

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертационной работе Долженко Кирилла Васильевича

«Изменение состава террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе (на примере сверхглубокой скважины Средневиллойская-27)»,

представленной на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук по специальности

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Актуальность. Органическая теория происхождения нефти и газа в настоящее время является основой большинства геологоразведочных работ как на территории Российской Федерации, так и за рубежом. Уже в 20-30-х годах прошлого столетия, успешно применяя на практике биогенную теорию, А.Д. Архангельским и И.М. Губкиным были обоснованы основные крупные нефтегазоносные провинции на территории России. Впоследствии развитая в трудах российских (И.М. Губкин, Н.Б. Вассоевич, Ал.А. Петров, А.А. Трофимук, В.А. Успенский, А.Н. Гусева, А.А. Карцев, А.Э. Конторович, С.Г. Неручев, И.И. Нестеров и др.) и зарубежных (Д. Вельте, Дж. Демейсон, Дж. Молдован, К. Петерс, Г. Потонье, Б. Тиссо, Г.Т. Филиппи, Дж. Ханта и др.) ученых теория позволила установить стадийность и непрерывность процесса нефтегазообразования, выделить этапы наибольшей интенсивности нафтидогенеза, и, на основании этого, прогнозировать места скоплений углеводородного сырья. Подход, основанный на понятиях главной зоны и главной фазы нафтидогенеза, неоднократно показывал свою состоятельность при работе на обширной территории Западной и Восточной Сибири. Тем не менее, с конца XX – начала XXI века отчетливо прослеживается тенденция, связанная с истощением запасов в верхних горизонтах осадочных бассейнов, хорошо изученных промышленным бурением (до 3,5 км). Дальнейшее развитие нефте- и газопоисковых работ большинство специалистов связывает с освоением трудноизвлекаемых запасов, в число которых входят и глубокопогруженные горизонты. В связи с этим научная задача соискателя – «используя широкий спектр современных физико-химических методов изучения органического вещества (ОВ) осадочных пород, экспериментально установить основные закономерности превращений террагенного ОВ и его битумоидов при погружении на большие глубины с жесткими термобарическими условиями, и построить на этой основе принципиальную модель эволюции состава террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе» – выглядит, несомненно, актуальной.

Научная новизна полученных лично соискателем научных результатов обосновывается уникальностью имевшихся в его распоряжении материалов. Разрез верхнепалеозойских пород, вскрытых скважиной Средневиллойская-27 на территории Виллойской гемисинеклизы, сложен терригенными породами, обогащенными террагенным органическим веществом. Автор приводит как данные своих исследований, так и опубликованные материалы, подтверждающие генетическое единство типа ОВ на протяжении более чем 3-х километрового разреза. Именно такие особенности объекта исследования позволили выполнить изучение закономерностей последовательных превращений состава битумоидов и керогена в процессе естественного катагенеза.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием в исследовании современного комплекса физико-химических методов изучения органического вещества, внутренним контролем полученных результатов ведущими специалистами ИНГГ СО РАН, и внешним контролем посредством публикации в рецензируемых изданиях и представлением материалов на всероссийских и международных конференциях.

Теоретическая и практическая значимость работы. В соответствии с заявленной научной задачей полученные автором результаты действительно дополняют

имеющиеся представления о превращениях террагенного органического вещества на поздних стадиях катагенеза. Для этого автор приводит схемы последовательной эволюции битумоида на разных структурных уровнях (групповой, молекулярный), описывает принципиальные особенности и характерные черты перестройки вещества под действием высоких температур, влияние этих условий на биомаркерные показатели, а также на изменение пиролитических характеристик керогена.

С практической точки зрения изучение террагенного ОВ на территории Вилюйской гемисинеклизы является несомненно важной задачей. Как известно, ключевую роль в формировании газовых и газоконденсатных месторождений в этом районе играли субугленосные отложения перми, что напрямую связано с тематикой работы соискателя – уточнением геохимических характеристик керогена и нафтидов этих толщ. Углеводородное сырье региона занимает важную роль в энергообеспечении республики Саха (Якутия), особенно учитывая географическую отдалённость субъекта от центральных районов страны. Полученные в диссертации результаты могут использоваться в качестве опорных при построении трехмерных бассейновых моделей для оценки и прогноза нефтегазоносности.

Основные положения и результаты, представленные в диссертации, были изложены в 16 публикациях. В их число входит 5 статей в журналах, входящих в Перечень научных изданий ВАК и имеющих индексацию в международных базах цитирования WoS и Scopus («Доклады академии наук», «Геология и геофизика», «Геохимия», «Георесурсы»). Основные положения были представлены на всероссийских и международных конференциях в виде устных докладов («Интерэкспо ГЕО-Сибирь» – 2016, 2017, 2020, Новосибирск; «МНСК» – 2016, Новосибирск; «Международный симпозиум им. академика М.А. Усова» – 2016, Томск; «Новые направления нефтегазовой геологии и геохимии» – 2017, Пермь; «Трофимуковские чтения» – 2017, 2019, 2021, Новосибирск; «Химия нефти и газа» – 2018, Томск; «Геологические, геохимические и экологические проблемы эффективного освоения месторождений углеводородов Сибирской платформы» – 2020, Якутск; «Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа - XXI век» – 2021, Новосибирск) и постеров («ИМОГ» – 2017, Florence, Italy).

Статьи, опубликованные автором лично и в соавторстве, содержат те результаты, которые изложены в работе. Количество опубликованных работ и рейтинг журналов, в которых они размещены, удовлетворяют требованиям к публикациям основных научных результатов диссертационной работы.

Приведенные в разделах 2.2., 2.3 и 2.4 главы IV результаты **полностью обосновывают первое защищаемое диссертантом научное положение:** *На природной коллекции образцов пород, содержащих террагенное ОВ, установлена схема изменения группового и углеводородного состава битумоидов и пиролитических характеристик керогена в позднем мезо- и апокатагенезе. Подтверждено отсутствие в битумоидах зоны апокатагенеза асфальтенов, возрастание, по мере катагенетических преобразований ОВ, относительной массы низкомолекулярных и убывание массы высокомолекулярных алифатических и циклоалифатических углеводородов, в составе ароматических углеводородов возрастает концентрация n-алкилбензолов, моно- и триароматических стероидов и снижается относительная концентрация фенантренов.*

В ходе изучения изменений группового состава битумоидов была уточнена и детализирована схема переходов между компонентами углеводородов, смол и асфальтенов. Автор прослеживает аналогии с ранее установленной схемой А.Э. Конторовича: разукрупнение, упрощение структуры в ряду асфальтены → смолы → углеводороды, протекающее параллельно с конденсацией отдельных блоков, в основном ароматических, укрупнением структуры в ряду углеводороды → смолы → асфальтены, вплоть до превращения части растворимого в органических растворителях органического вещества в нерастворимое и уплотнения ее до керогена. Помимо подтверждения этой

гипотезы на более представительной коллекции, соискатель выполнил самостоятельные работы по изучению отмеченных выше переходов на молекулярном уровне. Установлены: алифатизация УВ составляющей битумоида, в особенности короткоцепочечными соединениями, а также повсеместное его осмоление в области снижения содержания асфальтенов. Подтверждено отмечавшееся ранее исчезновение асфальтенов на больших глубинах в зоне жестких термобарических условий. Автор предполагает, что все переходы осуществляются через смолы, как метастабильную при высоких температуре и давлении компоненту. Положение не противоречит ранее установленным данным и обоснованно дополняет имеющиеся знания, при этом сам факт изучения этих процессов на молекулярном уровне обладает научной новизной.

Приведенные в разделах 1 и 2.2 главы IV результаты **полностью обосновывают второе защищаемое диссертантом научное положение:** *На нативной коллекции образцов подтверждено формирование керогена в апокатагенезе за счет конденсации асфальтенов (эпиасфальтеновый кероген – ЭПАК) и впервые показано, что первоначально по пиролитической характеристике (T_{max}) он отвечает незрелому ОВ.*

Автор на основании изучения битуминологических характеристик утверждает, что наиболее чувствительными к позднему катагенезу являются высокомолекулярные углеводородные соединения. С применением пиролитического метода установлено формирование нерастворимого ОВ при конденсации асфальтенов – ЭПАК. Было показано что ЭПАК имеют низкие значения T_{max} при пиролизе. Помимо этого, при достижении глубин, соответствующих исчезновению из группового состава асфальтенов, был установлен ряд не идентифицированных ранее на хроматограммах УВ. Автор предположил, что при деструкции асфальтенов и формировании ЭПАКов происходит высвобождение окклюдированных и адсорбированных УВ. На основании своих построений по восстановлению истории погружения осадочных комплексов и опубликованных данных соискателем предложена палеотемпература «открытия» около 200°C. Положение несомненно обладает научной ценностью, тем не менее необходимо провести дополнительные изыскания по получению нерастворимой части органического вещества, чтобы решить некоторые дискуссионные моменты: точные T_{max} ЭПАКов, их доля в керогене исходного ОВ, влияние на остаточный нефтегазогенерационный потенциал.

Приведенные в разделах 2.3 и 2.4 главы IV результаты **полностью обосновывают третье защищаемое диссертантом научное положение:** *Показано, что классические биомаркерные показатели катагенеза ОВ (стерановые коэффициенты K_1 и K_2 , Ts/Tm) возрастают только до конца градации MK_2 ($R_{vi}^0 - 1,15$ %). Показатели, характеризующие тип исходного ОВ (отношение стеранов C_{29}/C_{27} , I_{TC}) и обстановки диагенеза (Pr/Ph , $Rearr/Reg$), теряют диагностическую роль на градации MK_3^1 ($R_{vi}^0 - 1,55$ %). Для более высоких градаций катагенеза предложено использовать метилфенантреновые показатели зрелости $(2-MP + 3-MP)/(1-MP + 9-MP)$ [Петров, 1984] и $1-MP/(2-MP + 3-MP)$ [Alexander et al., 1986], для которых найдены регрессионные зависимости расчета значений R_{vi}^0 .*

В этих разделах исследовано распределение индивидуальных углеводородов-биомаркеров насыщенной фракции, на основании которых были получены традиционно применяемые соотношения (отношение нормальных алканов $n-C_{27}/n-C_{17}$; коэффициент нечетности (CPI); отношение изопреноидов Pr/Ph ; отношение стеранов C_{29}/C_{27} ; стерановые коэффициенты K_1 и K_2 ; отношение диа- и регулярных стеранов; I_{TC} - трициклановый индекс; отношение гопанов Ts/Tm ; отношение гомогопанов Nh_{35}/Nh_{34}) в террагенном ОВ на градациях катагенеза $MK_2 - AK$. Показано, что вследствие процессов деструкции и конденсации показатели, характеризующие тип исходного органического вещества, теряют диагностическую роль на градации MK_3^1 , а индикаторы катагенеза с градации MK_2 . На основании изучения фенантрена и его метилзамещенных производных в террагенном ОВ рассмотрен набор соотношений, применяемых в отечественной и

зарубежной практике (МФИ, МРІ-1, МРІ-1mod., РР-1, ФИ). Получены уравнения расчета значений отражательной способности витринита по фенантроновым индексам зрелости в мезо- и апокатагенезе. Показаны особенности изменения относительного содержания фенантрена и его метилзамещенных производных в жестких термобарических условиях: более устойчивое поведение 2-, 3- и 1-метилфенантрена и менее стабильное 9-метилфенантрена. Предложена новая граница смены положительной корреляции фенантроновых индексов зрелости на отрицательную по сравнению с классическими представлениями. Положение подтверждает и систематизирует ранее известные представления о существовании пределов применимости биомаркерных показателей и индексов, тем не менее вопрос об использовании полученных уравнений расчета отражательной способности витринита на основании соотношений фенантронов за пределами скважины требует ответа.

Общая оценка работы. Текст диссертации грамотно изложен, отличается хорошим стилем, иллюстрирован значительным количеством рисунков (55), таблиц (20) и ссылок на литературные источники (178). Диссертация К.В. Долженко является завершённой научно-квалификационной работой, в которой приводятся различные теоретические аспекты превращений террагенного органического вещества на поздних стадиях катагенеза, а также геохимическая характеристика главных газопроизводящих формаций на территории исследования. Теоретическая и практическая значимость работы не вызывает сомнений. Содержание автореферата отвечает основным идеям и выводам диссертации.

В качестве *замечаний* можно отметить следующее:

1) В разделе 1 главы IV диссертант пишет о том, что эпиасфальтеновые керогены характеризуются низкими температурами максимальной скорости выхода углеводородов при пиролизе. При этом совершенно не проводит аналогий с данными исследований природных битумов и пиробитумов, которые также характеризуются низкими показателями T_{max} .

2) Дискуссионным является утверждение о том, что при деструкции асфальтенов и формировании ЭПАК происходит высвобождение окклюдированных и адсорбированных углеводородов.

3) В приведенной графике отсутствует системность условных обозначений: от раздела к разделу цветовая индикация образцов из мезо- и апокатагенеза меняется с цветной на черно-белую, меняется и сама цветовая индикация, что портит общее впечатление от прочтения.

4) В разделе 2.3 главы IV диссертант пишет о том, что при достижении поздних градаций мезо- и апокатагенеза значения биомаркерных показателей насыщенной фракции битумоида смещаются в область, характерную для аквагенного органического вещества. И хотя достаточно очевидно, что соискатель строит свои гипотезы отталкиваясь от факта генетического единообразия, им не проработана гипотеза о миграционном заражении изученных битумоидов. Широко известно, что в основании Виллойской гемисинеклизы залегает комплекс куонамских черных сланцев, содержащих ОВ аквагенного типа. Однако возможность того, что оно могло оказать влияние на молекулярный состав битумоида, соискателем не рассматривается.

5) Вопросы миграции битумоидов, даже в пределах верхнепалозойского комплекса, остались не полностью изученными.

6) В работе часто используются обозначения различных показателей латинскими буквами. Например МР вместо МФ; Нн вместо ГомоГоп.; МРІ вместо МФИ; Рг и Рн вместо пристан и фитан; $R_{\text{ф}}^0$ вместо $R_{\text{витр}}^0$ и т.д. Конечно, лучше было бы использовать вместо латинских общепринятые аббревиатуры на русском языке.

7) Автор нередко использует слишком сложные конструкции в рамках одного предложения (две и более придаточные части в сложноподчинённых предложениях,

уточнения, вводные слова и обороты), что затрудняет чтение разделов, изобилующих аналитическими данными.

8) В работе большое внимание уделяется главной фазе нефтеобразования. Вместе с тем, ничего не говорится о нефтях «ранней генерации» – тех, где исходное органическое вещество не претерпело относительно высокого температурного воздействия.

9) На стр. 34 подробно описывается методика определения Сорг, а стр. 37-41 посвящены описанию Rock-Eval. При этом не верно то, что регистрация пиков выполняется только пламенно-ионизационным детектором (стр. 37). CO₂ ПИД не чувствует, он регистрируется детектором по теплопроводности – катарометром. Необходимо отметить и то, что при 650°C разлагается большинство минеральных компонентов.

10) На стр. 42-45 говорится, что отражательная способность витринита – это более точный и проверенный метод, чем углеводородные показатели (стр. 45), хотя это не так. По мнению оппонента, выводы, базирующиеся на закономерностях распределения углеводородов нефти и рассеянного органического вещества пород на молекулярном уровне, более точны.

Вместе с тем, указанные замечания не снижают научной и практической ценности работы.

Тема диссертации К.В. Долженко соответствует паспорту специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых; диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года № 842, а соискатель Долженко Кирилл Васильевич достоин присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Профессор кафедры органической химии и химии нефти
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»,
доктор геолого-минералогических наук,
кандидат химических наук, профессор

Г.Н. Гордадзе

27.07.2022

Сведения об официальном оппоненте:

Гордадзе Гурам Николаевич, доктор геолого-минералогических наук (04.00.13 – Геохимические методы поиска месторождений полезных ископаемых) и кандидат химических наук, профессор (по кафедре органической химии и химии нефти), профессор кафедры органической химии и химии нефти Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1

Телефон: +7-499-507-86-90

E-mail: gordadze@rambler.ru