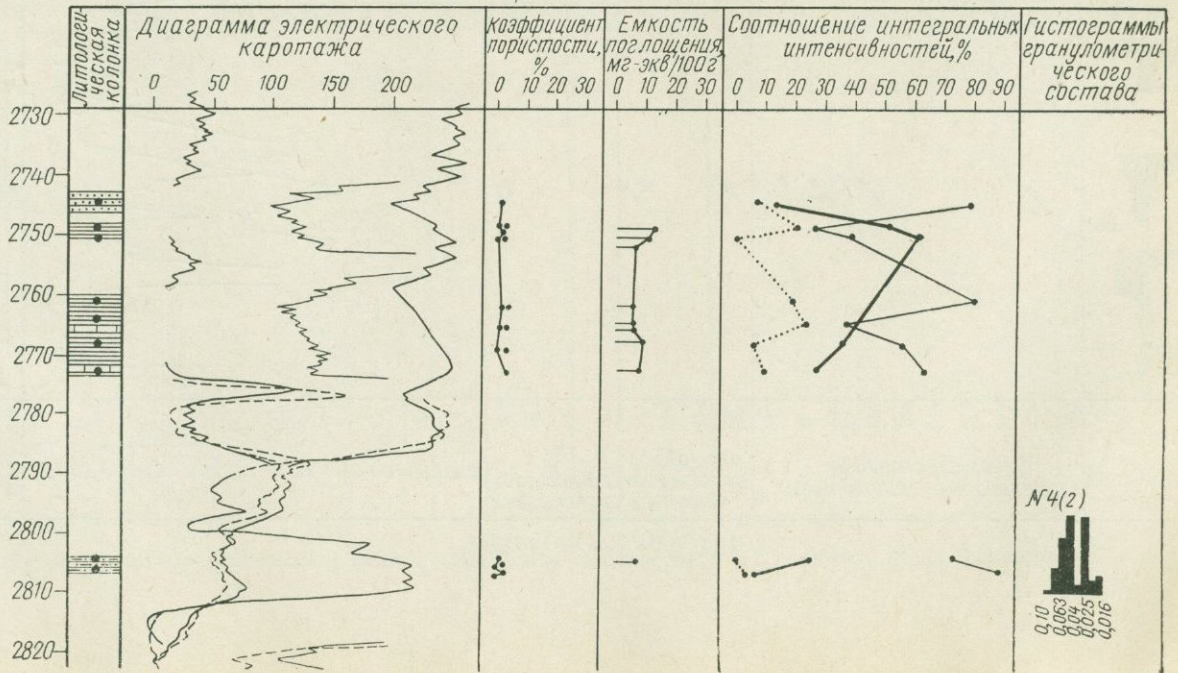


Рис. 65. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Приволжской площади.

Грязнушенская, скв. 3

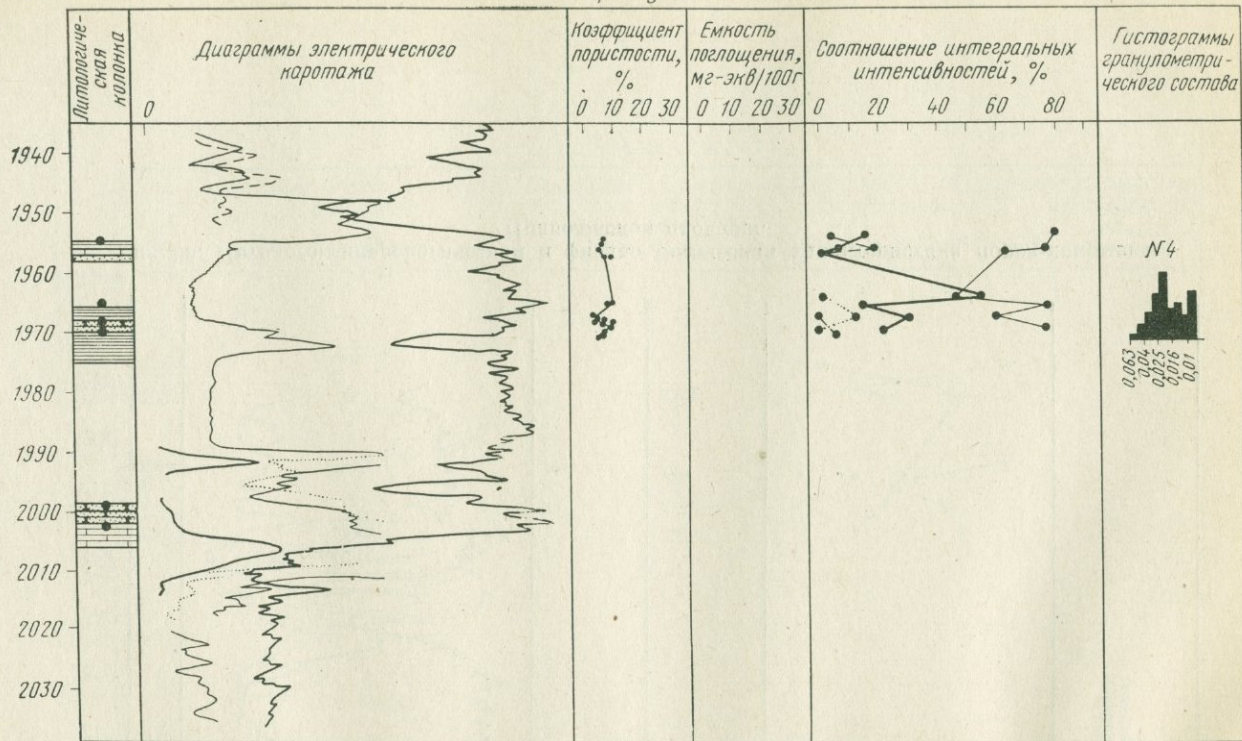


Рис. 66. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Грязнушенской площади.

Грязнушенская, скв. 15

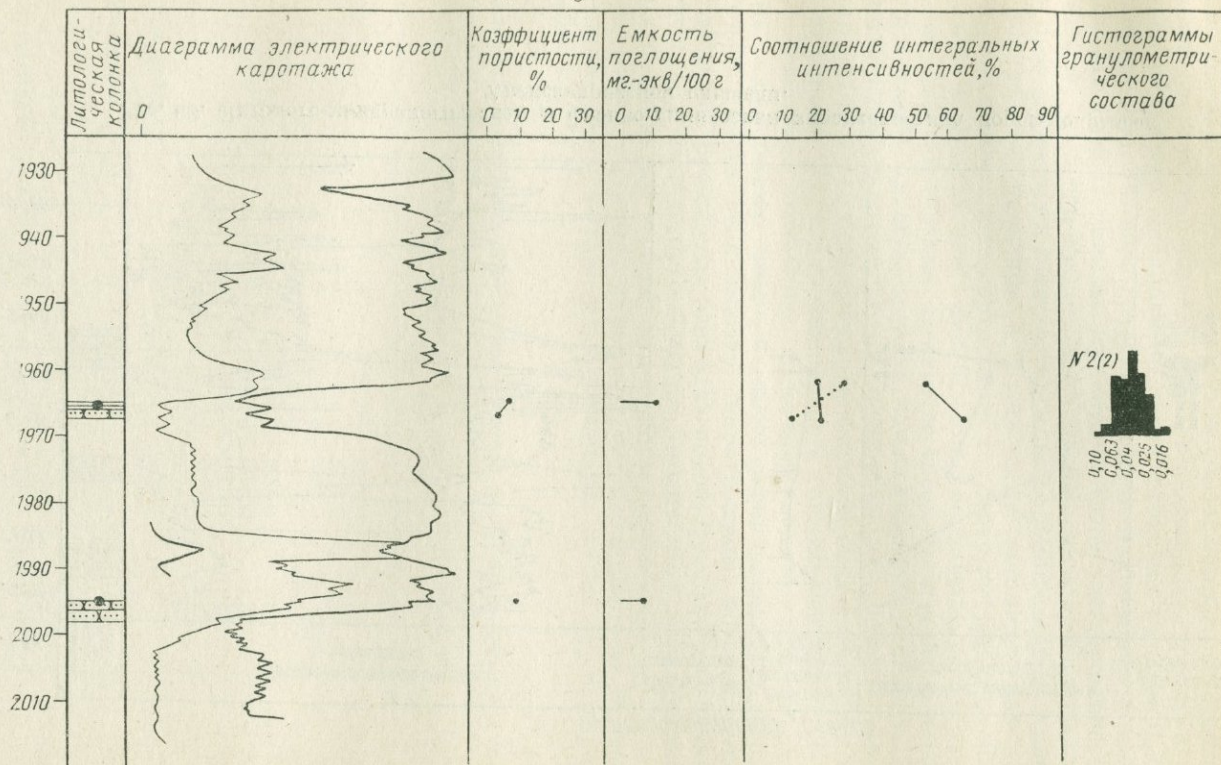


Рис. 67. Лито-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Грязнушенской площади.

Александровская, скв. 28

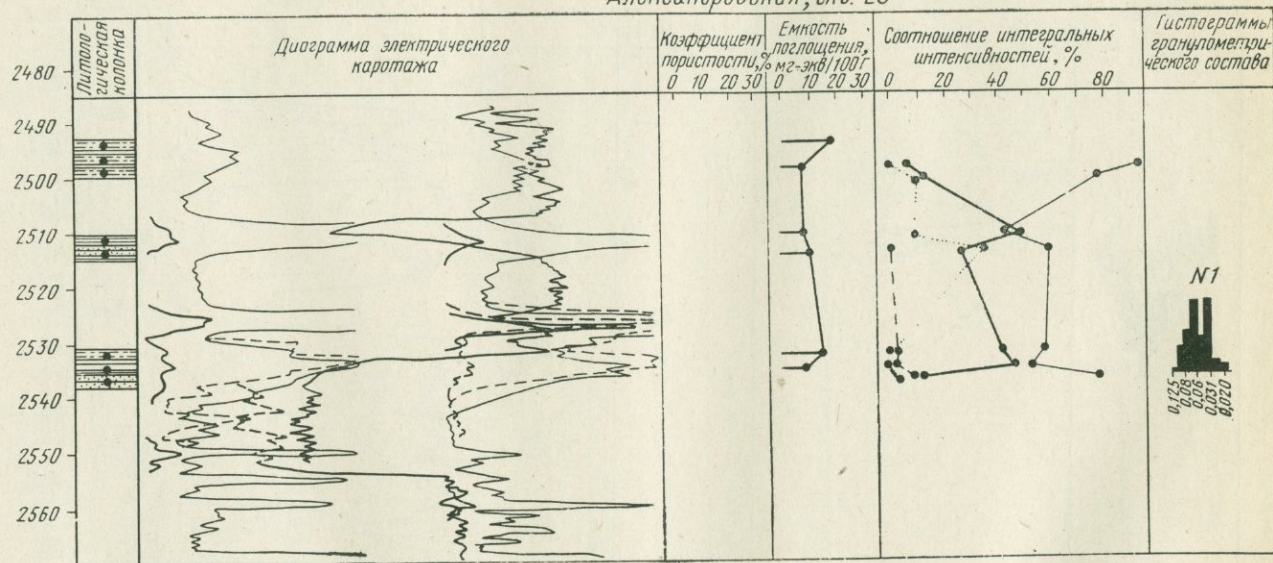


Рис. 68. Лито-геологическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Александровской площади.

Породообразующими глинистыми минералами пород-покрышек горизонта D_2-V являются каолинит, гидрослюда и в глинистых разностях смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит. В распределении породообразующих глинистых минералов по разрезу наблюдается закономерность: в прослоях глин и сильно глинистых алевролитов гидрослюдистых минералов больше, чем каолинита. По мере возрастания доли терригенных компонентов в породах и увеличения их зернистости возрастает и количество каолинита за счет почти полного исчезновения смешаннослойных минералов, преобразуемых в участках с высокой проницаемостью в каолинит.

Алевролиты, входящие в состав пород-покрышек, как правило, разномерности, плохо сортированные, содержат от 25 до 45% глинистого материала (см. рис. 61—68), образующего неправильной формы слойки и вздутия. Глинистое вещество в цементе алевролита значительно более деградировано, чем в глинистых прослоях. Участки алевролита содержат следы жизнедеятельности роющих организмов. В них также много органического вещества первого и второго типов, как крупного, так и тонкодисперсного (преимущественно). В глинистых участках отмечается выделение пелитоморфного сидерита. Часть алевролитовых слойков имеет кварцитовидную структуру. Иногда в глинах наблюдаются микротрещины, которые выполнены каолинитом. Вообще для всех этих пород, содержащих значительное количество органического вещества второго типа, характерным аутигенным глинистым минералом является каолинит.

Некоторые данные, характеризующие пористость и величину обменной емкости глин, покрывающих пласт D_2-V , приведены в табл. 12.

Таблица 12

Величины пористости и обменной емкости пород-покрышек пласта D_2-V

Площадь	№ скв.	Глубина, м	Пористость, %	Емкость поглощения, мг-экв/100 г
Квасниковская	5	2725,0—2728,0	1,28	5,6
»	5	2716,0—2717,0	2,14	4,6
»	6	2633,0—2641,0	4,73—7,19	6,7
»	6	2613,0—2616,0	3,16—5,53	9,5
»	9	2633,0—2635,0	5,00	1,3
»	9	2633,0—2635,0	3,22	6,7
»	12	2674,0—2675,0	1,85	6,3
»	15	2675,0—2677,0	1,82	4,7
»	15	2672,0—2674,0	2,95	0,8
Александровская	28	2531,0—2533,0	—	13,5
»	28	2531,0—2533,0	—	13,4
Приволжская	1	2766,0—2771,0	0,80	9,6
»	1	2763,0—2766,0	1,26	6,2—5,8
»	9	2799,4—2801,2	0,80	8,7
»	9	2784,0—2787,0	0,90	10,0
Грязнушинская	3	1970,0—1975,0	5,83—6,07	—
»	15	1995,0—1998,0	2,85	7,1
»	15	1965,0—1967,0	5,99—2,95	10,66

Покрышки пласта D_2-V на Приволжской и Грязнушинской площадях представлены глинами, среди которых значительным распространением пользуются тонкоотмученные глины, практически лишенные примеси алевритовых частиц. Тем не менее, разности, содержащие значительное количество алевритовых частиц, представлены также широко. Непосредственно на продуктивном пласте, как правил залегают глины сильно алевритистые с прослоями алевролитов круп нозернистых, плохо отсортированных. Вверх по разрезу количество алевритовой примеси уменьшается, а зерна терригенных минералов становятся мельче. В виде тоненьких прослоев встречается пелитоморфный глинистый сидерит. Глина располагается в промежутках между кристалликами сидерита, как бы скрепляя их. Это каолинит, довольно хорошо раскристаллизованный с двупреломлением 0,009. В глинах часто наблюдаются микрослойки такого же пелитоморфного сидерита. По минералогическому составу глинистые породы-покрышки пласта D_2-V на Приволжской и Грязнушинской площадях аналогичны глинам, покрывающим этот пласт на Квасниковской и Александровской площадях. Для них также характерно большое содержание органического вещества всех типов и сходные текстуры. Текстурные особенности пород-покрышек пласта D_2-V иллюстрируются фотографиями, помещенными в приложении табл. VIII, IX, X, XI, XII, XIII.

Пласт Д-III. Расположен в нижней части ардатовских слоев старооскольского горизонта. Широко развит на территории Волго-Уральской области, за исключением некоторых районов Куйбышевской области, Башкирской и Татарской АССР. На территории Саратовского Поволжья к нижней части ардатовских слоев относятся два песчаных пласта D_2-IVa и D_2-IVb .

Породы, изолирующие пласт Д-III от вышележащих песчано-алеваитовых пород, представлены в основном толщей тонкочешуйчатых глин с прослоями алевролитов и изредка известняков. Глины содержат от единичных зерен до 30% частиц алевритовой размерности, количество которых увеличивается с востока (Заплавненская, Баженовская и др.) на запад (Малышевская, Алтуховская), а также при приближении к продуктивным пластам, которые эти глины покрывают и подстилают. Размер алевритовых частиц колеблется от крупно- до мелкозернистых, причем чем меньше алевритовых частиц содержится в глине, тем они более мелкозернистые. В распределении алевритовых частиц в глинах наблюдается закономерность: наиболее тонкие частички распределены беспорядочно по всей массе глинистого вещества, крупно- и среднезернистые частицы образуют слойки и линзы. Породообразующими минералами глин, экранирующих пласт Д-III, являются гидрослюда и каолинит, количество последнего компонента увеличивается с ростом содержания терригенной примеси в глинах (рис. 69—72).

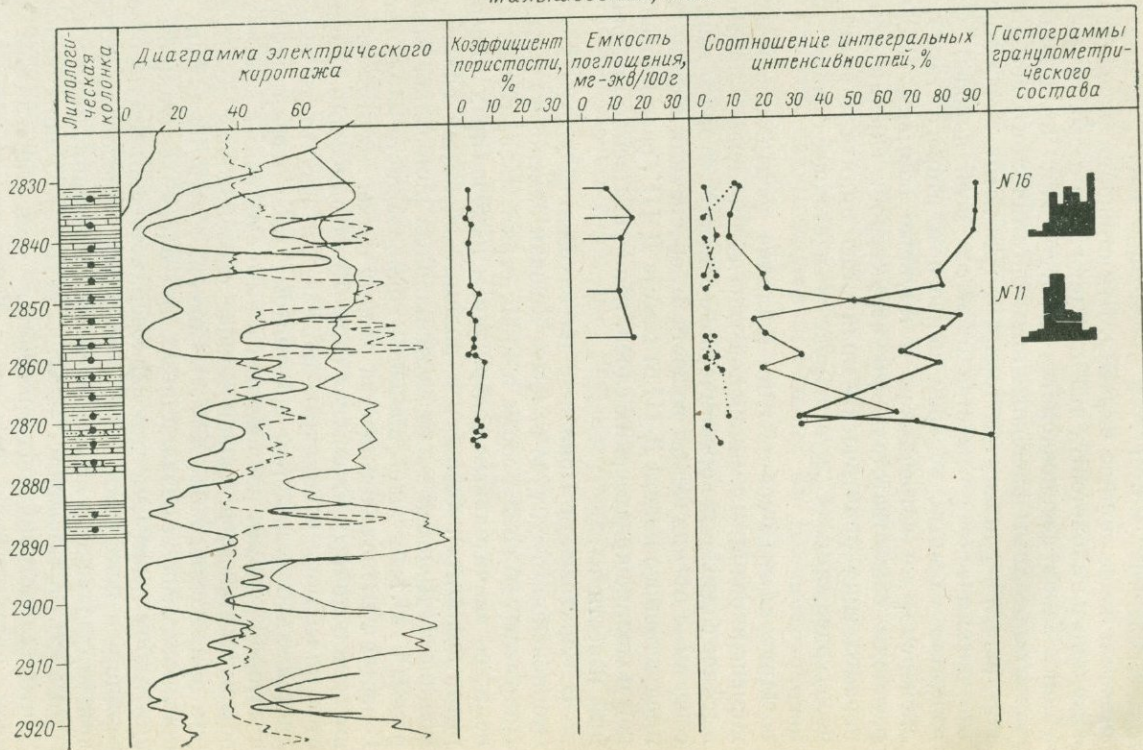
В участках глин, обогащенных терригенным материалом, усиливается деградация гидрослуд, приводящая к возникновению смешанно-слоистых минералов типа гидрослуда — монтмориллонит.

В глинах этой толщи наблюдаются стяжения фосфата, а также пелитоморфные кристаллики сидерита и анкерита, последние с каймой из органического вещества. Характерно наличие оолитоподобных стяжений гидрослюдистой глины с более плотной укладкой и иной ориентировкой частиц, чем в основной массе, благодаря чему они имеют и более темную окраску. Эти стяжения расположены приблизительно по слоистости, что придает глине своеобразный текстурный облик. Такая неяснослоистая текстура глин подчеркивается также ориентированным расположением органического вещества, которым переполнены глины этой толщи и глинистые алевролиты (от 11 до 5% органического вещества от массы всей породы). Органическое вещество главным образом первого и второго типов. Оно очень дисперсно, но встречаются и крупные обрывки тканевых частей растений с соответствующей структурой. Органическое вещество первого типа практически полностью пиритизировано, вследствие чего содержание $C_{орг}$ в породе в настоящее время ниже исходного.

Минеральный состав глин (наличие деградированных гидрослюдов и смешаннослойных минералов типа гидрослюда — монтмориллонит); высокое содержание органического вещества второго типа и текстуры, созданные органическим веществом, обеспечили надежную изоляцию продуктивного пласта Д-III от пласта Д-III', расположенного в верхней половине ардатовских слоев, непосредственно под репером «средний известняк».

В Саратовском Поволжье на глубине 2066—2072 м скв. 122 на Степновской структуре вскрыта газовая залежь в горизонте $D_2-IVб$. Покрывают ее глины серые и темно-серые, алевролитовые в разной степени, со значительным содержанием карбонатных минералов (сидерита, доломита). Сидерит и доломит образуют слойки небольшой мощности. Доломит в виде великолепешных ромбоэдров средним размером 0,06—0,4 мм как бы плавают в гидрослюдисто-каолининовой массе. В состав глинистого вещества входит также значительное количество смешаннослойных минералов (рис. 73). Количество глинистого вещества колеблется в широких пределах, в результате чего порода является либо глинистым доломитом, либо известковистой глиной, в которой доломит распределен в виде единичных кристалликов, или образует линзы, придавая породе своеобразный текстурный облик (см. приложение табл. XIV, 1). Сидерит в виде тончайших кристалликов, практически неразличимых при восьмидесятикратном увеличении, либо служит цементом разнозернистого, преимущественно мелкозернистого песчаника, либо становится породообразующим минералом гидрослюдисто-каолининовой со смешаннослойным компонентом глины (см. приложение, табл. XIV, 2, 3). Глины неяснослоистые. Часто слоистость подчеркивается ориентированным расположением органического вещества. Терригенные минералы образуют тонкие прерывистые слойки, разбощенные глинистым веществом без примеси, благодаря чему проницаемость пород остается низкой.

Малышевская, скв 31



12*

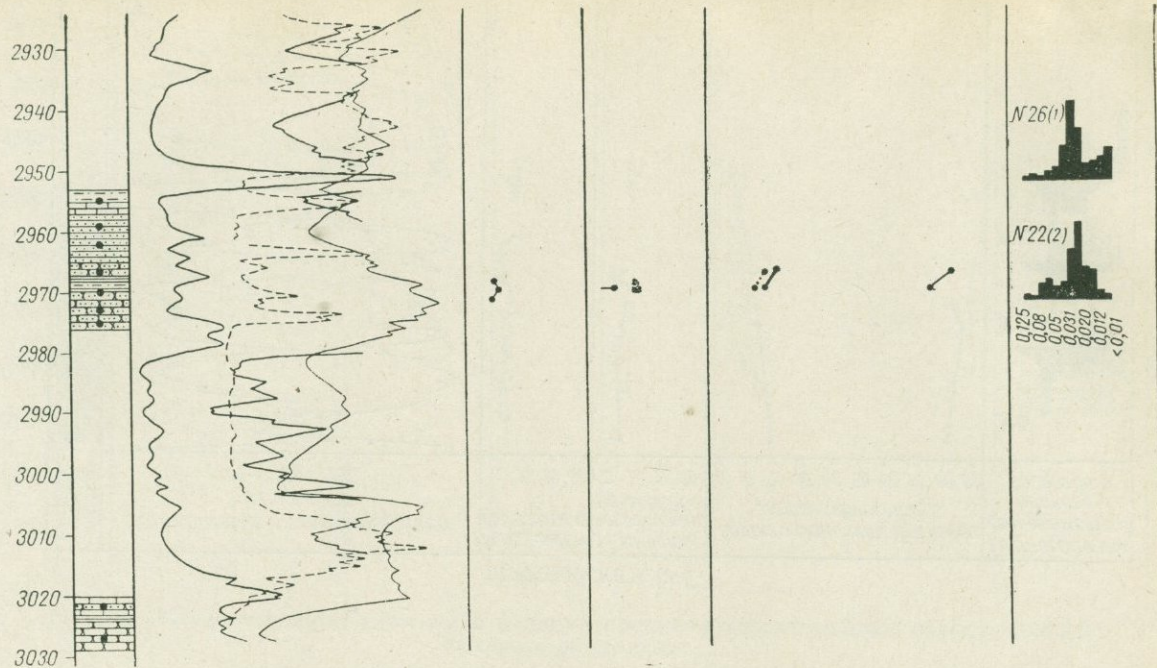


Рис. 69. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Малышевской площади.

Баженовская, скв.3

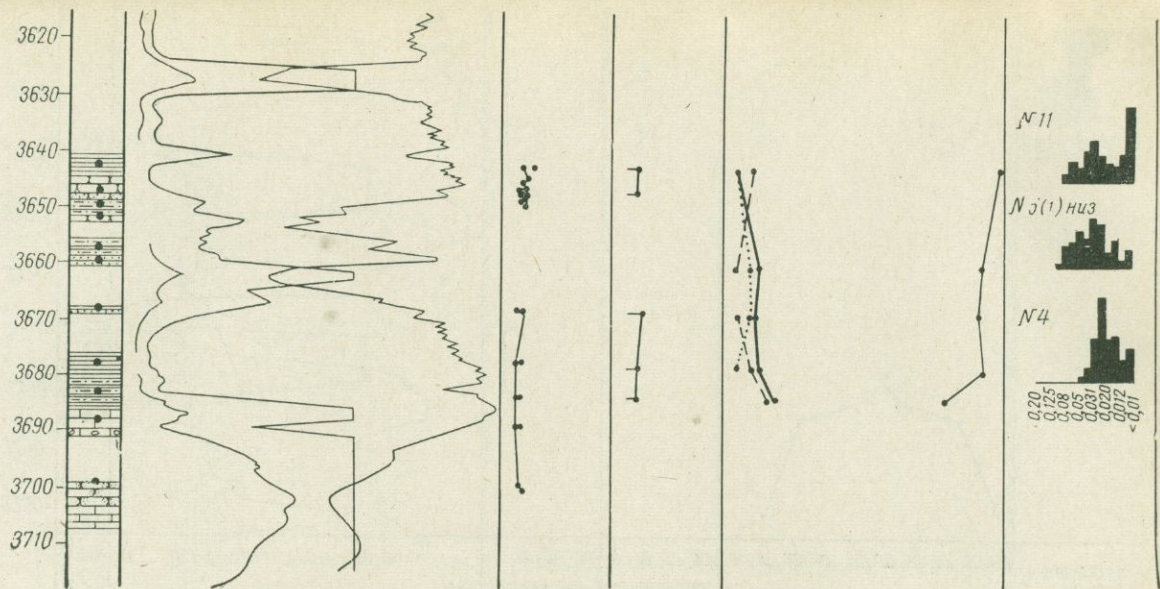
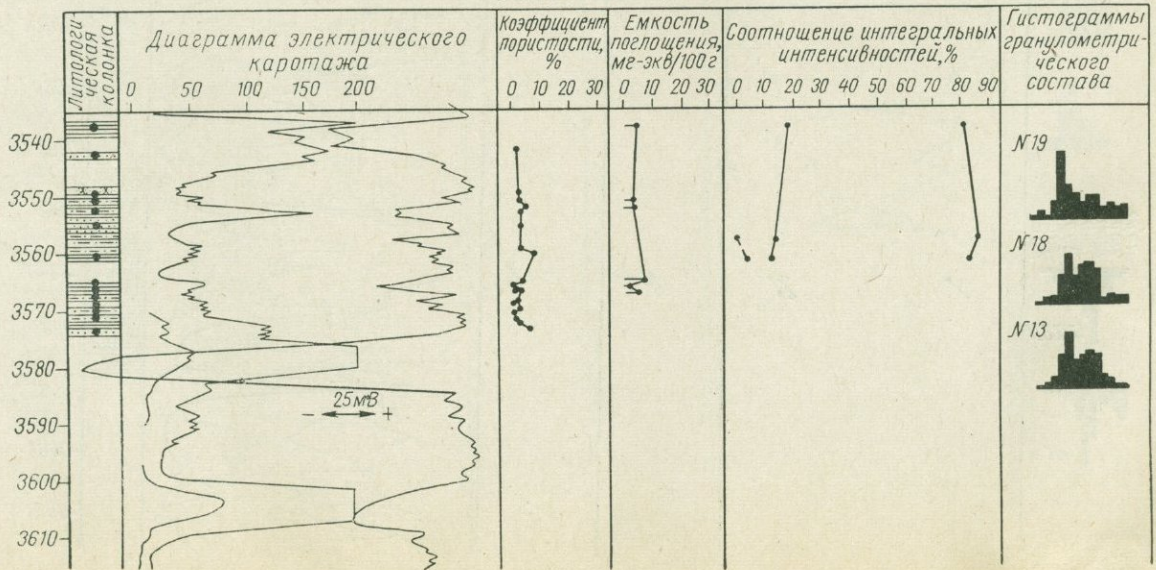


Рис. 70. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Баженовской площади.

Заплавненская, скв.50

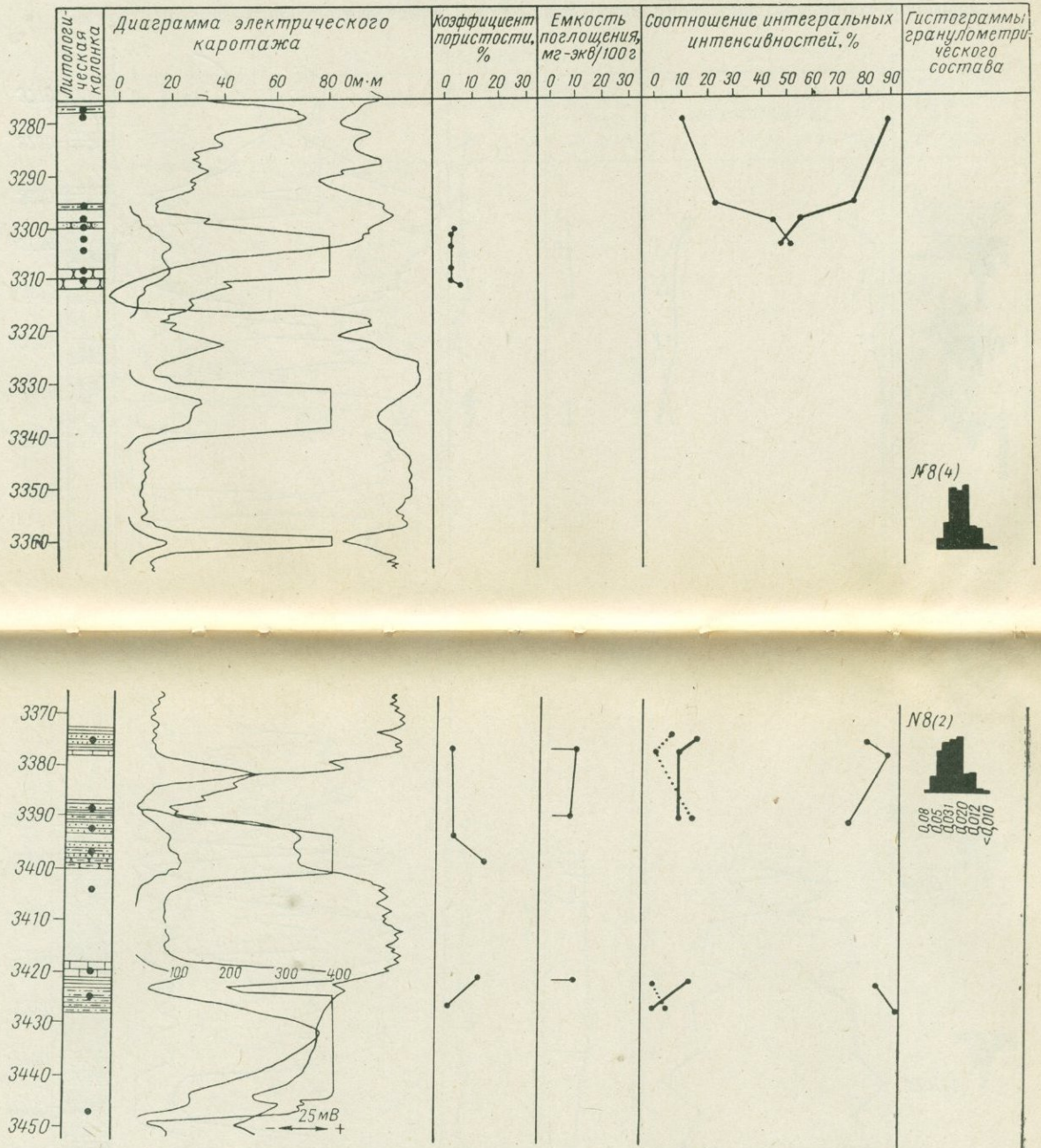


Рис. 71. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Заплавненской площади.

Алтуховская, скв. 12

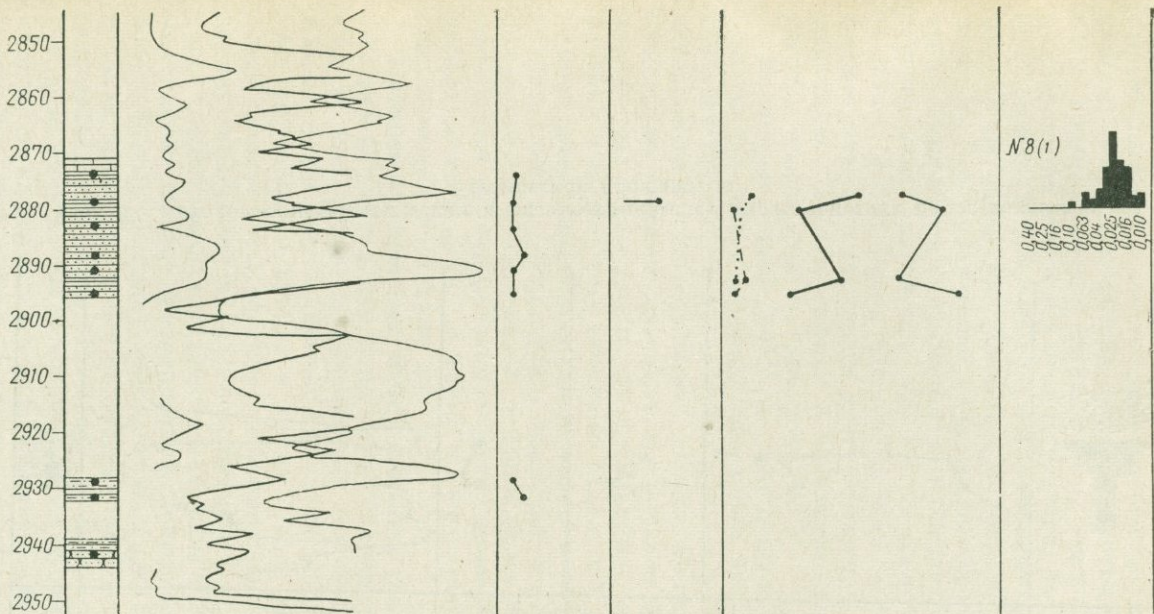
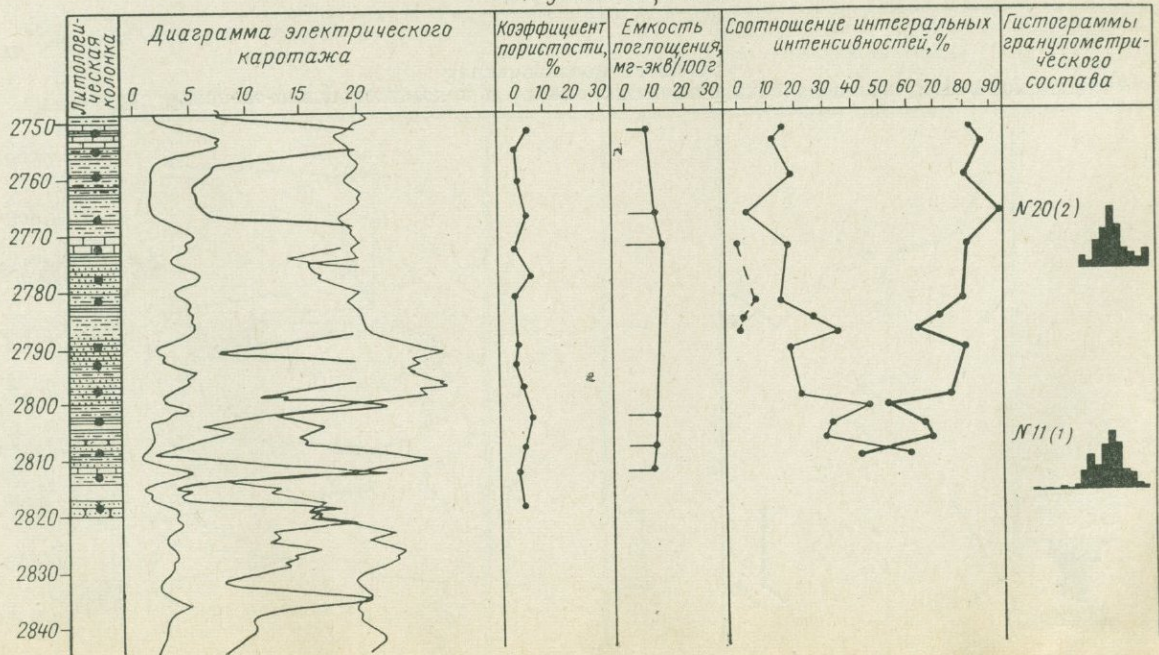


Рис. 72. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Алтуховской площади.

Степновская, скв. 122

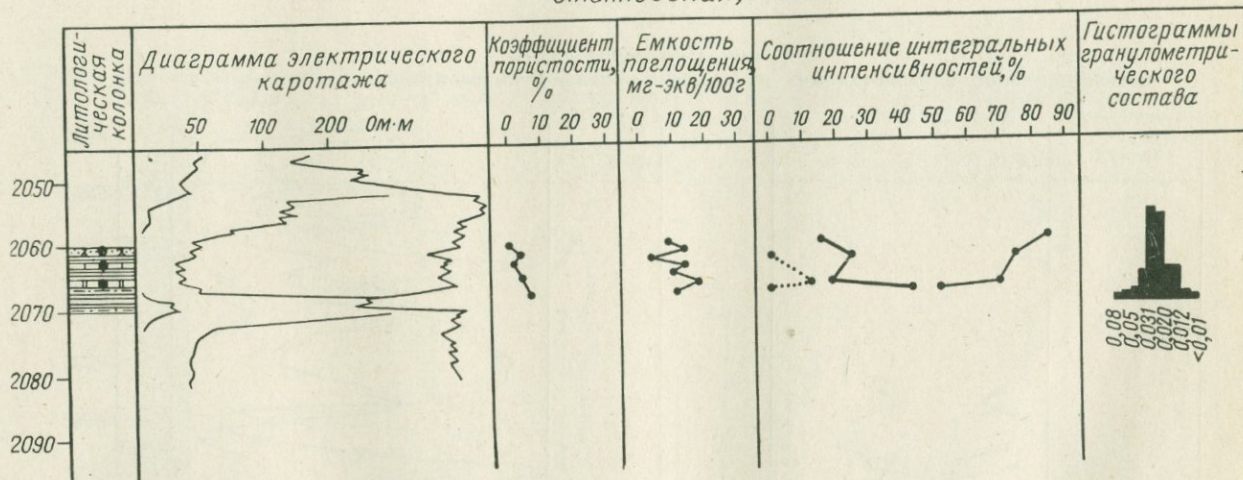


Рис. 73. Лито-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покровов Степновской площади.

Скв. 10 и 11 Приволжской площади на глубинах 2835—2841 и 2736—2750 м вскрыты залежи нефти во втором песчаном пласте ардатовских слоев старооскольского горизонта (D_2 -IVa).

Покрышками этих залежей служат тонкочешуйчатые глины с примесью мелкозернистых алевритовых частиц, количество и размер которых уменьшаются при движении вверх по разрезу, и алевролиты среднезернистые глинистые. Глинистое вещество образует в алевролитах линзы различного размера, почти лишённые терригенной примеси. Отдельные участки алевролитов сцементированы пелитоморфным сидеритом, аналогичным описанному. В покрывающих пласт D_2 -IVa глинах много органического вещества первого и второго типов. Содержание второго резко преобладает. Органическое вещество первого типа практически полностью пиритизировано.

Пласт Д-III'. Расположен в верхней части ардатовских слоев старооскольского горизонта непосредственно под репером «средний известняк». Прослеживается в восточной части Куйбышевской области и повсеместно в Татарской АССР.

Изолирует пласт Д-III' от вышележащих отложений, помимо известняков репера «средний известняк», пачка глин тонкоперистых, тонкочешуйчатых, слабо алевритистых, с маломощными прослоями алевролитов крупнозернистых, сильно глинистых и пелитоморфных глинистых известняков. Для покрывающих пласт Д-III' пород характерны также глины, представленные причудливо сплетенными линзами и изогнутыми слойками глины слабо алевритистой, обогащенной органическим веществом первого и второго типа (как и во всех других глинах, органическое вещество первого типа практически полностью пиритизировано), и глины более алевритистой, содержащей только пиритизированное органическое вещество первого типа, редкие остатки фауны и следы жизнедеятельности. Карбонатность глин изменяется от нуля до 9%.

Примесь алевритовых частиц в глинах увеличивается в непосредственной близости к прослоям крупнозернистых алевролитов. Размер алевритовых частиц в алевритистых глинах, как правило, крупно- и мелкозернистый. Мелкие частички локализуются в глинистой массе, крупные образуют слойки и линзы. Породообразующим минералом глины является гидрослюда. В алевролитовых слойках и линзах наряду с гидрослюдой, более деградированной, чем в глинистой части, присутствуют смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит. Цементом алевритовых слойков служит чистейший крупночешуйчатый каолинит, образовавшийся по полевым шпатам. Хотя реликты последних почти не сохранились, укладка кварцевых зерен свидетельствует о том, что здесь на месте каолинитового цемента в момент уплотнения пород был какой-то более прочный материал, который не сдавливался и не выдавливался в соседние поры, как это имело бы место, будь каолинит первичным, седиментационным.

Для пород, экранирующих пласт Д-III', характерно чередование слойков гидрослюдистой глины, окрашенной и неокрашенной органическим веществом, с преобладанием первых. В неокрашенных слойках

гидрослюда значительно деградирована. Часть каолинита образовалась по гидрослуде, что заметно и по форме первичной гидрослуды, а выделявшаяся при этом SiO_2 израсходована на регенерацию кварцевых зерен, в связи с чем отдельные участки кварцевых слоев имеют сливную кварцитовидную структуру.

Пласт Д-II. Выделяется в основании муллинских слоев староскольского горизонта. Индексация его однозначна на всей территории за исключением Куйбышевской области, где пласт не имеет названия и распространен ограниченно.

Покрывающие пласт породы представлены известняками («черный известняк») и глинисто-алевроитовыми породами муллинских слоев. Алевролиты, как правило, среднезернистые, иногда мелкозернистые, в разной степени глинистые. Глинистое вещество образует слойки и линзы. Цементом алевролитов являются кальцит и анкерит. Стяжения карбонатных минералов отмечаются и в глинах. Для глин и глинистых алевролитов характерными породообразующими минералами являются диоктаэдрические гидрослуды и лентохлориты, переполненные анкеритовыми стяжениями. Алевролитовый материал как в алевролитах, так и в глинах плохо отсортирован. В алевролитистых глинах встречаются овальные линзы кварцитовидного алевролита. Органическое вещество первого и второго типов. Широко распространены слоистые текстуры. Иногда слоистость фиксируется округлыми стяжениями карбоната, группирующегося в прерывистые слойки.

Пласт Д-I. Основной продуктивный пласт Волго-Уральской области. Приурочен к пашийскому горизонту. Распространен на всей территории, за исключением зон размыва пашийских отложений. Строение пласта Д-I в различных участках Волго-Уральской области не однотипно. Редко он образует один различной мощности прослой, чаще же распадается на два, три, а то и пять прослоев, разделенных пропластками глин или глинистых алевролитов.

В Куйбышевской области, где изучено максимальное количество образцов пород, экранирующих залежи нефти этого горизонта, выделяются два пронизываемых пласта: Д-II — в нижней части пашийского горизонта, и Д-I — в верхней. Покрывающие пласт Д-II породы начинаются алевролитами, чередующимися с глинами алевролитистыми. Алевролиты крупно-, средне- и мелкозернистые, глинистые. Размер зерен уменьшается вверх по разрезу. В этом же направлении в них увеличивается количество глинистого материала, который образует слойки и линзы. Глинистое вещество гидрослюдисто-каолинитового состава. Соотношение этих компонентов зависит от типа пород. В небольшом количестве присутствуют смешаннослойные минералы. Глинистое вещество алевролитов густо окрашено органическим веществом. Органическое вещество первого и второго типов, причем последнее протягивается по глинистым слойкам в виде извилистой ленты. Алевролиты плохо отсортированы. Столь же мало отсортирован и алевролитовый материал в глинах. Вверх по разрезу глины становятся более тонкоотмученными, а кварцево-полевошпатовая примесь становится очень тонкой (мелкоалевроитовая и крупнопелитовая). В алевро-

ритовых прослоях отмечено новообразование каолинита по биотиту. Емкость поглощения глин, экранирующих пласт Д-II, колеблется от 7,7 до 11,6 мг-экв/100 г (рис. 74'—76). Пористость глинистых пород очень низкая — от 1,09 до 2,94%, лишь в одном образце равна 4,32%. Характерные текстуры образованы линзообразным чередованием глинистых и алевритовых слойков, причем первые пропитаны органическим веществом.

Подстилают и покрывают пласт Д-I породы, аналогичные покрывающим пласт Д-II. Отличие первых состоит в том, что глины более тонкоотмученные, с меньшей примесью алевритового материала, алевролиты более тонкозернистые, так же как и алевритовая примесь в глинах. Еще одно отличие заключается в увеличении карбонатного материала в породах, а в скв. 3 Баженовой площади пласт Д-I даже перекрыт известняком. Среди карбонатных минералов присутствуют анкерит и железистый доломит. Сидерит в покрывающих породах встречается только в связи с органическим веществом. Стяжения сидерита, не связанные с органическим веществом, отмечены в подстилающих глинах. Органического вещества меньше, чем в породах, покрывающих пласт Д-II.

Пласт Д-к¹. Расположен под вторым прослоем известняка, считая от основания кыновского горизонта. Разлит почти повсеместно в Куйбышевской области в прилегающей части Татарской АССР, а также на юго-западе Башкирской АССР.

Породы, покрывающие этот пласт, представлены в основном однообразной толщей тонкоотмученных глин с редкими прослоями известняков и алевролитов. Глины тонкочешуйчатые с удлиненными волокнами, способными легко ориентироваться. Иногда они имеют сгустковую текстуру из-за различия в окраске отдельных участков органическим веществом. Глины гидрослюдистые со значительным содержанием лептохлоритов, создающих в них зачаточные формы оолитов. В глинах разбросаны мельчайшие стяжения сидерита (от 0,01 до 0,04 мм). В отдельных участках они образуют скопления. Иногда в глинистой массе, окрашенной органическим веществом, наблюдаются «глазки» неокрашенного карбоната, что создает своеобразные текстуры. Примесь алевритовых частиц незначительна, частицы эти очень тонкие. Породы-покрышки пласта Д-к' обладают высокими экранирующими свойствами.

Пласт Д-0. Приурочен к средней части кыновского горизонта. Разлит на значительной части Татарской и Башкирской АССР, а также на юго-западе Куйбышевской области.

По минеральному составу и текстурным особенностям породы, покрывающие пласт Д-0, аналогичны породам-покрышкам пласта Д-к'.

Приведенный материал по минералого-петрографическим и физико-химическим особенностям пород, экранирующих залежи терригенного девона, позволяет сделать следующие выводы.

1. Минеральный состав глинистых покрышек всех продуктивных пластов терригенного девона практически одинаков. Породообразующими минералами являются гидрослюда и каолинит в варьирующих

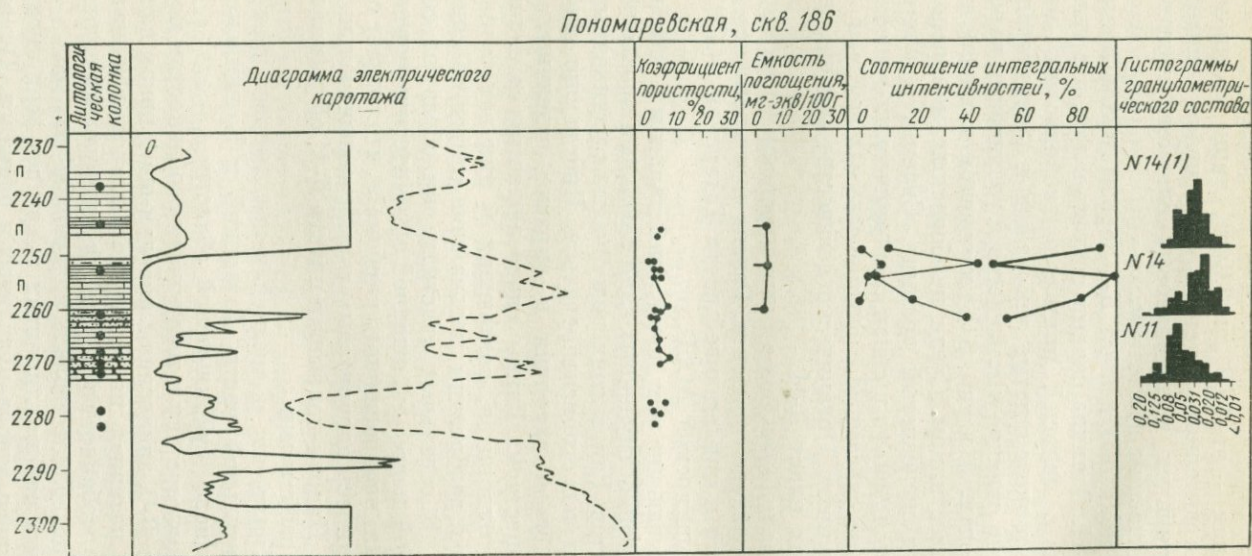


Рис. 74. Лито-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Пономаревской площади.

Колтубанская, скв. 1

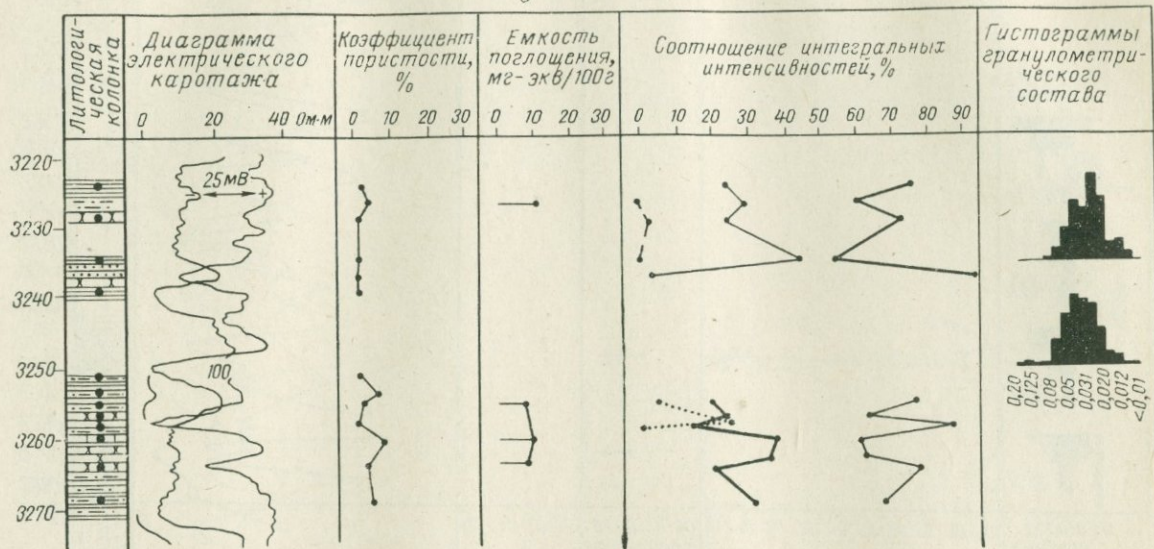


Рис. 75. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Колтубанской площади.

Малышевская, скв. 33

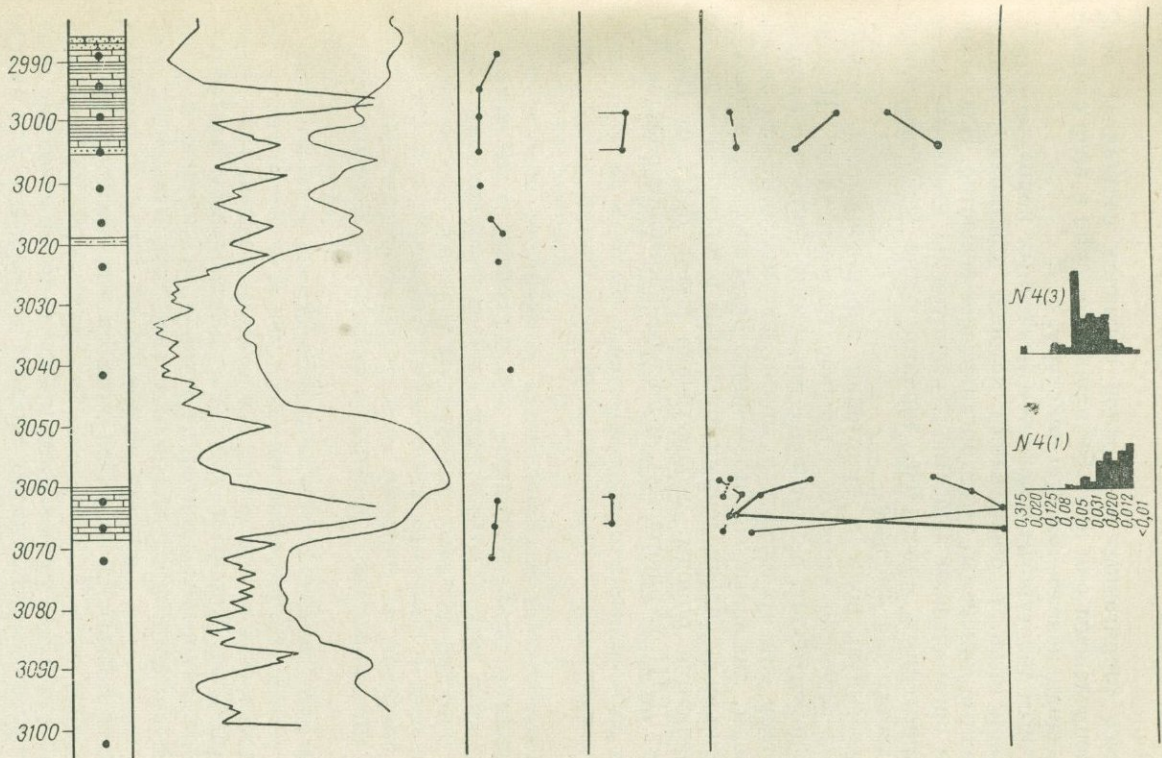
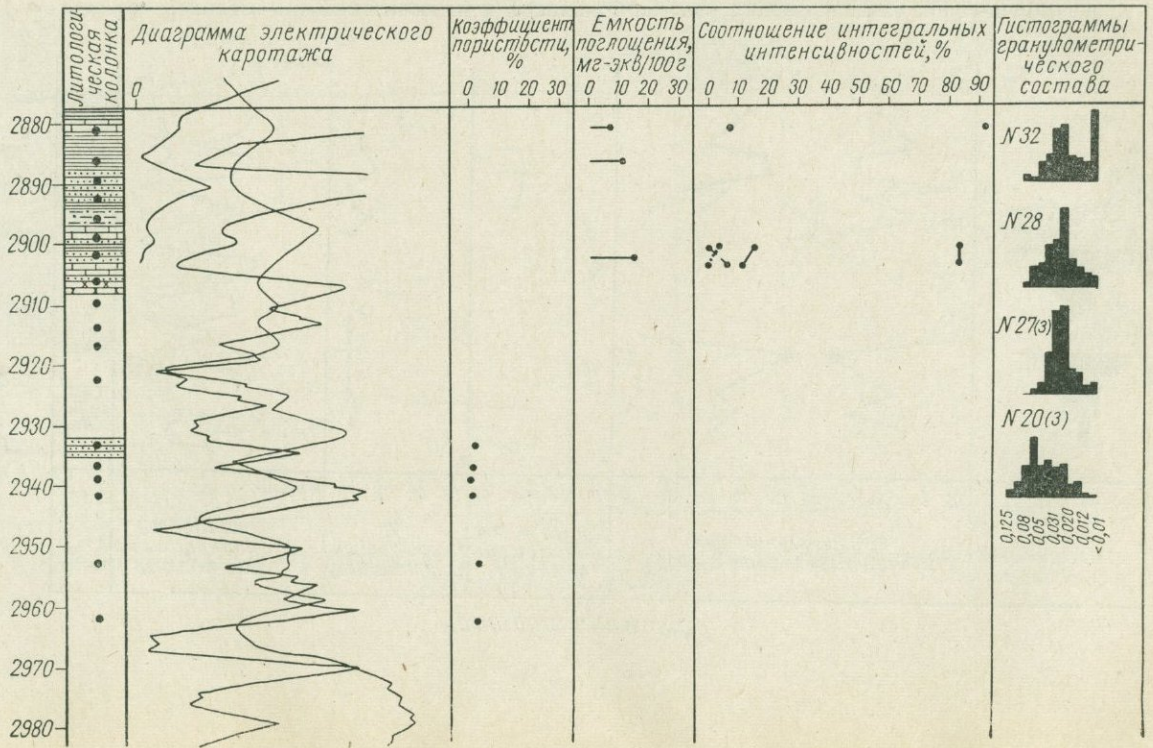


Рис. 76. Литолого-минералогическая и физико-химическая характеристика пород-покрышек Малышевской площади.

количествах. В небольшом количестве присутствуют смешаннослойные минералы типа гидрослюда — монтмориллонит. Количество каолинита и смешаннослойных минералов возрастает с увеличением примеси терригенных минералов за счет постседиментационного новообразования.

2. Примесь терригенных минералов в глинах составляет от 2 до 30%. Распределены они либо беспорядочно, либо в виде слоев и линз, создавая неяснослоистую текстуру.

3. Типичным текстурным признаком изученных пород-покрышек является слоистость, в образовании которой принимают участие как терригенные минералы, так и органическое вещество. Благодаря текстурам с органическим веществом, несмотря на незначительную примесь терригенных минералов, экранирующие свойства пород-покрышек достаточно высокие.

4. Существенную роль в упрочении пород-покрышек играет органическое вещество второго и главное третьего типов. Именно оно как бы цементирует, делает более прочными глинистые породы, благодаря чему они становятся лучшими покрышками, чем аналогичные породы, лишенные сорбированного органического вещества.

5. По комплексу перечисленных признаков в терригенном девоне лучшими являются породы, изолирующие пласт Д-III от пласта Д-III', пласт Д-III от пласта Д-I, и породы-покрышки пластов Д-I и Д-к'.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нефть тесно связана с осадочными породами. При каталитическом действии глинистых минералов происходит образование нефтяных углеводородов из захороненного в нефтематеринских отложениях органического вещества. Глинистые минералы воздействуют на уже образовавшиеся углеводороды во время их миграции из нефтематеринских отложений в коллекторы. Окончательное дозревание химического состава нефтей, аккумулированных в залежах, осуществляется также под влиянием глинистых и других минералов, слагающих породы-коллекторы. И, наконец, осадочные, в первую очередь глинистые, породы служат экраном, который, располагаясь на пути миграции флюидов, препятствует их дальнейшему движению и способствует таким образом аккумуляции и сохранению нефтяных залежей.

Основным механизмом взаимодействия органического вещества и минералов осадочных пород является сорбция органических ионов или радикалов поверхностью минералов и именно теми ее участками, где вследствие дефектов в структуре создается дефицит положительных зарядов. Выявленный механизм приводит к выводу о том, что при гетерогенном катализе, т. е. катализе на минералах осадочных пород, сорбция и катализ — явления взаимосвязанные и взаимно-обусловленные.

Сорбционная способность минералов тем выше, чем более развита их поверхность, т. е. чем выше их дисперсность. Кроме того, увеличение сорбционной емкости минералов может быть обусловлено изоморфными замещениями основных катионов решетки катионами низшей валентности, а также гидратацией поверхности. Таким образом, косвенным показателем каталитической активности минералов является величина их обменной емкости.

Превращение органического вещества происходит за счет внутренней энергии, заключенной в нем самом. Но эта энергия не может быть реализована без воздействия внешних факторов. Одним из стимулов для реализации энергии органического вещества является сорбция его глинистыми минералами. Сорбируя органические ионы или радикалы, глинистые минералы снижают энергию их активации и способствуют таким образом преобразованию органического вещества.

Благодаря такому механизму преобразования, глинистые минералы каталитически воздействуют не на все органическое вещество, заключенное в породах, а только на ту его часть, которая находится в виде истинных или коллоидных растворов (третий и частично второй типы по классификации автора). Преобразование органического вещества первого типа и основной массы второго типа происходит независимо от присутствующих глинистых минералов и стимулируется главным образом температурой, повышающей энергию органических соединений. Такое ограничение размера частиц сорбируемого органического вещества обусловлено величиной площади обменной позиции глинистых минералов, которая равна приблизительно 80 \AA^2 .

В процессе превращения органического вещества образуются очень крупные молекулы тяжелых полимеров, которые необратимо сорбируются глинистыми минералами, вследствие чего происходит «отравление» катализатора. Поэтому полнота превращения органического вещества в нефтяные углеводороды может быть достигнута только при значительном количественном преобладании минеральной части породы над органической.

Экспериментально установлено, что каталитическое участие глинистых минералов в превращении органического вещества не сопровождается изменением их минерального состава. Органические ионы, сорбированные глинистыми минералами, ведут себя так же, как и неорганические ионы, т. е., не изменяя структуру глинистых минералов, контролируют в соответствии с валентностью, размерами ионных радиусов и степенью поляризации количество межслоевой воды и величину агрегатов глинистых минералов.

Температуры и давления, сопутствующие процессам преобразования органического вещества, также не вызывают изменений минерального состава глин. Давление покрывающих отложений вызывает уменьшение влажности и пористости глин. В первую очередь уменьшается открытая пористость, т. е. сокращается число тех пор, по которым возможно движение жидкостей и газов.

На пути миграции глинистые минералы продолжают каталитически воздействовать на нефтяные углеводороды и другие органические вещества, например, кетоны, способствуя их дальнейшему превращению. Это воздействие тем энергичней, чем более мощные толщи глин лежат на пути миграции углеводородов и чем активнее слагающие их глинистые минералы.

Для глинистых пород характерно структурно-текстурная неоднородность, вследствие которой в них обнаруживаются зоны повышенной проницаемости, ответственные наряду с поровыми каналами за миграцию жидкостей и газов через толщу глинистых пород. Основа этих ослабленных зон создается в седиментогенезе и диагенезе при текстурной перестройке пород под действием увеличивающихся нагрузок. Дальнейшее их оформление происходит в процессе миграции нефти и газа. Изменения в текстурах, вызванных давлением мигрирующей нефти, необратимы, так как после ее ухода снимается только

избыточная нагрузка, т. е. давление нефти и газа, которое превышает давление пород, лежащих на соответствующей толще.

Аккумулярованные в коллекторах нефтяные углеводороды продолжают изменяться под влиянием глинистых и других минералов, участвующих в формировании порового пространства коллектора.

Каталитическая активность минералов, образующих поровое пространство коллекторов, тем выше, чем выше их обменная емкость. Так как последняя является функцией дисперсности, то чем более мелкозерниста порода, тем выше ее каталитические возможности. Каталитическое воздействие коллекторских пород на преобразование нефтяных углеводородов неизмеримо возрастает в том случае, когда поровое пространство их сцементировано глинистыми минералами. По степени каталитической активности глинистые минералы располагаются в ряд: монтмориллонит — деградированные гидрослюды — гидрослюды — каолинит.

Глинистые минералы, участвующие в формировании структуры порового пространства коллекторов, не только способствуют дальнейшему превращению нефтяных углеводородов, но и оказывают резко отрицательное влияние на емкостные и фильтрационные возможности пород.

Когда в формировании порового пространства коллекторов участвуют глинистые минералы, отрицательное их влияние на емкостные и фильтрационные свойства этих пород определяется не только количеством глинистого материала, что существенно, но и, что очень важно, характером распределения глинистого вещества в породе, первичным минеральным составом его, тесно связанным с особенностями кристаллической структуры глинистых минералов, изменением глинистого цемента в диагенезе и катагенезе, а также аутигенным глинообразованием.

Уменьшение объема пор (эффективного диаметра) при цементации глинистым веществом происходит также в результате взаимодействия последнего с углеводородами нефти, сопровождаемого сорбцией части углеводородов активными центрами минералов. Преимущественной способностью к сорбции обладают высокомолекулярные углеводороды благодаря большим значениям Ван-дер-Ваальсовых сил, которые пропорциональны размерам органических молекул.

Существенно влияет на уменьшение объема пор способность глинистых минералов к пластическим деформациям. Пластические свойства глинистых минералов определяются величиной их обменной емкости, тесно связанной с составом обменных ионов, т. е. с солевым составом пластовых вод. Величина обменной емкости определяет не только пластические, но и все другие свойства глинистых минералов. Она характеризует и сравнительно отрицательное влияние отдельных групп глинистых минералов на емкостные и фильтрационные возможности пород.

Максимальной обменной емкостью среди глинистых минералов обладают минералы монтмориллонитовой группы, вследствие чего их присутствие в породах-коллекторах резко снижает проницаемость

последних. Большое влияние на поведение монтмориллонита в порах коллектора оказывают обменные ионы, контролирующие количество воды и углеводородов нефти, которое может проникнуть в межслоевое пространство этих минералов. От того, какой катион находится в обменном положении, резко изменяется емкость поглощения монтмориллонита, а значит и его влияние на фильтрацию нефти через коллектор. Экспериментально усановлено, что все разновидности монтмориллонита оказывают резко выраженное отрицательное влияние на фильтрацию нефти через коллектор. Но на этом общем отрицательном фоне меньше всего ухудшает фильтрационные свойства коллектора монтмориллонит, содержащий в качестве обменных катионов водород. Однако добавка 5% Н-монтмориллонита к мелкозернистому кварцевому песчанику с проницаемостью около 5,4 дарси сразу снижает его проницаемость в 6 раз. Аналогичное влияние на фильтрацию нефти через коллектор оказывают монтмориллониты, содержащие в обменных позициях кальций и магний. Тот же мелкозернистый кварцевый песок с 5% NH_4 -монтмориллонита имеет проницаемость в 22 раза меньшую, чем исходный образец. Максимально затрудняет фильтрацию нефти через коллектор монтмориллонит, содержащий обменный натрий. Добавка 5% такой глины к мелкозернистому кварцевому песчанику снижает его проницаемость в 33 раза, т. е. делает его практически непроницаемым для некоторых типов нефтей.

Полученные данные представляют практический интерес как для разведки нефтяных месторождений, когда появляется необходимость прогнозировать коллекторские свойства пород, в цементе которых можно предполагать наличие монтмориллонита, так и для разработки залежей с искусственным поддержанием пластового давления путем нагнетания воды. Вредное влияние воды, закачиваемой в пласт коллектора, в поровом пространстве которого находятся разбухающие глинистые минералы, тем меньше, чем более высокомолекулярные углеводороды содержатся в нефти.

Ухудшение фильтрационных качеств коллектора под действием глинистых минералов, сорбировавших высокомолекулярные углеводороды нефти, практически сводится лишь к потерям нефти на эту адсорбцию и к некоторому уменьшению вследствие этого эффективного диаметра пор.

Каолинит характеризуется незначительным содержанием обменных ионов, вследствие чего его отрицательное влияние на фильтрационные свойства пород минимально по сравнению с другими глинистыми минералами. Поведение каолинита в порах коллектора не зависит от свойств и концентрации ионов в пластовых водах, а способность каолинита к селективной сорбции кальция из иловых вод приводит даже к некоторому снижению его обменной емкости и уменьшению его отрицательного влияния на коллекторские свойства пород.

Величина обменной емкости минералов группы гидрослюд может колебаться в широких пределах в зависимости главным образом от их гидратации, сопровождаемой выносом калия из межслоевых проме-

жутков. Процессы диагенеза пашийских коллекторов Волго-Уральской области способствовали деградации минералов группы гидрослюды и увеличению их обменной емкости. Но так как диоктаэдрические гидрослюды, цементирующие поры песчано-алевритовых пород, исходно обладают низкой обменной емкостью, то небольшие колебания величин емкости практически не отражаются на коллекторских свойствах.

Катагенетическое преобразование глинистых минералов в породах пашийских коллекторов протекало с различной интенсивностью, которая причинно связана в первую очередь с проницаемостью этих пород.

Среди аутигенных глинистых минералов наибольшим распространением в пашийских породах пользуется каолинит, развивающийся по деградированным гидрослюдам, калиевым полевым шпатам и основным плагиоклазам, а также образующийся в результате кристаллизации из растворов богатых SiO_2 и Al_2O_3 . В соответствии с проницаемостью новообразование каолинита за счет других минералов происходит либо непосредственно, либо через гидрослюдистую стадию с образованием в некоторых случаях смешаннослойных минералов типа гидрослюда — монтмориллонит, а иногда чистого монтмориллонита.

Проницаемость пород контролирует и регенерацию кварцевых зерен аутигенным кремнеземом, освобождающимся при изменении полевых шпатов и гидрослюды в каолинит, причем чем ниже проницаемость пород, тем интенсивней окварцевание. Поэтому в глинах сильно алевритистых и в алевролитах максимальное количество аллотигенных кварцевых зерен покрыто регенерационными кварцевыми каемками. Отдельные линзочки алевролита в сильно алевритистых глинах имеют даже в результате регенерации сливную кварцито-видную структуру.

Масштабы постседиментационных изменений аллотигенных глинистых и некоторых породобразующих минералов в изученных породах невелики, но представляют большой интерес для реконструкции физико-химических условий, господствовавших в данном участке земной коры в постседиментационный этап существования пород. В то время как аллотигенные глинистые минералы отражают физико-химические условия областей сноса и довольно долго способны сохраняться в обстановке, значительно отличающейся от той, в которой они образовались, аутигенные глинистые минералы являются показателями того, насколько сильно условия существования этих пород отличаются от физико-химических условий областей сноса. В описываемом случае физико-химические условия в областях сноса (каолиновая кора выветривания) почти полностью сходны с существовавшими в период катагенеза этих пород, ознаменовавшийся каолинизацией полевых шпатов и деградированных гидрослюды.

Отрицательное влияние аутигенных глинистых минералов на фильтрацию нефти через коллектор выше, чем аллотигенных минералов.

При детальном минералого-петрографическом исследовании обнаружены отчетливые различия в масштабах аутигенного глинообразования в нефтеносных и водоносных пластах пашийского горизонта при единой направленности. Эти различия обусловлены более длительным временем протекания процесса в водоносных пластах по сравнению с нефтеносными. Разная длительность процесса объясняется тем, что приход нефти в пласт сопровождается прекращением всех минералообразующих процессов или, что равнозначно, повышением устойчивости глинистых минералов под защитным действием нефтяных углеводородов и растворов органического вещества. Это связано с потерей водой ее растворяющей способности в связи с прекращением трансляционных движений молекул воды, в пустоты структуры которой входят молекулы углеводородов нефти. Главным же образом защитное действие органических молекул обусловлено ионно-обменными реакциями, в результате которых нефтяные углеводороды занимают обменные позиции глинистых минералов и прочно удерживаются на них не только поляризационными силами, но и силами Ван-дер-Ваальса, которые тем больше, чем крупнее органические ионы. Этим же обуславливается и предпочтительная сорбция глинистыми минералами органических ионов из водных растворов.

Таким образом, преобразование органического вещества, заканчивающееся формированием различных генетических типов нефтей, происходит при постоянном каталитическом воздействии минералов осадочных пород, среди которых глинистые минералы занимают ведущее место. Оно усиливается или ослабляется в зависимости от температур и давлений, свойственных этим породам. Воздействие глинистых и других минералов осадочных пород на нефтяные углеводороды прекращается только после разрушения залежи.

Глинистые породы, предохраняющие нефтяные и газовые залежи от разрушения, представляют собой, по определению автора, сложную природную систему, основными компонентами которой являются составляющие их минералы, органическое вещество и вода. Свойства этих пород как покрывок определяются характером процессов, протекающих в этой системе.

Влияние первого компонента этой сложной системы — минерального состава глин — зависит в первую очередь от кристаллохимических особенностей структуры глинистых минералов. Однако, несмотря на различия в экранирующих свойствах глин разного минерального состава, определяемые величинами их обменной емкости, все глины, лишенные примеси терригенных минералов, являются хорошими нефте- и газопорами.

Терригенные минералы, присутствующие в глинах, ухудшают их изолирующие свойства в связи с тем, что вокруг них создаются участки повышенной проницаемости. Снижение нефте- и газопорных свойств глинистых пород, содержащих примесь терригенных минералов, зависит от количества, минерального состава и структуры терригенных минералов. Масштабы этого процесса обуславливаются

характером взаимоотношений основных компонентов друг с другом (текстуры).

Структура терригенных компонентов и их взаимоотношение с породообразующими компонентами, т. е. текстура пород-покрышек относится к числу важнейших признаков, имеющих большое значение при формировании экранирующих свойств глинистых пород.

При беспорядочном распределении разрозненных зерен терригенных минералов в глинистом веществе зоны повышенной проницаемости лишены связи между собой и изолирующие свойства пород снижаются незначительно. Если же терригенные минералы расположены цепочками, слоями или удлинёнными линзами с небольшими промежутками между ними, фильтрационные возможности пород повышаются, а изолирующие снижаются в несколько раз по сравнению со случаем беспорядочного расположения такого же количества, состава и размера терригенных материалов.

Типичным текстурным признаком изученных пород-покрышек является слоистость, создаваемая ориентированным расположением в глинистой массе либо терригенных минералов, либо органических остатков. Большое значение органического вещества первого и второго типов в создании характерных текстур пород-покрышек побудило автора в разработанной классификации текстур глинистых и глинисто-алевритовых пород подразделить слоистые текстуры на текстуры, образованные терригенными компонентами, и текстуры, созданные органическим веществом. Для пород-покрышек, экранирующих газовые залежи на северо-западе Западно-Сибирской низменности, характерны текстуры, созданные органическим веществом, что обусловило их повышенные газоупорные свойства. Для пород-покрышек, предохраняющих от разрушения залежи на Быстринской и Пойкинской структурах, характерны текстуры, образованные ориентированным расположением терригенных компонентов, вследствие чего их изолирующие свойства значительно ниже.

Породы-покрышки, служащие для изоляции нефтяных и газовых залежей терригенного девона на территории Волго-Уральской области, характеризуются смешанными текстурами, в образовании которых принимают участие как терригенные минералы, так и органическое вещество. Благодаря этому их экранирующие свойства гораздо выше, несмотря на значительную примесь терригенных минералов, большую, чем в породах, вскрытых на Быстринской и Пойкинской структурах.

В многопластовых залежах месторождения нефти и газа терригенного девона Волго-Уральской области, а также нефтяных залежах Быстринской и Пойкинской структур Западной Сибири качество местных покрышек, служащих разделами залежей, играет важную, но не решающую роль, так как рассеиванию нефти и газа из нижележащих залежей препятствует вся толща вышележащих пород, в том числе и продуктивные пласты. В многопластовых месторождениях большое значение имеет качество региональной покрышки,

экранирующей не только верхнюю залежь, но и все месторождение в целом.

Второй компонент сложной системы, какой являются породы-покрышки, — органическое вещество — существенно влияет на улучшение экранирующих свойств глинистых пород. При этом в наибольшей степени улучшает нефте- и газоупорные свойства глинистых пород органическое вещество третьего типа, сорбированное глинистыми минералами из коллоидных или истинных растворов. Именно это органическое вещество служит как бы цементом, упрочивающим глинистые породы, благодаря чему они становятся лучшими покрышками, чем аналогичные породы, но лишённые сорбированного органического вещества. Иллюстрацией сказанного являются различия в качестве покрышек нефтегазовых залежей терригенного девона на территории Волго-Уральской области и нефтяных залежей мезозоя Быстринской и Пойкинской структур Западной Сибири при практически одинаковом минеральном составе вследствие почти полного отсутствия в породах последних органического вещества третьего типа и незначительного содержания органического вещества первого и второго типов. Некоторую роль в улучшении экранирующих свойств глинистых пород играет и органическое вещество второго типа, при преобразовании которого выделяются легко гидролизуемые подвижные компоненты, также сорбируемые глинистыми минералами. В глинистых породах, содержащих органическое вещество второго типа, вокруг его обрывков создаются причудливой формы участки повышенной прочности. Улучшение экранирующих свойств таких пород пропорционально содержанию в них органического вещества второго типа.

Третий компонент, входящий в состав пород-покрышек, — вода — имеет большое значение при формировании их экранирующих возможностей, так как определяет такие свойства глинистых минералов, как пластичность, набухаемость, уплотняемость и др. Для оценки роли воды в формировании покрышек важно иметь представление о структурированном состоянии слоя, непосредственно контактирующего с поверхностью глинистого минерала. Величина слоя структурированной воды у различных глинистых минералов различна. Энергетическая неоднородность воды, прочно связанной структурными единицами поверхности глинистых минералов, находится в прямой зависимости от характера ионов, занимающих обменные позиции глинистых минералов. Роль обменных ионов в изменении обменной емкости является ведущей для минералов монтмориллонитовой группы и сравнительно малой для минералов каолинитовой группы, что и обуславливает различия в экранирующих свойствах глин, сложенных этими минералами.

Воздействие поровых вод на постседиментационные изменения глинистого вещества пород тесно связано с проницаемостью, т. е. зависит от типа пород. Этим обусловлено различие в количественных соотношениях главных породообразующих глинистых минералов пород-покрышек обоих регионов, выражающееся в том, что в глинах

и сильно глинистых алевролитах гидрослюды всегда преобладают над каолинитом, тогда как в хорошо проницаемых песчаниках и алевролитах возрастает количество каолинита за счет его новообразования по деградированным гидрослюдам. В качестве стадийных продуктов такого преобразования возникают смешаннослойные минералы, а иногда и монтмориллонит. Эта закономерность, выявленная при минералогическом исследовании, подтверждена результатами статистической обработки данных электронномикроскопического исследования фракции меньше 1 мк, выделенной из различных гранулометрических типов пород.

Таким образом, процессы миграции нефти и газа через глинистые толщи и разрушение их промышленных скоплений определяются одними и теми же факторами. Разница заключается лишь в энергетике процесса.

В современных геологических условиях глинистые породы служат крышками, предохраняющими залежи нефти и газа от разрушения, и тем надежнее, чем меньше в глинах ослабленных зон и примеси песчано-алевритовых частиц и чем больше сорбированного органического вещества и текстур с органическим веществом.

При всяких диастрофизмах в истории земной коры миграция становится возможной через все породы, в том числе и глинистые, но с различной скоростью, обусловленной различиями в проницаемости пород и давлении мигрирующих нефти и газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдусин П. П. Структура коллекторов нефти. — Изв. АН УзССР, 1947, № 6, вып. 2.
- Авдусин П. П. Глинистые осадочные породы. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Авдусин П. П., Цветкова М. А. О структуре поровых пространств песчаных коллекторов нефти. — Докл. АН СССР, т. 20, № 2—3, 1938.
- Авдусин П. П., Цветкова М. А. О классификации коллекторов нефти. — Докл. АН СССР, т. 41, № 2, 1943.
- Авдусин П. П., Цветкова М. А. Роль структуры коллекторов в решении задач рациональной разработки нефтяных залежей. — Докл. АН СССР, т. 69, № 5, 1949.
- Авдусин П. П., Цветкова М. А., Кондратьева М. Г. Литология и фации палеозойских отложений Саратовского и Куйбышевского Поволжья. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта. М., Гостоптехиздат, 1962.
- Антонова Т. Ф. Некоторые физические свойства глинистых пород юры и неокома Западной Сибири. — Тр. СНИИГГИМС, 1964, вып. 32.
- Антонова Т. Ф. О классификации глинистых покрышек в разрезе центральных районов Западно-Сибирской низменности. — Тр. СНИИГГИМС, 1966, вып. 47.
- Антонова Т. Ф. Экранирующие свойства пород-покрышек Нижневартовского свода. — Бюлл. НТИ, сер. «Геология месторождений полезных ископаемых, региональная геология», 1967, вып. 2, М., ВИЭМС.
- Антонов П. Л. О диффузионной проницаемости некоторых глинистых пород. — Сб. «Геохимич. методы поисков нефти и газа». М., Гостоптехиздат, 1954.
- Антонов П. Л. О масштабах диффузионной проницаемости. Сб. «Прямые методы поисков нефти и газа». М., «Недра», 1964.
- Андреев П. Ф. и др. Превращение нефти в природе. М., Гостоптехиздат, 1958.
- Архангельский А. Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе. М. — Л., изд. Совета нефт. пром., 1927.
- Аширов К. Б. Геологические условия, определяющие высоту нефтяных залежей на месторождениях платформы. — «Геология нефти», 1957, № 8.
- Аширов К. Б. Геологическая обстановка формирования нефтяных и нефтегазовых месторождений Среднего Поволжья. М., «Недра», 1965.

Байдюк Б. В. Механические свойства горных пород при высоких давлениях и температурах. М., Гостоптехиздат, 1963.

Барс Е. А. Гидрохимические методы поисков нефтяных залежей. — «Геология нефти», 1957, № 8.

Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефтяных месторождений. — Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1958, т. 9. М.

Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефти и газа (состояние и задачи). — Сб. «Геохимич. методы поисков нефт. и газ. месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1963.

Барс Е. А., Коган С. С. Органическое вещество подземных вод нефтегазовых областей. М., «Недра», 1965.

Барс Е. А. и др. Некоторые данные о влиянии повышенных температур на переход органических веществ из горных пород в водные растворы. — Докл. АН СССР, сер. геол., т. 189, № 4, 5, 6, 1969.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.

Белоусова В. Т. К вопросу об изучении под микроскопом рассеянного в породах органического вещества. Геолог. сб. № 1. — Тр. ВНИГРИ, 1965, вып. 83.

Белоусова В. Т., Туаев Н. П. К вопросу методики изучения битумов в шлифах под микроскопом. — Докл. АН УзССР, № 11, 1948.

Белоусова В. Т., Туаев Н. П. Петрографический метод изучения битумов. — Новости нефтяной техники, сер. геол., 1949, № 3.

Берлин Т. С., Звягин Б. Б. Исследование обменной способности глин. — Сб. «Методич. руководство по петр.-минер. изучению глин». М., Госгеолтехиздат, 1957.

Благодаров М. Л. Отбеливающие земли, их свойства и применение для очистки нефтепродуктов. ОНТИ, Баку, Азнефтеиздат, 1934.

Богомолов А. И. Геохимия процессов преобразования липидных компонентов органического вещества в углеводороды и закономерности в составе нефтей. Дисс. на соиск. уч. степ. доктора геол.-минерал. наук, Л., ВНИГРИ, 1969.

Богомолов А. И., Горская А. И., Мессинева М. А. О факторах, обуславливающих преобразование органического вещества в нефть. — Сб. «Происхождение нефти». М., Гостоптехиздат, 1955.

Богомолов А. И., Хотынцева Л. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глиной. Сообщение I. Превращение стеариновой кислоты. — Тр. ВНИГРИ, 1960, вып. 155, № 6.

Богомолов А. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глиной. Сообщение II. Превращение олеиновой кислоты. — Тр. ВНИГРИ, 1961, вып. 174, № 7.

Бойкий Г. В. Введение в кристаллохимию. М., Изд-во МГУ, 1953.

Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.

Бороздина З. И., Клецев А. И., Клубов В. А. Некоторые принципиальные особенности глубинной тектоники Волго-Уральской нефтеносной области. — Докл. АН СССР, т. 148, № 4, 1963.

Ботвинкина Л. Н. Морфологическая классификация слоистости осадочных пород. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1959, № 6.

Ботвинкина Л. Н. Методическое руководство по изучению слоистости. М., «Наука», 1965.

Ботнева Т. А. и др. Закономерности размещения залежей нефти и газа в Западном Предкавказье. Международный геологический конгресс, XXII сессия. Доклады советских геологов. М., «Недра», 1964.

Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.

Брод И. О. Залежи нефти и газа. Формирование и классификация. М., Гостоптехиздат, 1951.

Бушинский Г. И. Петрография и некоторые вопросы генезиса Егорьевских фосфоритов Московской области. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1937, т. 15, вып. 5.

Бушинский Г. И. Геохимия осадочного процесса. Спутник полевого геолога-нефтяника, т. I. М., Гостоптехиздат, 1954.

Бушинский Г. И. Петрография и некоторые вопросы генезиса Вятских фосфоритов. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1956, т. 16, № 2.

Бушинский Г. И. О диагенезе в связи с генезисом огнеупорных глин, осадочных железных руд и бокситов. — Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1956.

Вассоевич Н. Б. Слоистость в свете учения об осадочной дифференциации. — Изв. АН СССР, 1950, сер. геол., № 5.

Вассоевич Н. Б. Условия образования флиша. М., Гостоптехиздат, 1951.

Вассоевич Н. Б. О некоторых флишевых текстурах (знаках). — Тр. Львовск. геол. об-ва при Гос. ун-те им. И. Франко, геол. сер., 1953, вып. 3.

Вассоевич Н. Б. Текстура осадочных пород. В кн. «Справочное руководство по петрографии осадоч. пород». М., Гостоптехиздат, 1958.

Вассоевич Н. Б. О главнейших задачах исследования по проблеме генезиса нефти. Сб. «Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований». М., Изд-во АН СССР, 1963.

Вассоевич Н. Б., Нейман Г. В. О зависимости свойств гипергенно измененных нефтей от их запасов в залежах. — «Геология нефти и газа», 1964, № 7.

Вебер В. В. Фации осадков, благоприятные для накопления исходного (для нефти) органического материала. — Сб. «Происхождение нефти». М., Гостоптехиздат, 1955.

Вебер В. В. и др. Современные аналоги нефтеносных фаций. Опыт комплексного исследования. М., Гостоптехиздат, 1950.

Вебер В. В., Горбунова Л. И. О роли минералогического состава пелита в процессах битумообразования. — «Советская геология», 1961, № 11.

Вебер В. В., Горбунова Л. И. Минералогический состав пелитовой фракции нефтяных пород, как показатель условий их образования. — Сб. «Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований». М., Изд-во АН СССР, 1963.

Веденеева Н. Е. Иммерсионный метод измерения показателей преломления под микроскопом. М., Геолразведиздат, 1933.

Веденеева Н. Е. Изменение спектров красителей при адсорбции на минералах глин. — «Журнал физической химии», 1947, т. 21, вып. 8.

Веденеева Н. Е. Связь спектров поглощения тиазиновых красителей с состоянием их фиксации на кристаллической поверхности. — Докл. АН СССР, т. 98, № 4, 1954.

Веденеева Н. Е. Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей (спектро-фотометрический метод). — Сб. «Вопросы минералогии

- осадочных образований», кн. 3—4, Львов, Изд-во Львовского ун-та, 1958.
- Вернадский В. И.** Очерки геохимии. Изд. 4-е. М., Госгеолнефтеиздат, 1934.
- Вернадский В. И.** Опыт описательной минералогии. Избр. труды, т. II, 1955, М., Изд-во АН СССР.
- Викулова М. Ф.** Текстуры и структуры глинистых пород. Т. I и II. М., Госгеолтехиздат, 1948.
- Викулова М. Ф.** Процессы глинообразования в осадочных толщах. Сб. «Материалы по геологии, минералогии и использованию глин в СССР». М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Викулова М. Ф., Звягин Б. Б.** Исследование смесей глинистых минералов. — Докл. АН СССР, т. 130, № 1, 1960.
- Викулова М. Ф.** и др. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Виноградов А. П.** Химический и элементарный состав организмов моря. — Тр. биохимич. лабор. АН СССР, 1935, т. VI.
- Виноградов А. П., Галимов Э. М.** Изотопия углерода и проблема происхождения нефти. — «Геохимия», 1970, № 3.
- Гербер М. И.** и др. Изучение битума, извлеченного из осадочных пород сжатыми углеводородными газами. Сб. «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Гербер М. И.** и др. Изучение битумоидов, извлеченных из осадочных пород сжатыми углеводородными газами. — «Геология нефти и газа», 1966, № 6.
- Гинзбург И. И.** Опыт характеристики генетических типов глинистых образований. — Изв. Петроградского политехн. ин-та, т. 23. Петроград, 1915.
- Гинзбург И. И.** Стадийное выветривание минералов. Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». М., Изд-во АН СССР, 1946.
- Гинзбург И. И.** Некоторые физико-химические моменты в образовании глин. Сб. «Исследование и использование глин». Львов, Изд-во Львовского ун-та, 1958.
- Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А.** Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Глинка К. Д.** Исследования в области процессов выветривания. — «Почвоведение», 1904, № 4.
- Глинка К. Д.** Почвоведение. М., Сельхозгиз, 1938.
- Горбунова З. Н.** Высокодисперсные минералы в осадках Индийского океана. — Докл. АН СССР, т. 134, № 4, 1960.
- Горбунова З. Н.** Глинистые и другие высокодисперсные минералы в осадках Берингова моря. — «Океанология», т. 2, 1962, № 6.
- Горбунова З. Н.** Глинистые минералы в осадках Тихого океана. — «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 1.
- Горбунова З. Н.** Минералы группы монтмориллонита в осадках Тихого океана. — «Океанология», т. 3, 1963, № 5.
- Григорьев С. М.** О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Губкин И. М.** Учение о нефти. Изд. 1-е. М., Госнефтеиздат, 1932.
- Губкин И. М.** Учение о нефти. Изд. 2-е. М., ОНТИ, 1937.
- Гуляева Л. А.** Геохимия терригенных отложений девона Урало-Поволжья. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Гуляева Л. А. Геохимические фации, окислительно-восстановительные обстановки и органическое вещество осадочных пород. — «Советская геология» 1955, сб. № 47.

Гуляева Л. А., Завьялов В. А., Поделько Е. А. Геохимия доманиковых отложений Волго-Уральской области. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Гуляева Л. А., Гамаюнова Т. Н. Битум и остаточное органическое вещество доманиковых отложений Башкирии. Сб. «Геохимия нефти и нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1962.

Гурари Ф. Г. Структурные особенности мезозойского чехла Западно-Сибирской низменности. — «Геология нефти», 1957, № 8.

Гурари Ф. Г. и др. Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности — новой нефтяной базы СССР. Новосибирск, изд. Сиб. отд. АН СССР, 1963.

Гурова Т. И., Казаринов В. П. Литология и палеогеография Западно-Сибирской низменности в связи с нефтегазоносностью. М., Гостоптехиздат, 1962.

Дацко В. Г. О балансе органического вещества в Черном море. — Тр. Азово-Черном, науч.-иссл. ин-та морск. рыб. хоз-ва и океанографии, 1955, вып. 16.

Дацко В. Г. Ориентировочный баланс органического вещества в Азовском море. — Тр. Азово-Черном. науч.-иссл. ин-та морск. рыб. хоз-ва и океанографии, 1955, вып. 16.

Двали М. Ф. Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. М., Гостоптехиздат, 1963.

Двали М. Ф. Возможные процессы, геологические условия и время первичной миграции. — Сб. «Генезис нефти и газа», М., «Недра», 1967.

Дегенес Э. Т. Органическая геохимия. М., «Мир», 1967.

Диккенштейн Г. Х., Аржевский Г. А., Строганов В. Н. Роль глинистых покровов при формировании газовых залежей. — «Геология нефти и газа», 1965, № 3.

Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. М., Гостоптехиздат, 1948.

Добрянский А. Ф., Андреев П. Ф., Богомолов А. И. Некоторые закономерности в составе нефтей. — Тр. ВНИГРИ, 1958, вып. 123, № 5.

Евдокимова Т. И. Зависимость высот газовых залежей северо-восточного Сахалина от мощностей глинистой покрывки. — «Геология нефти и газа», 1967, № 10.

Еременко Н. А. Основы геологии нефти и газа. М., Гостоптехиздат, 1961.

Еременко Н. А., Милешина А. Г. Фильтрация нефтей через глинистые породы. — Новости нефтяной и газовой техники, сер. геол., 1961, № 9.

Еременко Н. А., Неручев С. Г. Первичная миграция в процессе погружения и литогенеза осадков. — «Геология нефти и газа», 1968, № 9.

Ероцев-Шак В. А. Каолинит в осадках Атлантического океана. — Докл. АН СССР, т. 137, № 3, 1961.

Ероцев-Шак В. А. Иллит в осадках Атлантического океана. — Докл. АН СССР, т. 137, № 4, 1961.

Жигач К. Ф., Яров А. Н. Оценка набухаемости глин. — Изв. вузов. «Нефть и газ», 1959, № 10.

Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н. Сжатые углеводородные газы как раствори-

тели нефти и нефтяных остатков. М., Изд-во АН СССР, отд. техн. наук, 1957, № 11—12.

Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н. Об оценке соотношений объемов газовой и жидкой фаз в нефтегазоконденсатных залежах по данным лабораторного моделирования. — «Геология нефти и газа», 1961, № 7.

Жузе Т. П., Ушакова Г. С., Юшкевич Г. Н. Влияние высоких давлений и температур на содержание и свойства конденсата в газовой фазе газонефтяных месторождений. — «Геохимия», 1962, № 8.

Жузе Т. П. и др. Об использовании данных по составу фаз в системе нефть — газ при высоких давлениях для суждения о генезисе некоторых залежей. — «Геология нефти и газа», 1963, № 4.

Жузе Т. П., Сафронова Т. П. Экспериментальное исследование закономерностей переноса углеводородов (битума) через осадочные породы сжатыми газами. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Завьялов В. М., Старинский В. А. О роли слабо проницаемых толщ в формировании залежей нефти и газа Днепровско-Донецкой впадины. — Сб. «Геология и геохимия нефтяных месторождений», т. II. Киев, «Наукова думка», 1965.

Залов Т. М. О нефтеотдаче пластов. — «Геология нефти», 1958, № 6.
Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.

Зелинский Н. Д. О химической природе углеводородов, полученных разложением балхашита. — Избр. труды, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1941.

Зелинский Н. Д. Холестерин как материнское вещество нефти. Избр. труды, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1941.

Зелинский Н. Д., Лавровский К. П. Олеиновая, пальметиновая и стеариновая кислоты как материнские вещества нефти. — Избр. труды, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1941.

Зелинский Н. Д., Лавровский К. П. Воска и богхедовые угли как материнские вещества нефти. — Избр. труд, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1941.

Земятченский П. А. Выветривание полевых шпатов в связи с почвообразованием. — Тр. Почв. ин-та АН СССР, 1933, т. 8, вып. 1.

Земятченский П. А. Глины СССР. М., Изд-во АН СССР, 1935.

Казаков А. В., Горбунова Л. И. Глауконит как индикатор фаций. Рефераты науч.-иссл. работ за 1945 г. Отд. геол.-геогр. наук. М., Изд-во АН СССР, 1947.

Казаринов В. П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. М., Гостоптехиздат, 1958.

Казьмина Т. И. Геохимические условия образования девонских и более древних отложений Волго-Уральской области. Сб. «Об условиях образования нефти». — Тр. ВНИГРИ, нов. сер. 1955, вып. 82.

Калинко М. К. Основные закономерности распределения нефти и газа в земной коре. М., «Недра», 1964.

Калинко М. К. Неорганическое происхождение нефти в свете современных данных. М., «Недра», 1968.

Калицкий К. П. Геология нефти. Серия нефт. и сланц. хоз-ва, № 11, 1921 (лекции, читанные в Петроградск. горном ин-те).

Капелюшников М. А., Жузе Т. П., Закс С. Л. Физическое состояние нефти,

газа и воды в условиях нефтяного пласта. — Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1952, № 11.

Карнова Г. В. Глинистые минералы и постседиментационные изменения каменноугольных терригенных отложений Большого Донбасса. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. геол.-минер. наук, М., ГИН АН СССР, 1967.

Карцев А. А. Геохимические закономерности размещения нефтей разного состава в недрах. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. геол.-минер. наук. М., МИНХ и ГП, 1960.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.

Катченков С. М. Микроэлементы в нефтях. Сб. «Происхождение нефти и газа». М., Гостоптехиздат, 1960.

Клубова Т. Т. Петрографическая характеристика отложений красноцветной толщи Прибалханского района Западной Туркмении. — Тр. ин-та нефти АН СССР, 1956, т. VII.

Клубова Т. Т. О минералогическом составе глинистых пород красноцветной толщи Прибалханского района Западной Туркмении. — Докл. АН СССР, т. 112, № 3, 1957.

Клубова Т. Т. Некоторые данные о закономерностях в распределении фаций коллекторов нефти на территории Прибалханской депрессии. — Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1958, т. IX.

Клубова Т. Т. Глинистые осадочные породы нижнего мела Западно-Сибирской низменности. — Сб. аннотаций работ Ин-та нефти АН СССР за 1957 г. Изд-во АН СССР, 1958.

Клубова Т. Т. Минералого-петрографическая характеристика меловых глин и алевролитов Березовской скв. 1-р. — Тр. ИГиРГИ АН СССР, 1960, т. I.

Клубова Т. Т. Диагенетические и эпигенетические минералы в меловых глинах из Омской опорной скважины. — Докл. АН СССР, т. 134, № 4, 1960.

Клубова Т. Т. Результаты изучения влияния катионов электролитов на минералогический состав коллоидной фракции глин. — Новости нефтяной и газовой техники, отдел. геол., 1961, № 2.

Клубова Т. Т. О генезисе меловых глин Западно-Сибирской низменности. — Докл. АН СССР, т. 137, № 4, 1961.

Клубова Т. Т. Опыт использования кривых гравитационного анализа для установления генезиса глинистых пород. — Новости нефтяной и газовой техники, отд. геол., 1961, № 2.

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

Клубова Т. Т. Об участии глинистых минералов в процессе нефтеобразования. — Докл. АН СССР, т. 157, № 5, 1964.

Клубова Т. Т. Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов. М., «Наука», 1965.

Клубова Т. Т. Результаты изучения влияния давления на бентонитовые глины и некоторые особенности их генезиса. — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1965, № 12.

Клубова Т. Т. Аутигенное глинообразование в пашийских отложениях Урало-Поволжья. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1966, т. XVI, № 4.

Клубова Т. Т. Аллотигенные и аутигенные глинистые минералы в песчано-алевритовых и глинистых породах пашийского горизонта Урало-Поволжья. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 12.

Клубова Т. Т. Об устойчивости глинистых минералов в различных типах осадочных пород. Тезисы доклада на II Всесоюз. совещ. по исслед. и использ. глин. М., «Наука», 1966.

Клубова Т. Т. О характере взаимодействия глинистых минералов и органического вещества в процессе нефтеобразования. Тезисы доклада на II Всесоюз. совещ. по исслед. и использ. глин. М., «Наука», 1966.

Клубова Т. Т. Каталитические реакции на глинистых минералах и их роль в генезисе нефти. Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Клубова Т. Т. Влияние глинистых примесей на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород. Рефер. сб. научно-иссл. работ ИГиРГИ за 1965 г. М., «Наука», 1967.

Клубова Т. Т. Специфика участия глинистых минералов в формировании порового пространства коллекторов. — Бюлл. МОИП, отдел. геол., 1968, т. 43, № 1.

Клубова Т. Т. О каталитическом участии глинистых минералов в преобразовании органического вещества (в связи с генезисом нефти). Сб. «Материалы научн. конф. по проблемам нефт. и газ. месторождений». М., «Недра», 1968.

Клубова Т. Т. Взаимодействие глинистых минералов и органического вещества при нефтеобразовании. Сб. «Геология и нефтегазоносность юго-восточного Урало-Поволжья». М., «Недра», 1968.

Клубова Т. Т. Минералогическое и экспериментальное изучение устойчивости глинистых минералов в различных типах осадочных пород. Сб. «Физич. и химич. процессы и фации». М., «Наука», 1968.

Клубова Т. Т. О текстурных особенностях пород, экранирующих нефтегазовые залежи. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1968, т. 43, № 4.

Клубова Т. Т. Минералого-петрографические и физико-химические свойства пород-покрышек. Рефер. сб. научно-иссл. работ ИГиРГИ за 1968 г. М., «Недра», 1969.

Клубова Т. Т. Влияние глинистых примесей на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород (на примере пашийских отложений Урало-Поволжья). М., «Наука», 1970.

Клубова Т. Т., Макаров О. К. Глинистые минералы пород-покрышек газовых месторождений северо-запада Западно-Сибирской низменности. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1968, т. 43, № 4.

Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. В кн. «Справочное руководство по петрографии осадоч. пород», т. I, М., Гостоптехиздат, 1958.

Кованько Н. Д., Савченко В. П. О формировании нефтяных и газовых месторождений Урало-Волжской области. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Козлов А. Л. Формирование и размещение нефтяных и газовых залежей. М., Гостоптехиздат, 1959.

Колганов В. И. О конечной нефтеотдаче песчаных пластов при водонапорном режиме. — Тр. Гипровостокнефть, 1961, вып. III.

Колганов В. И. Подсчет остаточных извлекаемых запасов нефти в пластах с водонапорным режимом. «Нефтепромысловое дело», 1964, № 8.

Кондратьева М. Г. Литология, фации и нефтеносность девонских отложений Саратовского Поволжья. — Сб. «Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности юго-восточных районов Русской платформы». Тр. ВНИГНИ, 1959, вып. 22.

Кондратьева М. Г. Закономерности в распределении фаций и мощности девона Саратовского Поволжья. — Сб. «Геологическое строение и разработка нефтяных и газовых месторождений Нижнего Поволжья». Тр. ВНИГНИ, 1960, вып. 28.

Конюхов И. А. О зависимости петрофизических свойств терригенных пород от их литологии. — Вестн. МГУ, 1961, № 3.

Коссовская А. Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впадины и Западного Верхоянья. — Тр. ГИН АН СССР, 1962, вып. 63.

Коссовская А. Г. Типизация и генетическое значение смешаннослойных минералов глин. — Сб. «Физич. методы исследов. минер. осад. пород». М., «Наука», 1966.

Коссовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А. К истории триоктаэдрических слюд в осадочных породах. — «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 2.

Котяхов Ф. И. Основы физики нефтяного пласта. М., Гостоптехиздат, 1956.

Крашенинников Г. Ф. Косая слоистость и некоторые другие наблюдения текстур в угленосной толще Челябинского бассейна. — Сб. «Косая слоистость и ее геологическая интерпретация». Тр. ВИМС, 1940, вып. 163.

Кувыкин С. И. и др. О нефтеотдаче в условиях неоднородного пласта. — «Геология нефти и газа», 1961, № 12.

Кузнецов А. В. Физико-географические условия отложений пашийских слоев на юго-востоке Татарии. — Тр. ВНИИ, 1957, вып. 11.

Кульчицкий Л. И. О применении «метода красителей» в минералогическом анализе глин и пути практического использования цветных реакций глин с органическими красителями. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 2.

Кусаков М. М. Поверхностные явления и капиллярные эффекты при движении нефти, воды и газа в пласте. — Тр. совещ. по развитию работ в области вторичных методов добычи нефти. Баку, Изд-во АН АзССР, 1953.

Кусаков М. М., Мекеницкая Л. И. Исследование состояния связанной воды на моделях газовых и нефтяных коллекторов. — Тр. МИНХиГП, 1959, вып. 25.

Лазарева В. М. Минералогические и физические особенности глинистых покрывок газовых месторождений Западного Предкавказья. Тезисы доклада на II Всесоюз. совещ. по исслед. и использован. глин. М., «Наука», 1966.

Лазарева В. М., Елизарова Е. Н. Некоторые закономерности состава глинистых минералов и битумов в продуктивных горизонтах и покрывках нижнемеловых отложений Западного Предкавказья. — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1969, № 8.

Лазаренко Е. К. Некоторые вопросы изучения глинистых минералов и глин. — Сб. «Исследование и использование глин», Львов, Изд-во Львовского ун-та, 1958.

Лапук Б. Б. Об установившемся движении газированной жидкости в пористой среде. — «Нефтяная промышленность СССР», 1941, № 5.

Ларин А. Я., Фрост А. В. Превращение ацетона над активными алюмосиликатами. — Докл. АН СССР, т. 54, № 5, 1946.

Ларин А. Я., Фрост А. В. Превращение кетонов над активными алюмосиликатами. — Докл. АН СССР, т. 59, № 7, 1948.

Ларская Е. С. О некоторых особенностях в распределении рассеянного органического вещества в мезокайнозойских отложениях Западного Предкавказья. — «Геохимия», 1965, № 12.

Ларская Е. С. Рассеянное органическое вещество мезо-кайнозойских отложений. — Сб. «Нефтематеринские свиты Западного Предкавказья». М., «Недра», 1966.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд-во ЛГУ, 1957.

Лебедев В. И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлор-кальциевых глубинных вод. — Сб. «Проблемы геохимии». М., «Наука», 1965.

Левенсон В. Э. Геохимическая битуминология и ее проблемы. т. I—IV. М., Изд-во АН СССР и «Наука», 1960—1964.

Левенсон В. Э., Кузнецова Н. П., Максимова С. Н. Введение в общее исследование битуминологии Урало-Поволжья и результаты битуминологического изучения Саратовской области. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Левенсон В. Э., Кузнецова Н. П., Максимова С. Н. К битуминологии палеозоя Татарии и Бакширии. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Леворсен А. И. Геология нефти. Пер. с англ. под ред. С. И. Миронова. М., Гостехиздат, 1958.

Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М., Гостехиздат, 1947.

Линецкий В. Ф. Миграция нефти и формирование ее залежей. Киев, «Наукова думка», 1965.

Логвиненко Н. В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. М., «Наука», 1968.

Логвиненко Н. В., Шуменко С. И. К термографии каолинитов и глинистых минералов. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 6. М., Изд-во АН СССР.

Ломоносов М. В. О слоях земных и другие работы по геологии. М., Госгеол-издат, 1949.

Ломтадзе В. Д. Условия выжимания воды и нефти из глин. — Записки Ленингр. горн. ин-та, т. 25, вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1951.

Ломтадзе В. Д. Изменения влажности глин при уплотнении их большими нагрузками. — Записки Ленингр. горн. ин-та, т. 29, вып. 2, Л., Изд-во ЛГУ, 1953.

Ломтадзе В. Д. Стадии формирования свойств глинистых пород при их литификации. — Докл. АН СССР, т. 102, № 4, 1955.

Ломтадзе В. Д. Результаты экспериментального изучения уплотняемости глин под действием гравитационной нагрузки. Сб. «Материалы по геологии, минералогии и использованию глин в СССР». М., Изд-во АН СССР, 1958.

Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. — Изв. вузов «Геология и разведка», 1959, № 9.

Макаров О. К. К вопросу формирования газовых залежей в готерив-барремских отложениях Березовского газоносного района. — Сб. «Геология и разведка газ. и газоконденс. месторождений», № 1, 1968.

Максимов С. П. Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в палеозойских отложениях (на примере южных районов Волго-Уральской нефтегазоносной области). М., «Недра», 1964.

Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М. «Наука», 1964.

Маркевич В. П. История геологического развития и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности. М., «Наука», 1966.

Маскет М. Физические основы технологии добычи нефти. М., Гостоптехиздат, 1953.

Менделеев Д. И. О происхождении нефти. — Журнал Русского хим. об-ва, отд. I, т. 9, вып. 2, 1877.

Менделеев Д. И. Нефтяная промышленность в Северо-Американском штате Пенсильвания и на Кавказе. Соч. т. 10, М., Гостоптехиздат, 1949.

Миессеров К. Г., Морозова О. Е., Петров А. А. Каталитические свойства активизированной окиси алюминия. — «Органическая химия», 1955, т. 25

Микей И. Я. К вопросу о химической природе и строении глауконита. Сб. «Академику В. И. Вернадскому к 50-летию науч. и педагогич. деятельности». М., Изд-во АН СССР, 1936.

Милешина А. Г., Сафонова Г. И., Канаева Н. А. Влияние минералогического состава пород на фильтрующуюся через них нефть. — «Геология нефти и газа», 1959, № 2.

Милешина А. Г., Сафонова Г. И. Некоторые данные по влиянию процесса фильтрации на состав нефтей. — Тр. ВНИГРИ, 1959, вып. 17, Геохим. сб. № 2.

Милешина А. Г., Сафонова Г. И. Экспериментальное изучение изменения состава нефтей в зависимости от температуры, давления и литологического состава пород. — Сб. «Вопросы геохимии нефтеносн. областей». М., ГОСИНТИ, 1960.

Милешина А. Г., Сафонова Г. И. Об изменении химического состава нефтей под влиянием адсорбционных свойств глинистых пород. — «Геология нефти и газа», 1963, № 8.

Милло Ж. Геология глин. М., «Недра», 1968.

Миронов С. И., Соколова М. Н. О первичной миграции углеводородов и других компонентов нефти под действием сжатых газов. — Сб. «Геохимия нефти и нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1962.

Миронов Ю. К., Ровнин Л. И., Казаринов В. П. Прогнозы нефтегазоносности Западно-Сибирской низменности. М., Гостоптехиздат, 1958.

Мирчинк М. Ф. Нефтепромысловая геология. М., Гостоптехиздат, 1946.

Мирчинк М. Ф. и др. О закономерностях размещения нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963.

Михайлова Н. А. Характеристика кварца терригенной толщи девона и возможных источников его сноса. М., «Наука», 1964.

Михайлов Б. М. Минералого-петрографическая характеристика глинистых толщ верхнего мела и палеогена Покурской опорной скважины в Западной Сибири. — Сб. «Материалы по литологии», ВСЕГЕИ. Л., Гостоптехиздат, 1956.

Михайловский Г. П. Несколько соображений о происхождении Кавказской нефти. — Изв. Геол. Ком., т. 25, № 6, Спб., 1906.

Мухаринская И. А. Зависимости между параметрами, характеризующими коллекторские свойства продуктивных пород (на примере Шебелинского газо-

вого месторождения). — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1964, № 6.

Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков. М., «Недра», 1965.

Наливкин Д. В. Учение о фациях. Ч. I и II. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Наметкин С. С. Химия нефти. М., изд-во АН СССР, 1951.

Неницеску К. Д. Органическая химия. Т. I и II. М., Изд-во иностр. лит., 1963.

Нестеров И. И. Методика изучения и классификация платформенных локальных структур Западно-Сибирской низменности. — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1964, № 10.

Нестеров И. И. и др. Нефтегазосодержащие комплексы мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности. — Бюлл. НТИ, сер. геология, методы поисков и разведки месторождений нефти и газа. 1969, № 5, М., ВИЭМС.

Носов Г. И., Влодарская В. Р. Соотношения глинистых минералов и органического вещества в нефтематеринских отложениях южного борта Азово-Кубанского прогиба. — «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 2.

Носов Г. И., Влодарская В. Р. О некоторых факторах битумообразования. Сб. «Нефтематеринские свиты Западного Предкавказья». М., «Недра», 1966.

Носов Г. И., Влодарская В. Р. О генетической связи нефтегазонасности Предкавказья и Закавказья с минералогическими типами глинистых пород. — «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 3.

Носов Г. И., Бакун Н. И. Об устойчивости глинистых минералов при тектонических деформациях в зонах разрывов. — «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 4.

Обрядчиков С. Н. Температурные условия образования нефти в природе. — «Нефтяное хозяйство», 1946, № 3—4.

Ованесов Г. П. Формирование нефти и газа в Башкирии, их классификация и методы поисков. М., Гостехиздат, 1962.

Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, изд. АН УССР, 1961.

Овчаренко Ф. Д. и др. Коллоидная химия палыгорскита. Киев, изд-во АН УССР, 1963.

Орлова Н. А. Структурные особенности и петрографический состав нефтеносных и водоносных пластов в отложениях девона и карбона Татарии, Башкирии и Куйбышевского Заволжья. — Сб. «Аннотация работ Ин-та нефти по геологии нефти и газа за 1957 г.», М., Изд-во АН СССР, 1958.

Орьев Л. Г. Битуминозные конкреционные образования среднетриасовых отложений Челябинского и Анохинского грабен. — Докл. АН СССР, т. 135, № 4, 1960.

Петров А. А. О превращении кислот жирного ряда в углеводороды — под высоким давлением (К вопросу об образовании нефти нафтенового типа). — Журнал Русского физ.-хим. общ-ва, часть химич., 1929, т. 59, вып. 9.

Петрова Ю. Н., Карпова И. П., Мандрыкина Ю. А. К вопросу о химическом составе твердых углеводородов органического вещества пород. — Тр. ВНИГРИ, 1958, вып. 123. Геохимич. сб. № 5.

Петров А. А. Строение нефтяных углеводородов и проблема происхождения нефти. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Петров А. А., Михновская А. А., Бедов Ю. А. Некоторые особенности

строения нефтяных углеводородов и проблема происхождения нефти. — Сб. «Нефтехимия». Ашхабад, Изд. АН Туркм. ССР, 1963.

Петров А. А. и др. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем. Термокаталитическое превращение олеиновой кислоты. — Сб. «Среда и процессы нефтеобразования». М., «Наука», 1964.

Петров А. А., Захаренко В. А., Брянская Е. К. Закономерности в составе бензиновых фракций как отражение процессов метаморфизма нефтей. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Петров В. П. Геолого-минералогические исследования уральских белых глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще. — Тр. ГИН АН СССР, сер. петр., 1948, вып. 99, № 29.

Петров В. П. Характер минералообразования при древнем выветривании различных пород. — Сб. «Материалы по геологии, минер. и использ. глин в СССР». М., Изд-во АН СССР, 1958.

Петров В. П. Геологическое значение изменчивости и устойчивости глинистых минералов. — Сб. «Геохимия, петрогр. и минералогия глинистых образований». М., Изд-во АН СССР, 1963.

Польнов Б. Б. Избранные труды. М., Изд. АН СССР, 1956.

Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах. — Сб. «Докл. к собр. междунар. комиссии по изучению глин». М., Изд-во АН СССР, 1960.

Прозорович Г. Э. О распределении глинистых минералов и малых химических элементов в глинистых фракциях из пород неокома Западно-Сургутского месторождения нефти (Западная Сибирь). — Докл. АН СССР, т. 174, № 4, 1967.

Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. — «Проблемы советской геологии», 1933, № 1.

Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Т. I и II. М., Гостоптехиздат, 1940.

Пустовалов Л. В. О терригенно-минералогических фациях. — Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 22, 1947, вып. 5.

Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных пород и их геологическое значение. — Тр. ГИН АН СССР, 1956, вып. 5.

Пустовалов Л. В., Султанов А. Д. О распределении «тяжелых» минералов по типам пород продуктивной толщи Прикуринской низменности. — Докл. АН СССР, т. 52, № 2, 1946.

Пустовалов Л. В., Султанов А. Д. О сопряженности гранулометрического, минералогического и химического состава пород продуктивной толщи Прикуринской низменности. — Докл. АН СССР, т. 52, № 3, 1946.

Райтбурд Ц. М. Применение рентгеноструктурного анализа для изучения кристаллографической ориентировки глинистых минералов. Изучение текстур деформации пасты каолинитовой глины. — Сб. «Исследование и использование глин», Львов, Изд-во Львовского ун-та, 1958.

Райтбурд Ц. М. Изучение микроструктуры глин рентгеноструктурным методом. — Сб. «Доклады к собранию Междунар. комиссии по изучению глин». М., Изд-во АН СССР, 1960.

Райтбурд Ц. М., Кульчицкий Л. И., Слонимская М. В. О природе энергетической неоднородности адсорбированной воды глин. — Сб. «Физико-химич. механика почв, грунтов, глин и строительных материалов». Ташкент, 1966.

Райтбурд Ц. М., Царева А. М., Пономарев В. В. Методика изучения текстуры глинистых пород. — Тематич. сб. ВСЕГИНГЕО № 7 «Современные методы изучения физ.-химич. свойств горных пород». М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1968.

Ратеев М. А. Пржилки эпигенетического каолинита в глинистых породах воркутской свиты. — Докл. АН СССР, т. 115, № 1, 1957.

Ратеев М. А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. М., «Наука», 1964.

Ратеев М. А., Покидин А. К., Хейров М. Б. О диагенетических изменениях глинистых минералов в разрезе плиоценовых и постплиоценовых отложений Каспийского моря (по данным глубокого бурения). — Докл. АН СССР, т. 148, № 1, 1963.

Ратеев М. А. и др. Климатическая зональность размещения глинистых минералов в осадках Мирового океана. — «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 3.

Рентгартен Н. В. Новообразования минералов титана в песчаных породах угленосных свит. — Докл. АН СССР, т. 102, № 1, 1955.

Родионова К. Ф. Геохимия рассеянного органического вещества. М., «Недра», 1967.

Ростовцев Н. Н. Западно-Сибирская плита. — Сб. «Тектоника нефтегазосносных областей», т. 2. М., Гостоптехиздат, 1958.

Ронов А. Б., Хлебников З. В. Химический состав важнейших генетических типов глин. — «Геохимия», 1957, № 6.

Рухин Л. Б. Основы литологии. Изд. 2-е. М., Гостоптехиздат, 1961.

Рюденберг К. Физическая природа химической связи. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. литер., 1964.

Савченко В. П. Вопросы формирования нефтяных и газовых месторождений. — «Нефтяное хозяйство», 1952, № 5.

Савченко В. П. Условия формирования залежей газа и нефти при струйной миграции в водонасыщенных породах. — Сб. «Вопросы геологии нефт. месторождений». Тр. ВНИИ, 1958, вып. 14.

Самойлов О. Я. О гидратации ионов электролитов в водных растворах. — Докл. АН СССР, т. 77, № 4, 1951.

Самойлов О. Я. Современные представления о структуре воды и водных растворов электролитов. — Сб. «Растворимость и выщелачивание горных пород». М., Госстройархиздат, 1957.

Саркисян С. Г., Михайлова Н. А. Палеогеография времени отложения терригенной толщи Башкирии и Татарии. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Сауков А. А. О причинах ограниченности числа минералов. Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». М., Изд-во АН СССР, 1946.

Сверчков Г. П. Формирование нефтяных и газовых залежей в северо-западной части Западно-Сибирской низменности. — «Геология нефти и газа», 1958, № 6.

Сверчков Г. П. Перспективы нефтегазоносности мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности. — Тр. ВНИГРИ, 1964, вып. 236.

Седлецкий И. Д. Титан и коллоидно-дисперсные минералы зоны гипергенеза. — Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». М., Изд-во АН СССР, 1946.

Сергеев Е. М. Грунтоведение. М., изд-во МГУ, 1959.

- Сердюченко Д. П.** О классификации монтмориллонитовых минералов. — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 10, Львов, изд-во Львовского ун-та, 1956.
- Скопинцев Б. А.** Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — Тр. Гос. океаногр. ин-та, 1950, вып. 17, № 29.
- Скопинцев Б. А., Крылова Л.** Вынос органического вещества крупнейшими реками Советского Союза. — Сб. «К познанию диагенеза осадков», М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Смит П. В.** Исследования по проблеме происхождения нефти. Углеводороды в современных осадках. М., Гостоптехиздат, 1956.
- Смолянинова Н. Н., Молева Р. А., Органиова Н. И.** Новый базальюмниевый член ряда монтмориллонит — соконит. — Сб. «Доклады к собр. Междунар. комиссии по изучению глин». М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Снарский А. Н.** Первичная миграция нефти. — «Геология нефти и газа», 1962, № 11.
- Соколов В. А.** Очерки генезиса нефти. М., Гостоптехиздат, 1948.
- Соколов В. А.** Процессы образования и миграции нефти и газа. М., «Недра» 1965.
- Соколов В. А.** и др. Моделирование процессов термокаталитического превращения органического вещества в естественных геологических условиях. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Наука», 1968.
- Стадников Г. Л.** Происхождение углей и нефти. М., Изд-во АН СССР, 1937.
- Старикова Н. Д.** Органическое вещество в жидкой фазе осадков Черного моря. — Сб. «К познанию диагенеза осадков». М., изд-во АН СССР, 1959.
- Страхов Н. М.** Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1953, № 5. М., Изд-во АН СССР.
- Страхов Н. М.** Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. — Сб. «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Страхов Н. М.** Основы теории литогенеза. т. I—III. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С.** О содержании и формах органического вещества в осадках нижнепермской соленой лагуны Башкирского Приуралья. — Докл. АН СССР, т. 45, № 8, 1944.
- Страхов Н. М., Родионова К. Ф.** К геохимии органического вещества. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1954, т. 29, вып. 3.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г.** Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С.** К геохимии нефтеносных отложений. — Тр. ИГН АН СССР, сер. геол., 1955, вып. 155, № 66.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А.** Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. — Тр. ГИН АН СССР, 1959, вып. 23.
- Строганов В. П.** О динамическом состоянии и взаимодействии газовых залежей на многопластовом месторождении Газли. — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1966, № 6.
- Строганов В. П.** Роль глинистых покрышек в формировании газовых залежей (на примере месторождений Амударьинской впадины). Дисс. на соиск. учен. степ. канд. геол.-минер. наук. М., ВНИГНИ, 1966.

Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества. Изд. 2-е. Л., Изд-во ЛГУ, 1965.

Твенхофел У. Х. Учение об образовании осадков. Пер. с англ., М., ОНТИ, 1936.

Теодорович Г. И. Минералы осадочных пород как показатели физико-химической обстановки. — Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». М., Изд-во АН СССР, 1946.

Теодорович Г. И. О геохимических и других условиях, благоприятствующих образованию нефтяных битумов. — «Нефтяное хозяйство», № 12, 1952.

Теодорович Г. И. Осадочные геохимические фации по профилю окислительно-восстановительного потенциала и вероятные нефтепроизводящие их типы. — Докл. АН СССР, т. 96, № 3, 1954.

Теодорович Г. И. и др. Минералого-геохимические фации и условия образования нефтепроизводящих терригенных отложений девона Западной Башкирии и Восточной Татарии. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Теодорович Г. И., Атанасян С. В. К вопросу о сингенетичности и эпигенетичности нефтяных битумов. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Требин Ф. А. Нефтепроницаемость песчаных коллекторов. М., Гостоптехиздат, 1945.

Успенский В. А. Сведения из геохимии горючих ископаемых. — В кн.: «Спутник полевого геолога-нефтяника». т. II. М., Гостоптехиздат, 1954.

Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. М., Гостоптехиздат, 1956.

Успенский В. А. Пути преобразования нефти в залежах. — Сб. «Проблема миграции нефти и формирования скоплений нефти и газа». М., Гостоптехиздат, 1959.

Успенский В. А. О превращении органического вещества в нефть. — Сб. «Проблемы Сибирской нефти». М., Изд. СО АН СССР, 1963.

Успенский В. А., Радченко О. А. К вопросу генезиса типов нефтей. — Тр. ВНИГРИ, нов. сер., 1947, вып. 19.

Успенский В. А. и др. Закономерности в составе нефтей. Существующие взгляды на формирование генетических типов нефтей. — Сб. «Происхождение нефти». М., Гостоптехиздат, 1955.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. II. М., ОНТИ, 1934.

Ферсман А. Е. Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Филиппов Б. В. Непроницаемость перекрытий коллекторов как фактор формирования нефтяных и газовых месторождений. Л., Гостоптехиздат, 1964.

Филиппов Б. В. Типы природных резервуаров нефти и газа. Л., «Недра», 1967.

Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-Сай. — Тр. ИГН АН СССР, сер. геол., 1949, вып. 112, № 88.

Франк-Каменецкий В. А. Закономерные сростки кристаллов гетита в тонкой фракции девонской глины. — Докл. АН СССР, т. 94, № 4, 1954.

Франк-Каменецкий В. А. Смешаннослойные сростания глинистых минералов. Тезисы I Совец. по минералогии осадочных образований. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1955.

Франк-Каменецкий В. А. Рентгенографический метод изучения глин. Сб. «Исследование и использование глин». Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1958.

Франк-Каменецкий В. А. Смешаннослойные сростания и изоморфизм минералов глин. — Сб. докл. к собр. Междунар. комиссии по изуч. глин. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Фрост А. В. Роль катализа в образовании нефти в земной коре. — Уч. зап. МГУ, 1946, вып. 86, кн. 1. М., Изд-во МГУ.

Фрост А. В. Роль глин при образовании нефти и газа. — Сб. «Происхождение нефти и природного газа». М., Гостоптехиздат, 1947.

Фрост А. В., Петров А. А. О перераспределении водорода в октиленах на алюмосиликатном катализаторе. — Докл. АН СССР, т. 65, № 6, 1949.

Фрост А. В., Осницкая Л. К. О происхождении нефти. — Вестн. МГУ, сер. физ-мат. и естест. наук, 1951. М., Изд-во МГУ.

Хабаков А. В. Наблюдения в области развития осадочных пород. — Сб. «Методич. руководство по геологич. съемке и поискам», гл. VI. М., Гостеолтехиздат, 1954.

Ханин А. А. Коллекторы нефти и газа месторождений СССР, М., Гостоптехиздат, 1962.

Ханин А. А. Остаточная вода в коллекторах нефти и газа. М., Гостоптехиздат, 1963.

Ханин А. А. Основы учения о породах-коллекторах нефти и газа. М., «Недра», 1965.

Ханин А. А. Оценка экранлирующей способности глинистых пород-покрышек газовых залежей. — «Геология нефти и газа», 1968, № 9.

Ханин А. А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение. М., «Недра», 1969.

Хворова И. В. Изучение текстурных знаков на поверхности наслоения. — Сб. «Методы изуч. осадоч. пород», т. I, гл. III. М., Гостеолтехиздат, 1957.

Холодов В. Н. О некоторых критериях первичности или вторичности битумов. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1960, № 4.

Царева А. М., Пономарев В. В., Ахпателов Л. М. Необратимые текстурные изменения в водонасыщенных глинистых породах при одноосном и трехосном сжатии. — Тематич. сб. ВСЕГИНГЕО № 7, «Современные методы изуч. физ.-мех. свойств горных пород». М., ВСЕГИНГЕО, 1968.

Цветкова М. А. Влияние минералогического состава песчаных пород на фильтрующие способности и нефтеотдачу их. — Тр. Ин-та нефти АН СССР, т. III, 1954.

Чарный И. А. Фильтрация в пласте с непроницаемой кровлей и подошвой, разделенном слабопроницаемой перемычкой. — Тр. МИНХиГП, 1961, вып. 33.

Чепиков К. Р. Выступление в прениях. — Сб. «Происхождение нефти и газа». М., Гостоптехиздат, 1960.

Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. Эпигенные минералы как показатели времени прихода нефти в песчаные промышленные коллекторы. — Докл. АН СССР, т. 125, № 5, 1959.

Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. Эпигенные минералы в песчаных породах продуктивных горизонтов и их влияние на коллекторские свойства (районы Второго Баку). — Тр. ИГиРГИ АН СССР, т. 1, 1960.

Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. Некоторые результаты изучения аутигенных минералов с целью определения относительного времени прихода нефти в породы-коллекторы. — Сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.

Чепиков К. Р., Медведева А. М. Споры и пыльца из нефтей Волго-Уральской области и их значение для решения вопроса о миграции нефти. — Докл. АН СССР, т. 130, № 6, 1960.

Чепиков К. Р., Медведева А. М. Органические остатки древнего облика в нефтях из третичных, мезозойских и палеозойских отложений. — Докл. АН СССР, т. 140, № 2, 1961.

Чепиков К. Р., Медведева А. М. Растительные микроостатки как возможные показатели миграции нефти и природного газа. — Сб. «Генезис нефти и природного газа». М., «Недра», 1967.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Шабаева Е. В., Чулкова В. В. Минералогия и физико-химические особенности глинистых покрывок над продуктивными горизонтами мезозоя Бухаро-Хивинской области. — «Геология нефти и газа», 1966, № 9.

Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, изд. II, 1948, изд. III, 1958.

Швецов М. С. Опыт систематизации текстур осадочных пород. Изв. вузов — «Геология и разведка», 1961, № 12.

Шишкина О. В. Методы получения и исследования иловых глин. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956, вып. 17.

Шишкина О. В. О солевом составе иловых вод дальневосточных морей и прилегающей части Тихого океана. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1958, вып. 26.

Шишкина О. В. Окислительно-восстановительный потенциал верхней десятиметровой толщ и четвертичных отложений Черного моря. — Докл. АН СССР, т. 139, № 5, 1961.

Шрок Р. Последовательность в свитах слоистых пород. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. литер., 1950.

Шутов В. Д. Эпигенетическая зональность палеозойских и рифейских отложений Пачелмского прогиба. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1960, т. 35, № 6.

Шелкачев В. Н. Разработка нефтеводоносных пластов при упругом режиме. М., Гостоптехиздат, 1959.

Энглер К. О происхождении нефти. — Тр. БОРТО, вып. 6, 1895.

Юрг И., Эйса Э. Образование углеводов из жирных кислот. Сб. «Органическая геохимия (Успехи в познании природы нефти и нефтематеринского вещества)». М., «Недра», вып. 1, 1967.

Юркевич И. А. О нефтематеринских породах. — «Советская геология», 1955, № 47.

Юркевич И. А. Некоторые данные о дифференциации и перемещении органического материала современных осадков в процессе его разложения. — Сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках (в аспекте происхождения нефти)». М., Гостоптехиздат, 1956.

Юркевич И. А. Некоторые вопросы происхождения нефти и оценка перспектив нефтеносности недр. — Сб. «Среда и процессы нефтеобразования». М., «Недра», 1964.

Babger A. E., Ally A. Note on the formation of kaolin minerals from feldspar. — *J. Geol.*, 1935, v. 40.

Baker E. G. Origin and migration of oil. — *Science*, v. 129, N 3353, 1959.

Bradley W. F. Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic Liquids. — *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 67.

Bradley W. F., Grim R. E. High temperature thermal effects of clay and related minerals. — *Amer. Mineralogist*, 1951, 36.

Brown G. Report of the clay minerals group. Sub — Committee on Nomenclature of Clay Minerals. — *Clay Minerals Bull.*, 1955, v 2.

Chilingar G. V., Knight L. Relationship between pressure and moisture content of kaolinite, illite and montmorillonite clays. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1960, v. 44.

Garrol D., Starkey H. C. Effect of sea-water on clay minerals. Proc. 7-th Nat. Conf. Clays. and Clay Minerals, London, 1960.

Comfero J. K., Fischek R. B., Bradley W. E. Mullitization of kaolinite. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1948, v. 31.

Correns C. W. Die Sedimente des aquatorialen Atlantischen Ozeans. — Deutsche atlantische expedition «Meteor» 1925—1927. *Wiss. Ergeb.*, 1937, 3, Teil 3.

Correns C. W., Barth T. F., Eskola T. Die Entstehung der Gesteine. Berlin, 1939.

Eisma E., Jurg J. Fundamental aspects of the giagenesis organic matter and the formation of hydrocarbons. 7-th World Petroleum Congress. Mexico, 1967.

Engelhardt W. V., Tunn W. Über das Strömen von Flüssigkeiten durch Sandsteine. — *Heidelberger Beitr. Min Petrogr.*, 1954, v. 4, N 12.

Evans R. K. An Introduction to Crystal Chemistry. 2 Ed., Cambridge, 1964.

Grim R. E. Relation of clay mineralogy to origin and recovery of petroleum. — *Bull. Amer. Assoc. petrol. Geologist.*, 1947, v. 31, N 8.

Grim R. E. Clay mineralogy. New-York — London — Toronto, 1953.

Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F. The mica in agrillaceous sediments. — *Amer. Mineralogist*, 1937, v. 22, N 27.

Grim R. E., Bradley W. F. Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1940, v. 23.

Grim R. E., Dietz R. S., Bradley W. F. Clay mineral composition of some sediments from the Pacific ocean of the California coast. — *Bull. Geol. Soc., America*, v. 60.

Griswold J., Kasch J. E. Hydrocarbon Water Soludities at Elevated Temperatures and Pressures. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, v. 34, N 7.

Henricks S. B. Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to Van der Waals forces. — *J. Phys. Chem.*, 1944, 45.

Heydemann A. Über die chemische Vexwitterung von Tonmineralen (Experimentelle Untersuchungen). — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1966, v. 30, N 10.

Hofer H. Das Erdol, 1912.

Illing V. C. Migration of oil and natural gas. — *J. Inst. Petrol. Technol.*, 1933, v. 19, N 114.

Jordan J. W. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. — *Mineral. Mag.*, 1949, v. 49.

- Kobajashi K., Jamamoto K.** On the cracking of heavy mineral oils with Japanell acid clay. — *J. Soc. Chem. Industry, Japan*, 1927, v. 30, N 1.
- Lesguereux L.** The origin of petroleum. — *Trans. Amer. Chem. Soc.*, 1886, v. 13.
- MacEwan D. M.** Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays. — *Nature*, 1944, v. 154.
- MacEwan D. M.** The identification and estimation of the montmorillonite group of clay minerals, with special reference to soil clays. — *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 1946, v. 68.
- MacKenzie R. C.** The differential thermal investigation of clays. London, 1957.
- MacKenzie R. C.** The classification and nomenclature of clay minerals. — *Clay minerals Bull*, 1959, v. 1, N 21.
- Mattson S.** The laws of soils colloidal behaviour. VII. Proteins and proteinated complexes. — *Soil Sci.*, 1932, v. 23.
- Nichaels A. S., Lin C. S.** Permeability of kaolinite. — *Ind. Eng. Chem.*, 1954, v. 46.
- Moor J. E.** Clay mineralogy problems in oil recovery. — *Petrol. Eng.*, 1960, N 2, 3.
- Neeb G. E.** Composition and distribution of samples. — In *Snellins Expedition. Geol. results, Sect. I. Leiden*, 1942.
- Page J. B., Daver L. D.** Ionic size in relation to fixation of cations by colloids clay. — *Soil. Sci. Soc. America Proc.*, 1939, v. 4.
- Pettijohn J.** *Sedimentary Rocks*. — Harper and Brothers. How-Jork, 1949.
- Powers M. C.** Adjustment of lang derived clays to the marine environment. — *J. sedim. petrol.*, 1957, v. 27.
- Robertson R. H., Ward R. M.** The assay of pharmaceutical clais. — *J. Pharm. Pharmacol.*, 1951, v. 3.
- Smith P. V.** The occurrence of hydrocarbons in recent sediments from the Gulf of Mexico. — *Science*, 1952, v. 116, N 3017.
- Sudo T.** *Mineralogical study on clays of Japan*. Tokyo, 1959.
- Taylor P. M** *Journal Inst. Pert. Techn.*, 1928, v. 71, N 12.
- Trask P. D.** Origin and environment of source bad of petroleum, Texas, 1932.
- Trask P. D., Pathnode H. W.** *Source Beds of Petroleum*. — *Amer. Assoc. Petr. Geol.*, Tulsa, 1942.
- Waksman S. A.** Humus: origin, chemical composition and importanee in nature. — *Williams and Wilkins, Baltimore*, 1936.
- Weaver C. E.** Possidle uses of clay minerals in search for oil. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geolog*, 1960, v. 4, N 9.
- Whitehouse U. W., McCerter R. S.** Diagenetic modification of clay mineral types in artificial sea water. — *Clays and clay Minerals*, 1958.
- Winterkorn H. W.** The condition of water in porous systems. — *Soil Sci.*, 1943, v. 55.

АТЛАС ТЕКСТУР ПОРОД-ПОКРЫШЕК

ЗАПАДНО-СИБИРСКАЯ НИЗМЕННОСТЬ. ТЕКСТУРЫ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД-ПОКРЫШЕК ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ СЕВЕРО-ЗАПАДА ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ (ТАБЛ. I-V)

Абалакская свита

ТАБЛИЦА I

1. Игримская, 112—22.
Покрышка «П».
Глина, по-разному окрашенная органическим веществом.
Характерная петельчатая текстура образована не всегда закономерным расположением глазков неокрашенного каолинита.
Ув. $12 \times 12,5$, ник. || :
2. Горная, 314—7.
Покрышка «П».
Глина с характерной петельчатой текстурой, возникшей за счет наличия в массе интенсивно окрашенной органическим веществом глины глазков неокрашенного каолинита.
Ув. 12×8 , ник. || .
3. Озерная, 321—2.
Покрышка «П».
Глина слабо алевритистая, почти лишенная органического вещества третьего типа, но сохраняющая характерную петельчатую текстуру, созданную глазами каолинита в гидрослюдистой глине.
Ув. $12 \times 12,5$, ник. || .

Абалакская свита

ТАБЛИЦА II

1. Шухтунгортская, 325—2.
Покрышка «П».
Глина, интенсивно окрашенная органическим веществом не по всей массе породы, а с образованием петель, выполненных каолинитом. Примесь алевритовых частиц (от 0,06 до 0,01 мм) незначительна, расположена незаконномерно. Много органического вещества второго типа.
Ув. 12×8 , ник. ||.
2. Верхнекодинская, 27—1.
Покрышка «П».
Глина, окрашенная органическим веществом, с глазками каолинита. Иногда неокрашенный каолинит образует линзы. Интенсивность окраски в разных участках разная.
Ув. 12×8 , ник. ||.
3. Верхнекодинская, 7—12.
Покрышка «П».
Глина, окрашенная органическим веществом, с неотчетливыми глазками каолинита. Тонкие обрывки органического вещества второго типа располагаются по слоистости.
Ув. 12×8 , ник. ||.

Тутлеймская свита

ТАБЛИЦА III

1. Горная, 314—2.
Покрышка «П».
Глина, неравномерно окрашенная органическим веществом. Линзовидно-слоистая текстура, в образовании которой ведущая роль принадлежит органическому веществу второго типа.
Ув. 12×8 , ник. ||.
2. Сысконсьиньинская, 273—1.
Покрышка «П».
Глина с характерной полосчатой текстурой, обусловленной чередованием слоев глины и органического вещества второго типа. Примесь алевритовых частиц практически отсутствует.
Ув. $3,7 \times 5$, ник. ||.
3. Игримская, 112—16.
Покрышка «П».
Глина с линзовидно-слоистой текстурой, характерной для глинистых пород тутлеймской свиты. Крупные обрывки спор и споровых оболочек.
Ув. $12 \times 12,5$, ник. ||.

Тутлеймская свита

ТАБЛИЦА IV

1. Алясовская, 20—3.
Покрышка «П».
Глина тонкоотмученная. Примесь терригенных минералов мелкоалевритового — пелитового размера. Приблизительно по слоистости линзы глинистого вещества иной текстуры, вследствие чего они более темные, чем основная масса.
Ув. 12×8 , ник. ||.
2. Березовская, 11—4.
Покрышка «П».
Глина, разноокрашенная органическим веществом третьего типа. Органическое вещество второго типа в виде обрывков различной крупности ориентировано приблизительно по слоистости, но очень крупные обрывки — беспорядочно.
Ув. $12 \times 12,5$, ник. ||.
3. Алясовская, 23—13.
Покрышка «П».
Глина тонкоотмученная с небольшим количеством очень тонких алевритовых частиц. Своеобразная текстура обусловлена наличием в породе линз более темных, чем основная масса. Ориентировка линз не очень отчетливая, но общая тенденция — параллельно слоистости.
Ув. 12×8 , ник. ||.

Алясовская свита

ТАБЛИЦА V

1. Деминская, 33—15.
Покрышка «П».
Глина алевритистая. Алевритовые частицы образуют слои шириной от 0,1 до 0,6 мм. В глине очень много мелких стяжений сидерита, которые становятся крупнее в алевритовых прослоях. Глинистая часть породы окрашена органическим веществом третьего и частично второго типов.
Ув. 12×8 , ник. ||.
2. Алясовская, 20—8.
Покрышка «П».
Глина алевритистая. Алевритовые частички хорошо отсортированные. Доминирующий размер 0,031—0,020 мм. Расположены в глинистой части равномерно. Много тоненьких листочков гидромусковита.
Ув. 12×8 , ник. ||.
3. Деминская, 33—12.
Покрышка «П».
Глина с примесью алевритовых частиц, расположенных незакономерно, но более или менее равномерно во всей породе. Неравномерная окраска глины обусловлена в основном органическим веществом второго и редко третьего типа.
Ув. 12×8 , ник. ||.

ЗАПАДНО-СИБИРСКАЯ НИЗМЕННОСТЬ.
ТЕКСТУРЫ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД-ПОКРЫШЕК
НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЙОНА СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ
(ТАБЛ. VI-VII)

Т А Б Л И Ц А VI

1. Пойкинская, 51.
Покрышка Б-VI.
Глина крупночешуйчатая, алевролитистая. Чередование глинистых слоев, практически без примеси алевролитового материала, и алевролита мелкозернистого создает своеобразную текстуру.
Ув. $3,7 \times 5$, ник. || .
2. Пойкинская, 51.
Покрышка Б-VI.
Глина крупночешуйчатая, алевролитистая. Линзы глины и слои алевролита создают линзовидно-слоистую текстуру.
Ув. $3,7 \times 5$, ник. || .
3. Пойкинская, 51.
Покрышка А-X.
Глина алевролитистая. Алевролитовые частички $0,01-0,03$ мм распределены неравномерно, то полностью отсутствуют, то образуют микрослои и линзы. Встречаются также разнообразной формы линзы алевролитового материала более грубого ($0,08-0,05$ мм). Стяжения пелитоморфного сидерита.

Т А Б Л И Ц А VII

1. Пойкинская, 51.
Покрышка А-X.
Глина тонкодисперсная с характерной текстурой, участками слоистой, участками линзовидной. Основная масса терригенной примеси мелкоалевритовой размерности сосредоточена в линзах.
Ув. $3,7 \times 5$, ник. || .
2. Пойкинская, 51.
Покрышка Б-I.
Глина известковистая с линзами и прерывистыми слоями мелкозернистого алевролита с глинистым цементом, что создает своеобразную текстуру.
Ув. $3,7 \times 5$, ник. || .
3. Пойкинская, 51.
Покрышка А-X.
Глина крупночешуйчатая, алевролитистая. Увеличение количества алевролитовых частичек сопровождается увеличением их крупности от $0,02-0,01$ мм до $0,05-0,03$ мм. Встречаются неправильной формы линзы глинистого материала тонкочешуйчатого без примеси алевролитовых частиц.
Ув. 8×8 , ник. || .

ВОЛГО-УРАЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ.
ТЕКСТУРЫ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД-ПОКРЫШЕК
ЗАЛЕЖЕЙ ТЕРРИГЕННОГО ДЕВОНА (ТАБЛ. VIII—XX)

Т А Б Л И Ц А VIII

1. Приволжская, 1—2(1).
Покрышка чернойрской газовой залежи.
Глина алевритистая с прослойками и линзами алевролита разномзернистого.
Большое количество разнообразного органического вещества.
Ув. 3×8 , ник. || .
2. Приволжская, 9—4.
Покрышка Д₂-V.
Алевролит крупномзернистый, сильно глинистый (свыше 40% глины). Глинистое вещество располагается в виде слоев и линз разнообразной формы. Алевритовые частички в глинистой части породы очень тонкие (0,03 мм и мельче), иногда образуют нитевидные прослои. Органическое вещество первого и главным образом второго типа.
Ув. 3×8 , ник. || .
3. Квасниковская, 12—1.
Покрышка Д₂-V.
Алевролит разномзернистый, участками глинистый, участками кварцито-видный. Широкие (до 1 см) слои глины, окрашенные органическим веществом. В глинистых слоях изолированные зерна кварца. Глинистый цемент алевролита не окрашен органическим веществом, но пронизан тончайшими кристалликами сидерита. Органическое вещество первого и второго типа.
Ув. 3×8 , ник. || .

Т А Б Л И Ц А IX

1. Квасниковская, 5—3.
Покрышка Д₂-V.
Глина алевритистая. Алевритовая примесь располагается в виде слоев, линз и карманов, а также неупорядочно в глинистой части породы. Много разнообразного органического вещества.
Ув. 3×8 , ник. || .
2. Квасниковская, 15—1.
Покрышка Д₂-V.
Глина алевритистая. Алевритовый материал от крупно- до мелкомзернистого. Преобладает крупномзернистый. Распределен то беспорядочно в массе глины, то в виде линз и неправильной формы слоев. Много дисперсного органического вещества, главным образом второго типа.
Ув. 3×8 , ник. || .
3. Квасниковская, 15—2(3).
Покрышка Д₂-V.
Глина алевритистая. Крупномзернистые частички образуют линзы разнообразной формы, а мелкомзернистые неупорядочно разбросаны в глине. Органическое вещество главным образом второго типа.
Ув. 3×8 , ник. || .

Т А Б Л И Ц А X

1. Квасниковская, 15—2(1).
Покрышка Д₂-V.
Линзообразное переслаивание алевролита крупнозернистого глинистого и песчаника мелкозернистого кварцитовидного. По глинистым участкам протягивается нитевидное органическое вещество второго типа.
Ув. 3 × 8, ник. || .
2. Квасниковская, 6—3(1).
Покрышка Д₂-V.
Глина алевролитистая с линзовидной текстурой. Некоторые участки глины, прилегающие к алевролитовым линзам, усыпаны пелитоморфным сидеритом. Глина тонкочешуйчатая с неупорядоченной ориентировкой частиц. Много дисперсного органического вещества второго типа.
Ув. 3 × 8, ник. || .
3. Квасниковская, 5—5.
Покрышка Д₂-V.
Глина алевролитистая. Характерные текстуры, обусловленные примесью алевролитовых частиц. Глинистая часть окрашена органическим веществом второго и третьего типов.
Ув. 3 × 8, ник. || .

Т А Б Л И Ц А XI

1. Приволжская, 9—3.
Покрышка Д₂-V.
Глина алевролитистая с карманами крупнозернистого неотсортированного алевролита, отдельные участки которого сцементированы глинистым веществом, а отдельные — кварцевой крошкой. Основа же алевролитовых карманов плотно уложена, без цемента. В глине прерывистые слойки мелкозернистого алевролита. Разнообразное органическое вещество.
Ув. 3 × 8, ник. || .
2. Квасниковская, 9—1.
Покрышка Д₂-V.
Алевролит крупнозернистый глинистый. Глинистое вещество образует слойки различной толщины, интенсивно окрашенные органическим веществом.
Ув. 3 × 8, ник. || .
3. Приволжская, 2—1.
Покрышка Д₂-V.
Глина алевролитистая. Алевролитовый материал расположен как беспорядочно во всей глинистой массе, так и в виде гнезд и слоев. Размер частиц мелко-алевролитовый. Органическое вещество первого и второго типа расположено по слоистости.
Ув. 3 × 8, ник. || .

Т А Б Л И Ц А XII

1. Грязнушенская, 3—2(1).
 Покрышка Д₂-V.
 Глина алевролитистая (до 30% алевроитовых частиц). Крупно- и среднеалевритовые частицы локализованы в слойки и линзы, а мелкоалевритовые разбросаны беспорядочно в глинистой массе. Глинистые участки окрашены органическим веществом. Органическое вещество второго типа протягивается по сообщающимся поровым каналам крупноалевритовых линз и прослоев.
 Ув. 3 × 8, ник. || .
2. Квасниковская, 9—2.
 Покрышка Д₂-V.
 Глина алевролитистая. Алевроитовая примесь распределена неравномерно в глинистой массе. Единичные слойки алевроитового материала. Глинистая часть без примеси алевроитовых частиц окрашена органическим веществом.
 Ув. 3 × 8, ник. || .
3. Квасниковская, 12—2(2).
 Покрышка Д₂-V.
 Песчаник мелкозернистый, глинистый. Глинистое вещество образует изогнутые слойки различной толщины, в различной степени окрашенные органическим веществом.
 Ув. 3 × 8, ник. || .

Т А Б Л И Ц А XIII

1. Приволжская, 2—4.
 Покрышка Д₂-V.
 Глина алевролитистая. Многочисленны тонкие слойки алевроитового материала, снижающие экранирующие качества глины.
 Ув. 6 × 8, ник. || .
2. Приволжская, 2—5.
 Покрышка Д₂-V.
 Глина алевролитистая, аналогичная описанной выше. Пути миграции служат ослабленные зоны рядом с цепочками алевроитовых частиц.
 Ув. 8 × 8, ник. || .
3. Приволжская, 1—7(1).
 Покрышка Д₂-V.
 Глина тонкоchешуйчатая, алевролитистая. Примесь алевроитового материала расположена в виде микрокарманов, являющихся зонами повышенной проницаемости. Разнообразное органическое вещество.
 Ув. 3 × 8, ник. || .

ТАБЛИЦА XIV

1. Заплавненская, 50—3(3).
 Покрышка Д-IV.
 Глина тонкоотмученная с единичными включениями алевроитовых мелкозернистых частиц. Усыпана микросферолитами (0,01—0,06 мм) анкерита и точечным пиритом по органическому веществу.
 Ув. $3 \times 12,5$, ник. || .
2. Алтуховская, 12—8(1).
 Покрышка Д-III.
 Алевролит мелкозернистый, глинистый. Переполнен органическим веществом первого и второго типов и точечным пиритом.
 Ув. 8×5 , ник. || .
3. Заплавненская, 50—7(1).
 Покрышка Д-III.
 Алевролит среднезернистый, очень глинистый. Глинистые слои и линзы окрашены органическим веществом. Алевроитовые частички в глинистых слоях более мелкозернисты, чем в основной массе.
 Ув. 3×5 , ник. || .

ТАБЛИЦА XV

1. Степновская, 122—2(3).
 Покрышка Д₂-IVб.
 Глина слабо алевроитистая. Единичные зерна и скопления ромбоэдров доломита. Вокруг кристаллов доломита создаются участки повышенной проницаемости.
 Ув. 3×8 , ник. || .
2. Степновская, 122—1(4).
 Покрышка Д-IVб.
 Алевролит крупнозернистый, содержащий до 40% частиц мелкоалевроитовой размерности. Цемент — сидерит в виде мельчайших кристалликов (0,01—0,005 мм), сгруппированных в слои. При значительном содержании цемента порода приобретает своеобразный текстурный облик.
 Ув. 3×8 , ник. || .
3. Степновская, 122—2(1).
 Покрышка Д₂-IVб.
 Сидерит пелитоморфный глинистый. Причудливо сочленяются участки сидерита почти без глинистой примеси, глины с редкими как бы плавающими кристалликами сидерита и доломита. Средний размер доломитовых кристаллов — 0,1 мм. Значительно количество фосфатных обломков (0,1; 0,4; 0,5 мм), большая часть которых, безусловно, биогенного происхождения.
 Ув. 3×8 , ник. || .

Т А Б Л И Ц А XVI

1. Колтубанская, 2—11(2).
 Покрышка Д-II.
 Глина, содержащая до 40% частиц мелкоалевритовой размерности. Более тонкий алевритовый материал распределен в глинистой части более или менее равномерно, а более грубый образует слойки и линзы, причудливо вкрапленные в глинистую часть породы или причлененные к ней. Органическое вещество первого и второго типов очень дисперсно.
 Ув. 3×8 , ник. || .
2. Баженовская, 3—19(1).
 Покрышка Д-II.
 Глина алевритистая с линзами мелкозернистого песчаника. Много органического вещества второго типа. Неправильной формы стяжения глины того же состава, что и основная масса, но более темной за счет более плотной усадки и отсутствия примеси.
 Ув. 3×5 , ник. || .
3. Баженовская, 3—21(2).
 Покрышка Д-II.
 Алевролит крупнозернистый, глинистый. Глинистое вещество гидрослюдистого состава образует слойки и цемент алевролита, а лептохлоритового — линзы и оолиты. В линзах среднезернистые алевритовые частички. Органическое вещество первого и второго типов.
 Ув. 3×5 , ник. || .

Т А Б Л И Ц А XVII

1. Колтубанская, 4—7.
 Покрышка Д-II.
 Глина алевритистая. Алевритовые частички мелкозернистые, распределены неравномерно. Чередование глинистых участков с алевритовыми частичками и без них создает неясно слоистую текстуру. Органическое вещество первого и второго типов.
 Ув. 8×5 , ник. || .
2. Алябьевская, 4—10(2).
 Покрышка Д-II.
 Алевролит средне-мелкозернистый, глинистый. Глинистое вещество в виде линз и прерывистых слойков, частично окрашенных органическим веществом.
 Ув. 3×6 , ник. || .
3. Алябьевская, 4—13(1).
 Покрышка Д-II.
 Чередование алевролита мелкозернистого глинистого и глины слабо алевритистой. В глинистых слойках органическое вещество второго типа.
 Ув. 3×6 , ник. || .

ТАБЛИЦА XVIII

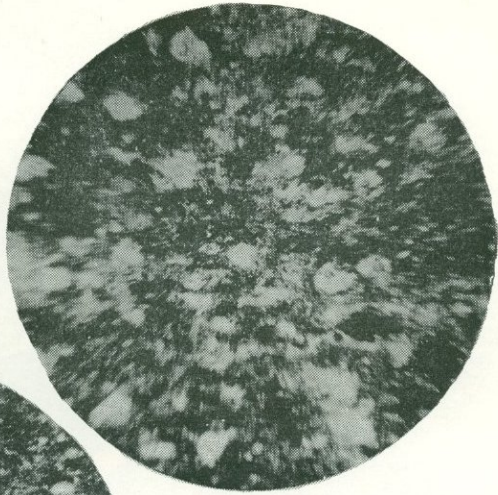
1. Колтубанская, 1—17(1).
 Покрышка Д-II.
 Глина алевролитистая со слоями и линзами алевролита мелкозернистого участка глинистого, участками кварцитовидного. Органическое вещество всех трех типов. Алевролитовые частицы в глинистых участках значительно мельче, чем в слоях и линзах.
 Ув. 3×8 , ник. || .
2. Баженовская, 3—18.
 Покрышка Д-II.
 Глина сильно алевролитистая комковатой микротекстуры. Алевролитовый материал среднезернистый расположен в виде слоев и линз. Единичные зерна алевролитового материала и в глинистой части породы. Алевролитовые слои сцементированы анкеритом. Органическое вещество первого и второго типов. Стяжения микрозернистого анкерита.
 Ув. 3×5 , ник. || .
3. Мальшевская, 31—10(2).
 Покрышка Д-I.
 Глина тонкопористая, алевролитистая. Алевролитовый материал сгруппирован в прерывистые слои и линзы. В крупных линзах следы жизнедеятельности, полностью притизированные. Точечные стяжения пирита разбросаны во всей породе.
 Ув. 8×5 , ник. || .

ТАБЛИЦА XIX

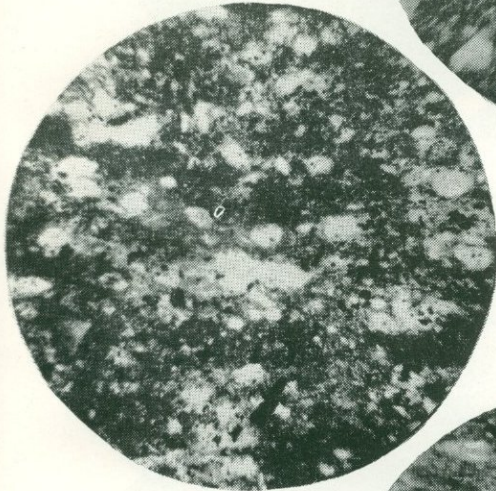
1. Баженовская, 3—25.
 Покрышка Д-I.
 Глина тонкочешуйчатая, слабо алевролитистая, со стяжениями такой же глинистой массы, но более темной за счет более плотной укладки.
 Ув. 8×8 , ник. || .
2. Пономаревская, 186—14(2).
 Покрышка Д-I.
 Глина алевролитистая. Алевролитовые частички распределены в породе равномерно, а присутствующие зерна мелкопесчаной размерности образуют слои или линзы.
 Ув. 3×8 , ник. || .
3. Мальшевская, 31—16(4).
 Покрышка Д-к.
 Глина тонкоотмученная, спонивидной текстуры с микрозернистыми кристалликами сидерита.
 Ув. 8×8 , ник. || .

ТАБЛИЦА XX

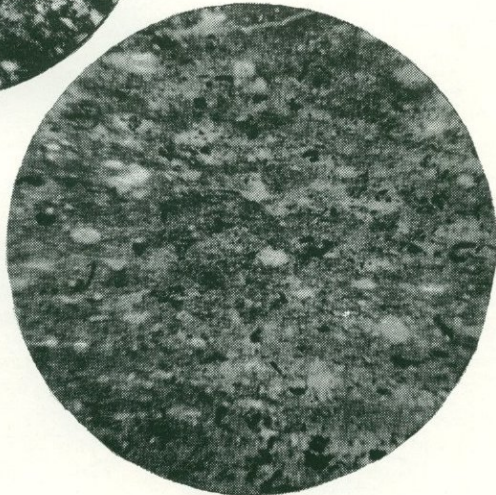
1. Малышевская, 33—32.
Покрышка Д-к¹.
Глина алевритистая сгустковой текстуры, обусловленной различной интенсивностью окраски отдельных участков органическим веществом. Стяжения карбоната, неокрашенного органическим веществом.
Ув. 3×8 , ник. ||.
2. Малышевская, 33—32(3).
Покрышка Д-к¹.
Глина густоокрашенная органическим веществом. Характерная текстура, образованная параллельным слоистости чередованием глинистых слойков и органогенными стяжениями кальцита разнообразной формы, только частично окрашенными органическим веществом.
Ув. $3 \times 12,5$, ник. ||.
3. Малышевская, 33—31.
Покрышка Д-к¹.
Глина тонкоотмученная тонкочешуйчатая. В отдельных участках как бы рассыпаны кристаллики сидерита крупнопелитового размера.
Ув. 8×8 , ник. ||.



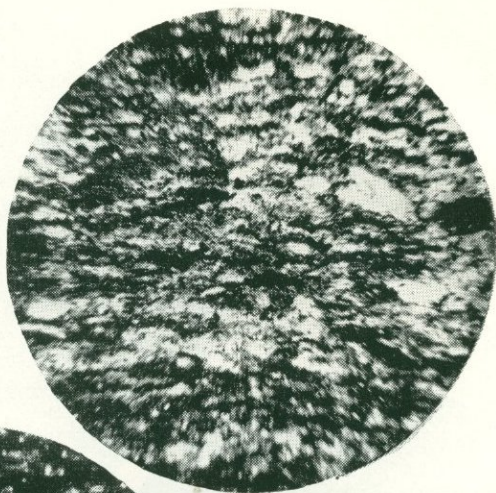
1



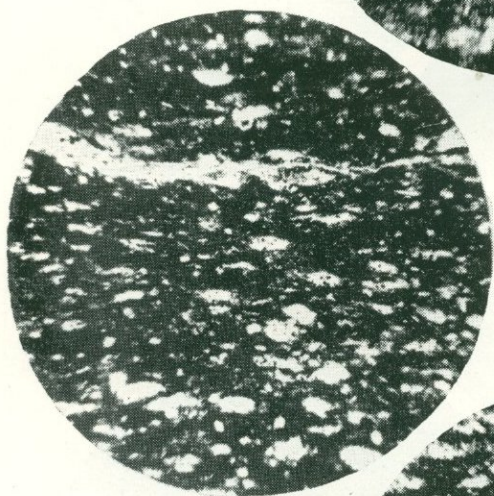
2



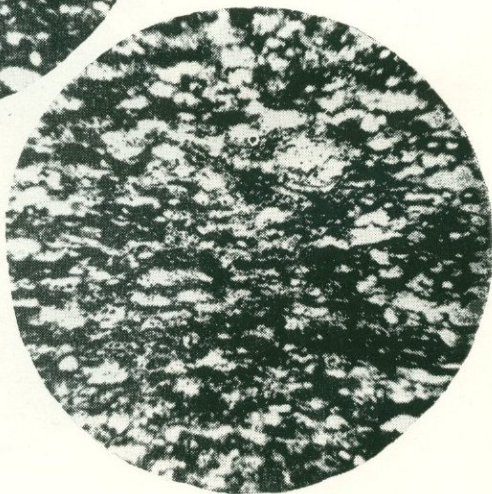
3



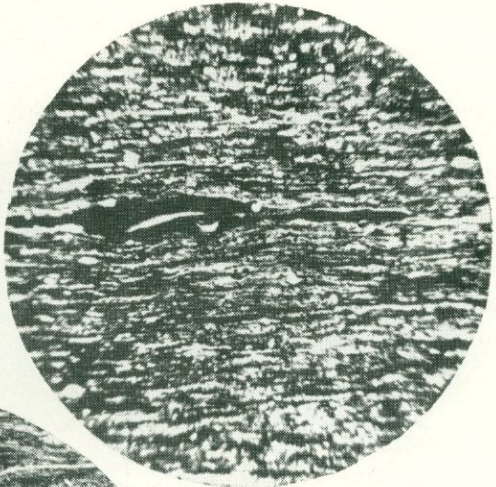
1



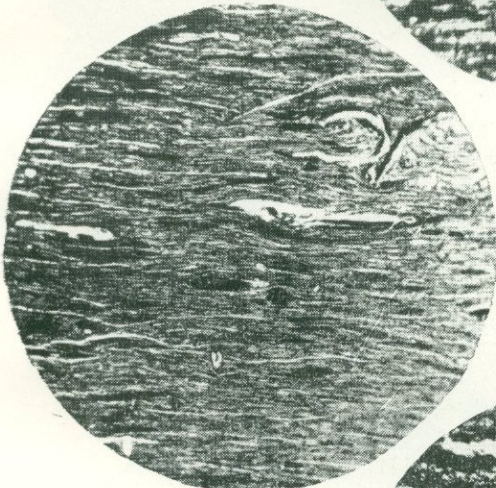
2



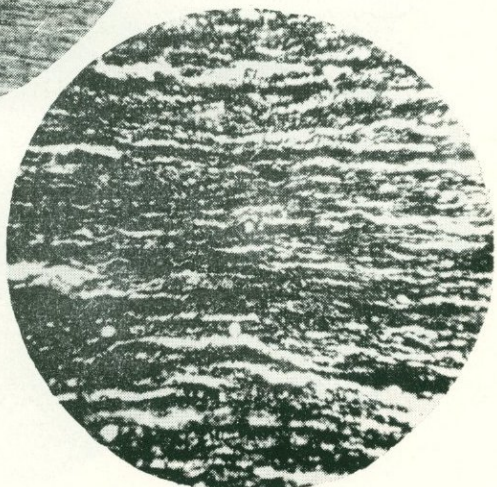
3



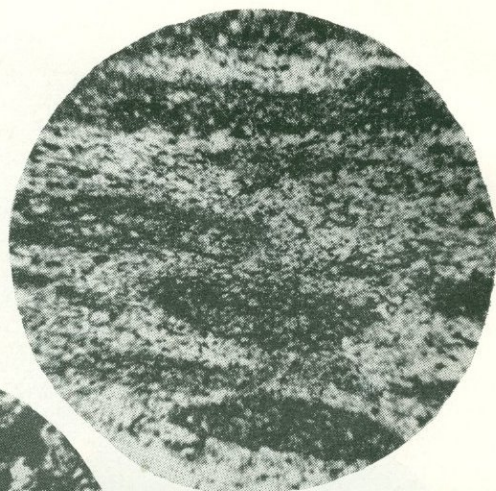
1



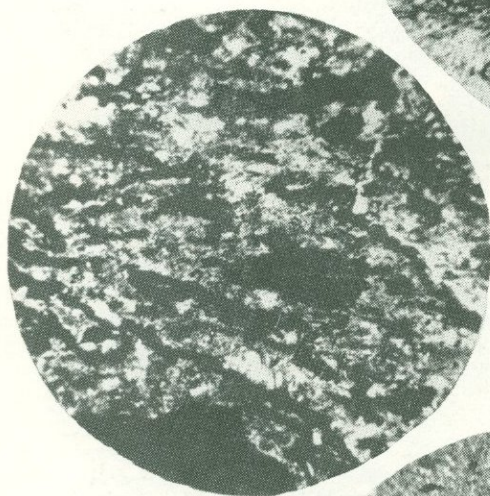
2



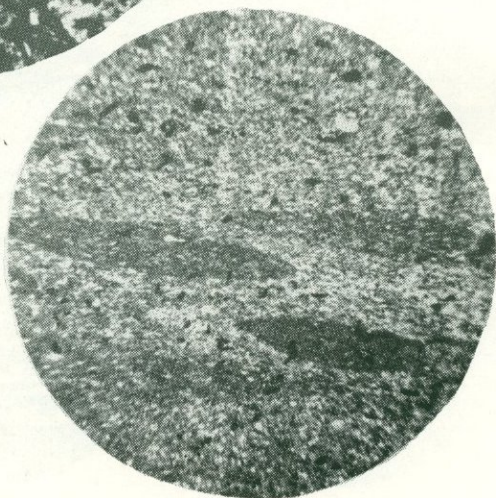
3



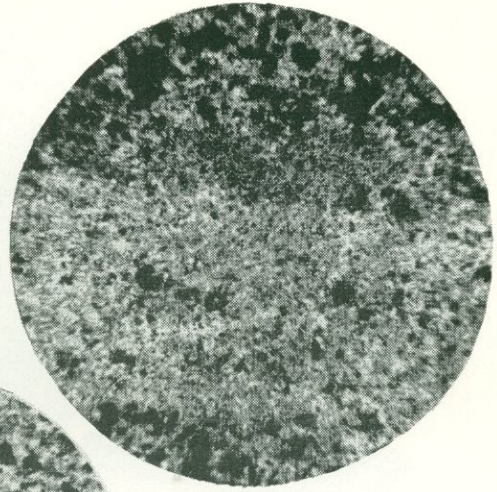
1



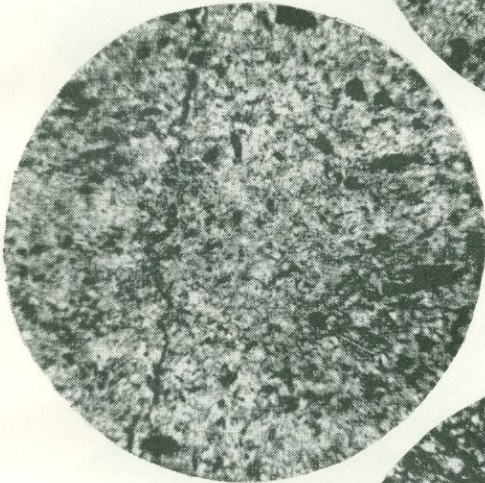
2



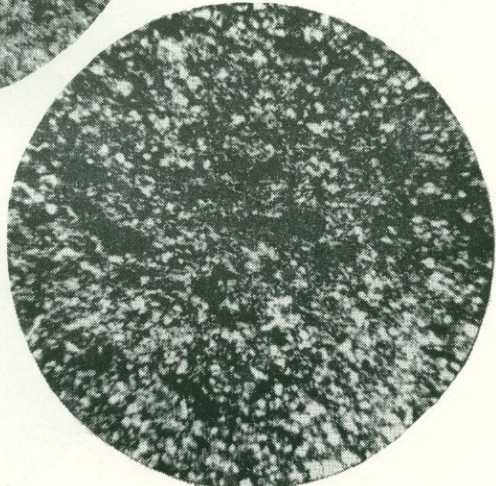
3



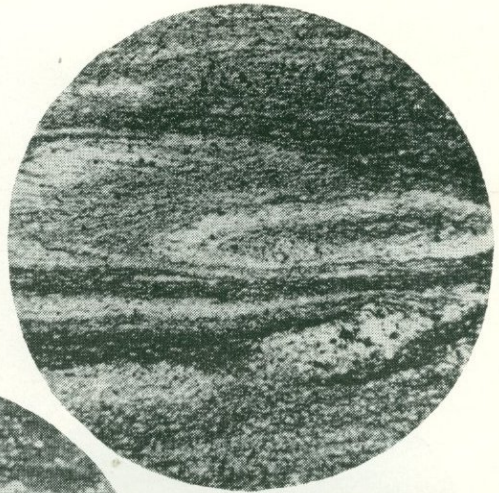
1



2



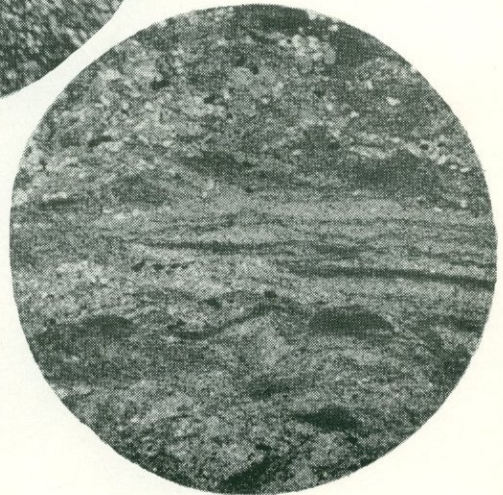
3



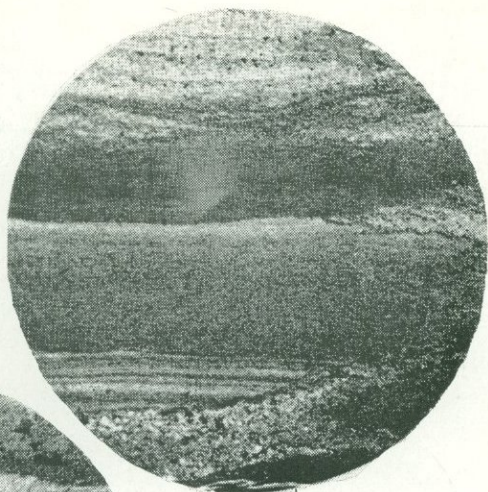
1



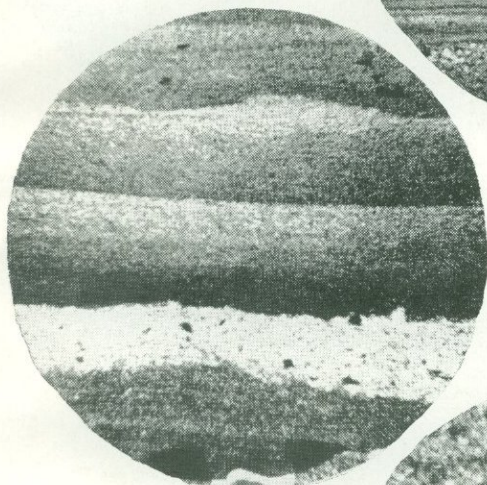
2



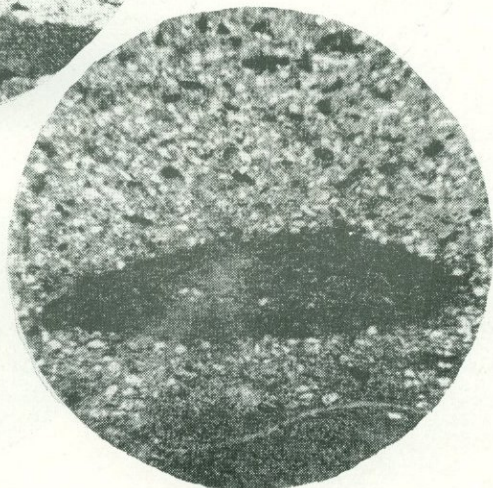
3



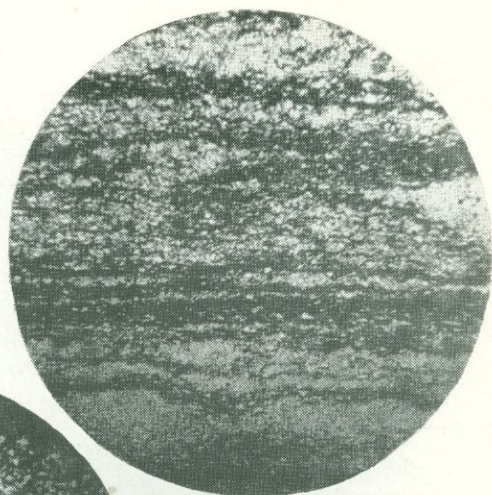
1



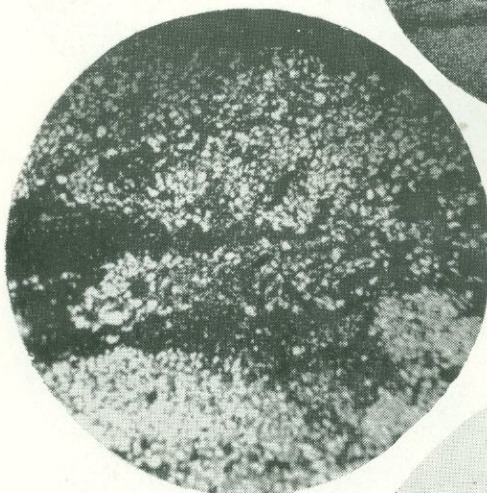
2



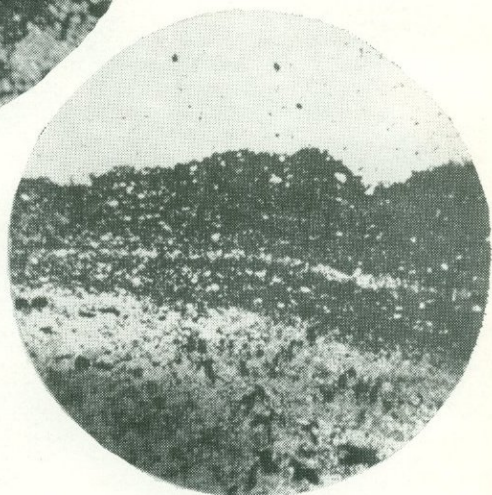
3



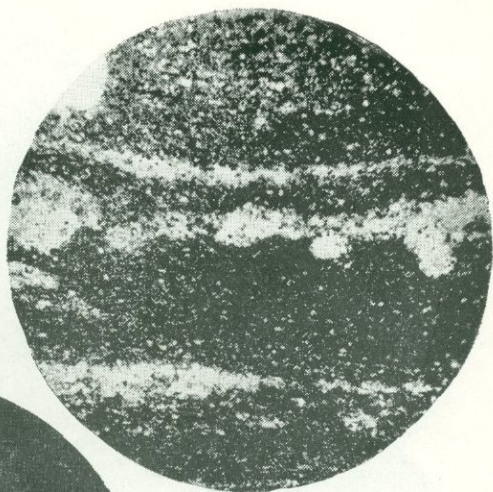
1



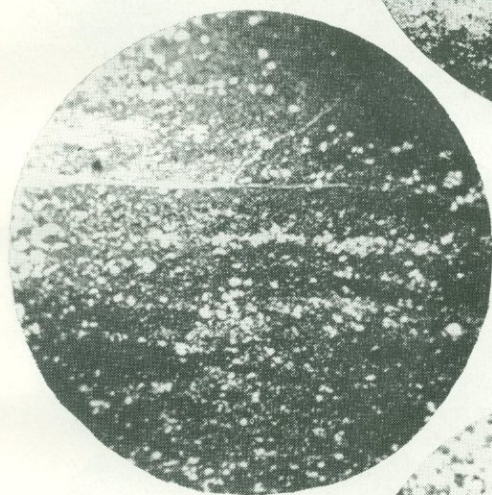
2



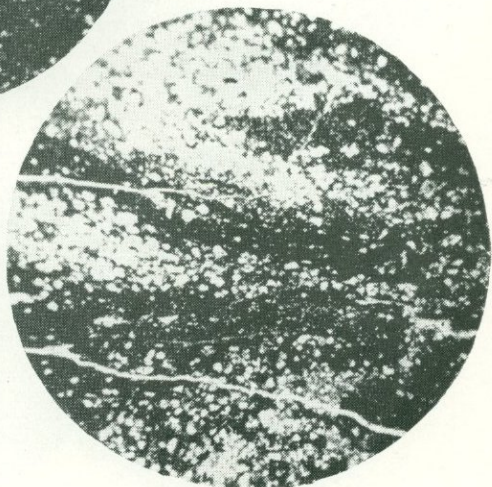
3



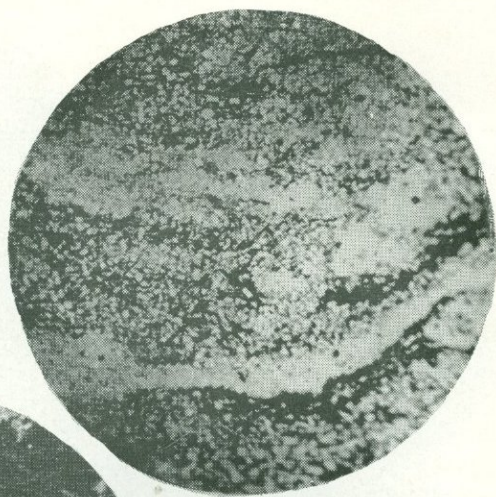
1



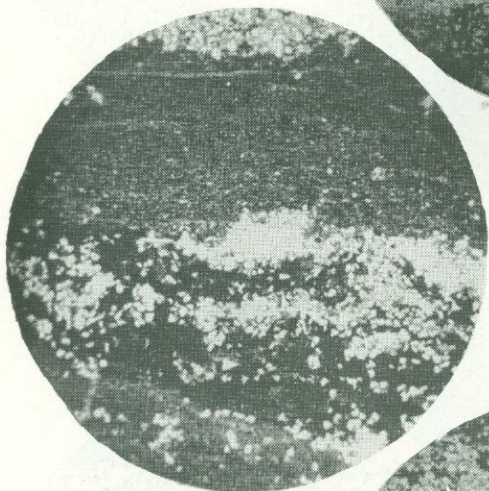
2



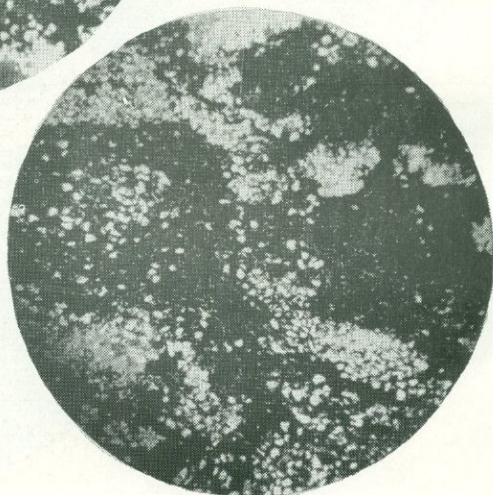
3



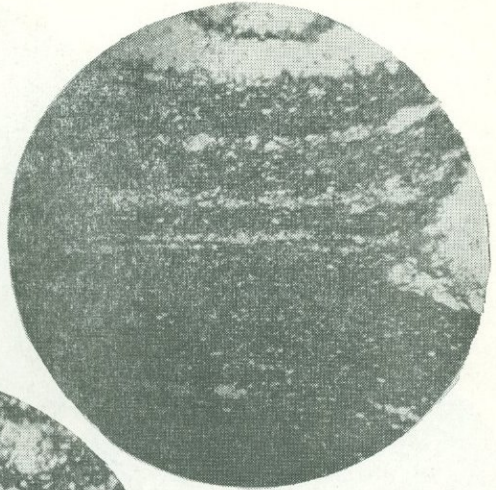
1



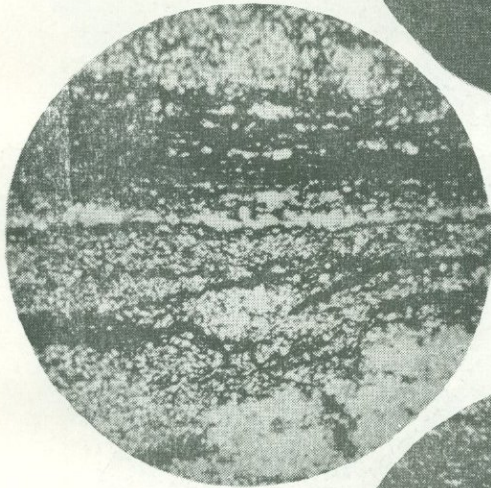
2



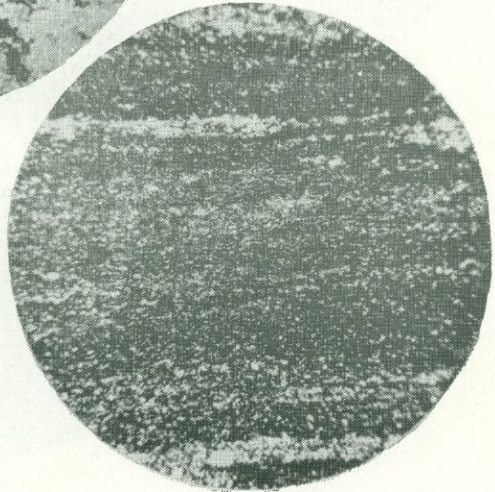
3



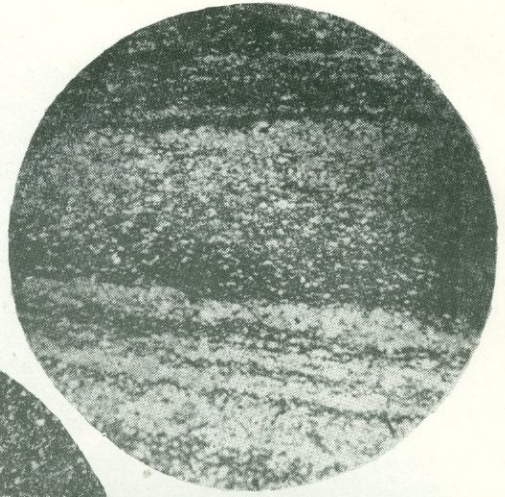
1



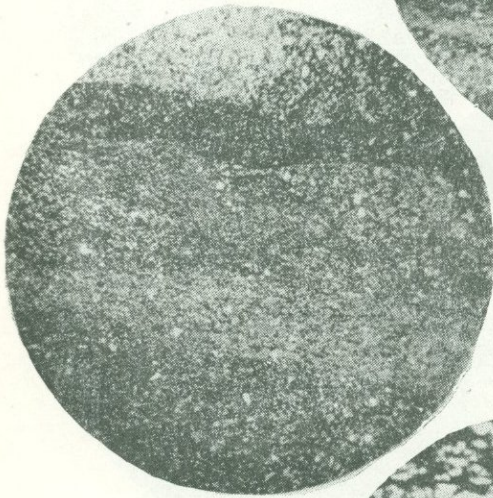
2



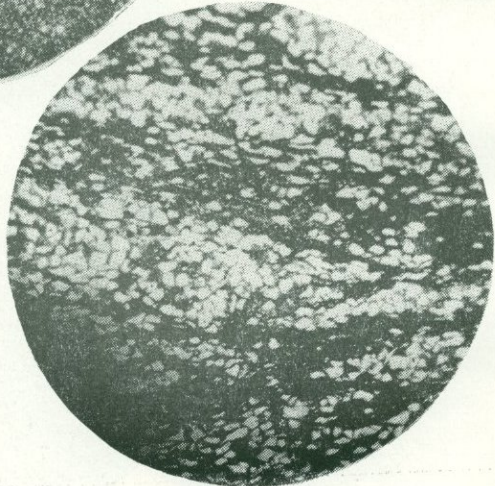
3



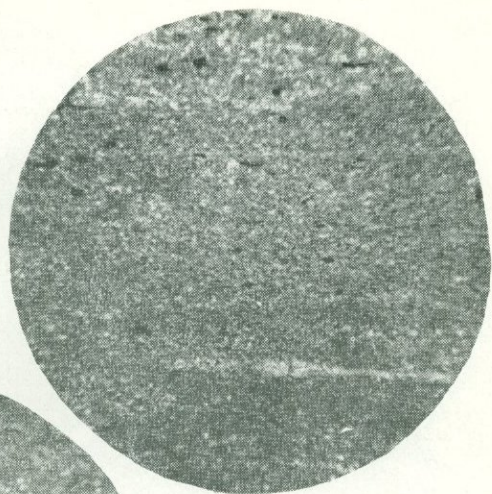
1



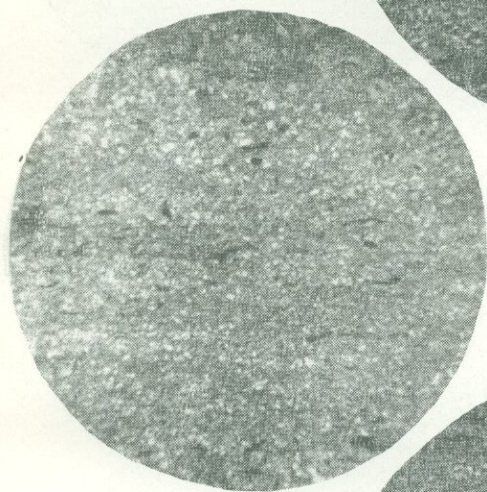
2



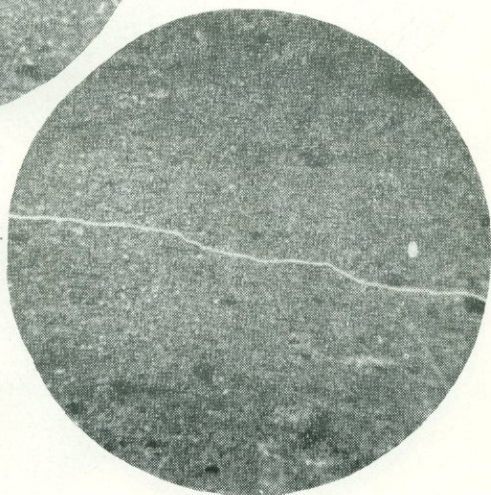
3



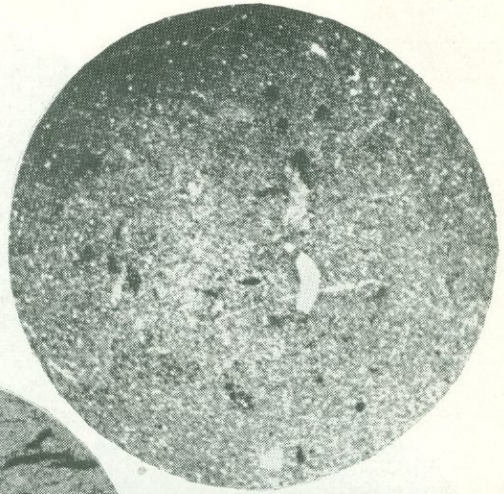
1



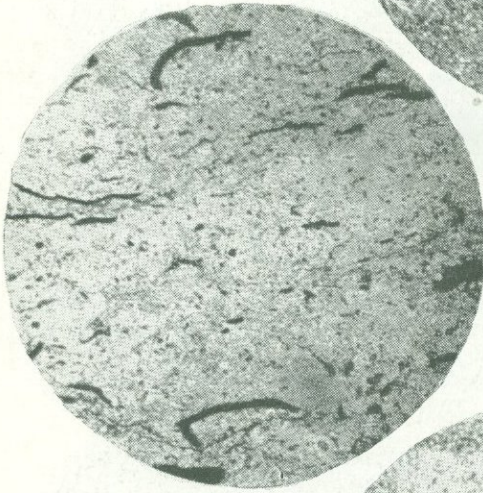
2



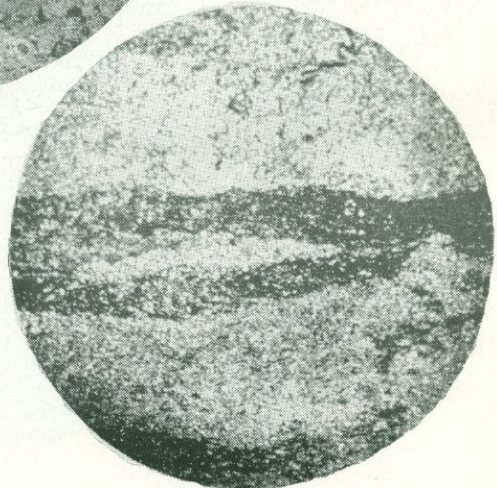
3



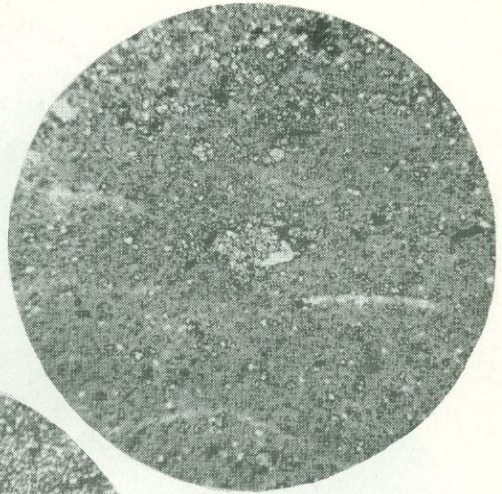
1



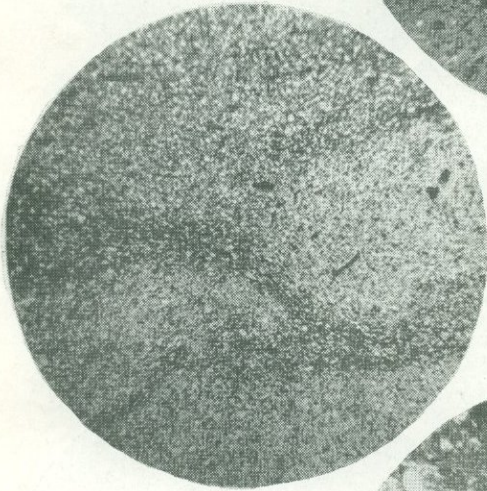
2



3



1



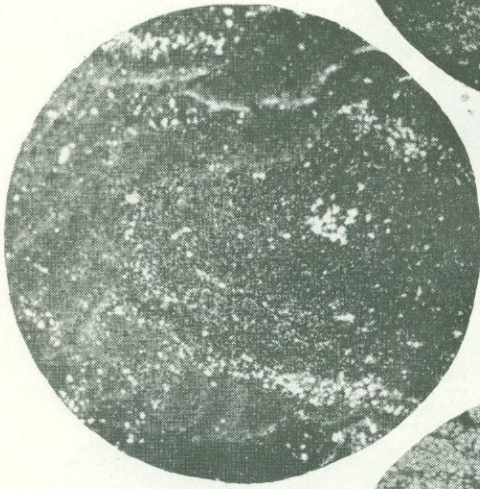
2



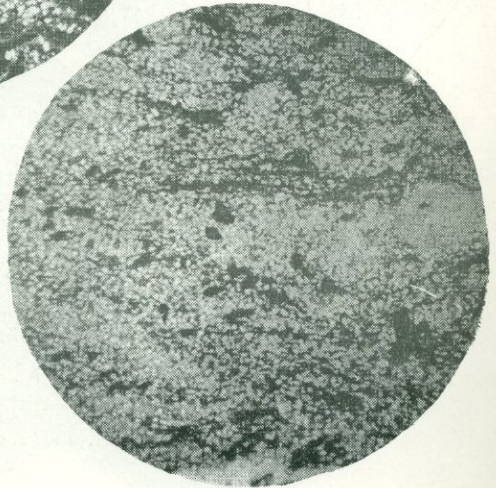
3



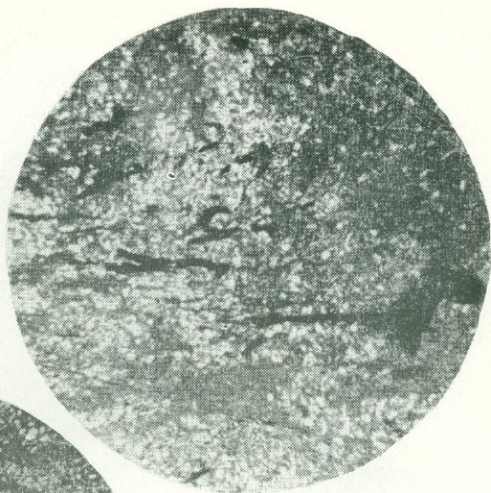
1



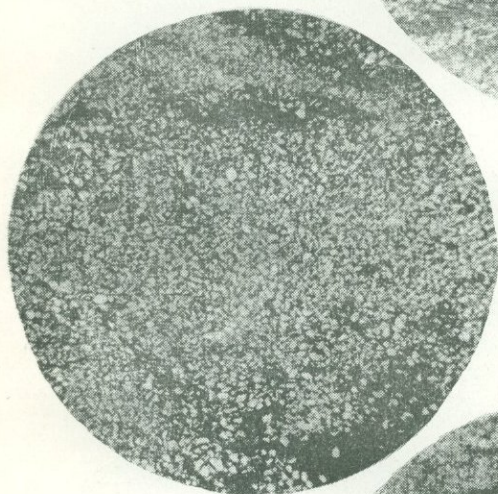
2



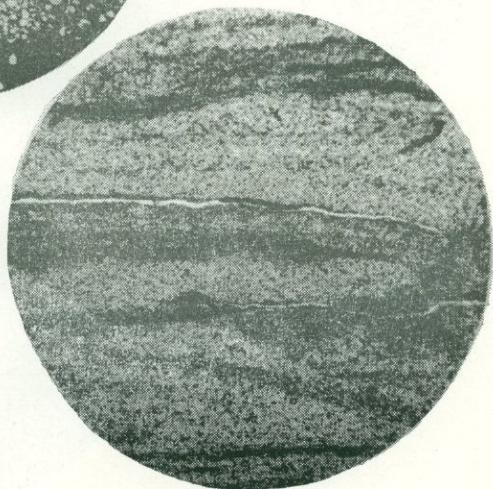
3



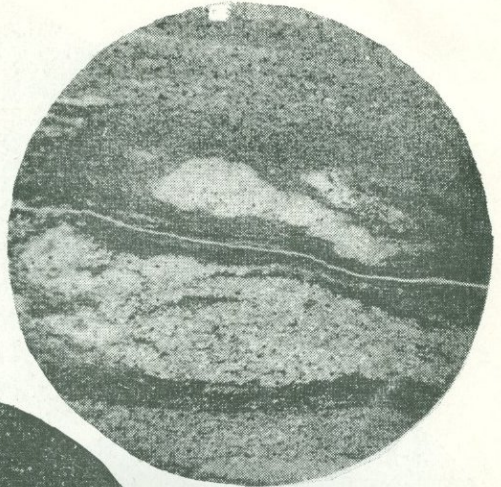
1



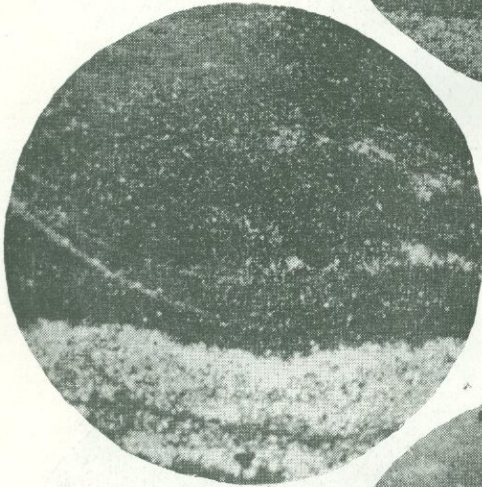
2



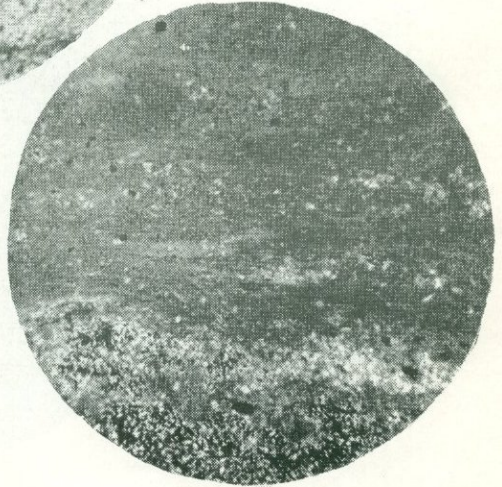
3



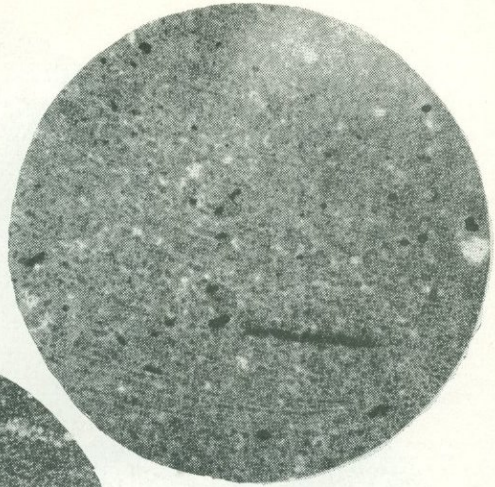
1



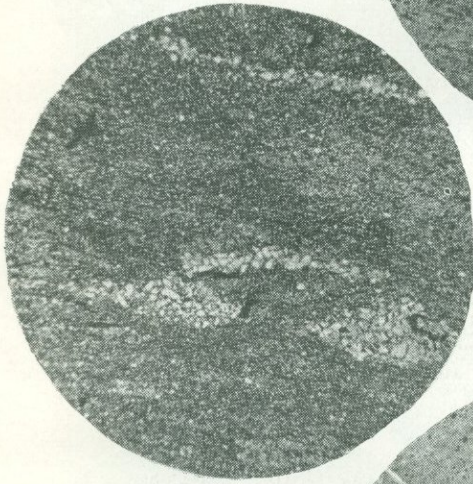
2



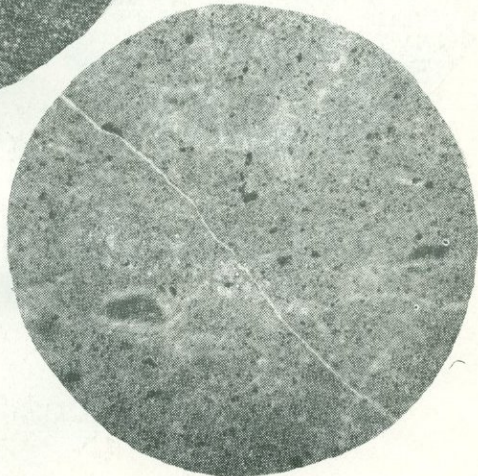
3



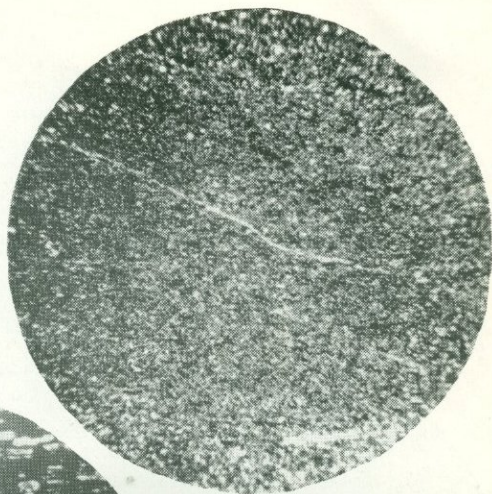
1



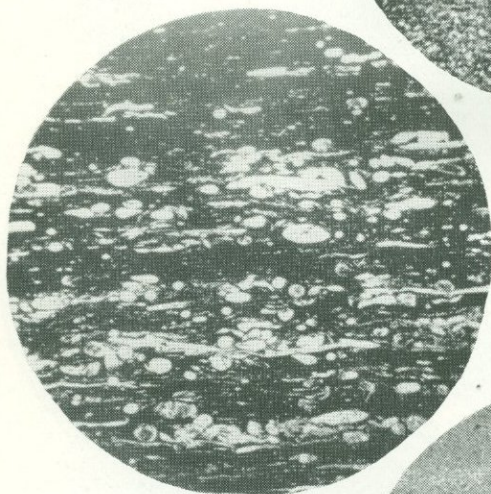
2



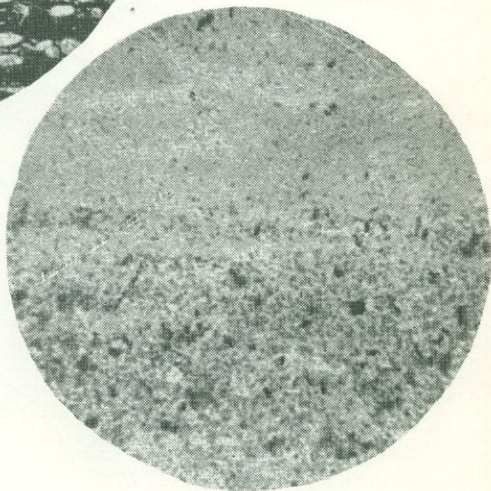
3



1



2



3

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Введение	3
<i>Глава I.</i> Типы органического вещества в осадочных породах и некоторые особенности их преобразования	14
<i>Глава II.</i> Об устойчивости глинистых минералов в условиях седиментогенеза, диагенеза и катагенеза	26
<i>Глава III.</i> Каталитические реакции на глинистых минералах и их значение для генезиса нефти	40
<i>Глава IV.</i> Особенности миграции углеводородов через глинистые осадочные породы	66
<i>Глава V.</i> Влияние глинистых минералов на формирование порового пространства пород-коллекторов и дозревание химического состава нефтей	78
Минералого-петрографическая характеристика пород пашийского горизонта	79
Аллоитогенные и аутигенные глинистые минералы в песчано-алевритовых и глинистых породах пашийского горизонта	95
Влияние глинистых минералов на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород	113
<i>Глава VI.</i> Специфика формирования экраняющих свойств глинистых пород	133
Породы-покрышки газовых месторождений северо-западной части Западно-Сибирской низменности	138
Породы-покрышки нефтяных месторождений района Среднего Приобья	149
Породы-покрышки месторождений терригенного девона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции	161
Заключение	195
Список литературы	204
Атлас текстур пород-покрышек	224

М-во нефт. пром-ти АН СССР
Ин-т геол. и разработки горюч. ископаемых

ТАМАРА ТРУАТОВНА КЛУБОВА

**ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ И ИХ РОЛЬ
В ГЕНЕЗИСЕ, МИГРАЦИИ
И АККУМУЛЯЦИИ НЕФТИ**

Редактор издательства *Т. А. Дементьева*
Техн. редактор *В. В. Максимова*
Корректор *К. С. Торонцева*

Сдано в набор 18/VII 1972 г.
Подписано к печати 17/X 1972 г. Т-17128.
Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага № 1 + мелованная.
Печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 17,30.
Тираж 1000 экз. Заказ 1875/11378-7.
Цена 1 р. 94 к.

Издательство «Недра», Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19.
Ленинградская типография № 6
Главполиграфирма Государственного Комитета
Совета Министров СССР по делам
издательства, полиграфии и книжной торговли,
Московский проспект, 91.

430

LIBRARY - 1970