

**ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА**

© М.Ф.Тагиев, 2007

**О МЕТОДИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ  
(НА ПРИМЕРЕ ЮЖНО-КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА)****М.Ф.Тагиев***Институт геологии НАН Азербайджана  
AZ1143, Баку, просп. Г.Джавида, 29А*

В статье на примере изотопных, геохимических (пиролиз пород) и оптических (определение отражательной способности витринита,  $R_o$ ) исследований образцов пород с естественных обнажений мезокайнозойского интервала разреза и из скважин Южно-Каспийского бассейна рассмотрен ряд методических проблем. Показано, что существует комплекс различных факторов, значительно влияющих на результаты геохимических исследований и затрудняющих их интерпретацию.

**Введение**

Общеизвестно, что объективность сделанных научных выводов в любых исследованиях определяется точностью выполненных анализов. В геохимических исследованиях органического вещества (ОВ) пород точность результатов аналитических исследований определяется следующими основными факторами:

- точностью и чувствительностью аналитического прибора;
- статистической значимостью объема выборки;
- методикой отбора образцов;
- неоднородностью содержания и качества ОВ пород как в масштабе одного разреза, пласта, слоя, так и небольшого фрагмента одного и того же образца;
- межлабораторной дисперсией.

На современном уровне развития аналитической аппаратуры проблемы требуемой точности измерения практически не существует. В связи с этим в данной статье рассматриваются влияние на результаты аналитических исследований объема выборки, методики отбора образцов, неоднородности объекта, а также проблема межлабораторной дисперсии.

**Результаты исследований и их интерпретация**

*Объем выборки.* Что касается объема выборки, то общеизвестно, что чем больше наблюдений, тем ближе статистические оценки к истинным параметрам распределения. Статистическая значимость найденных оценок при заданном объеме выборки определяется с применением методов проверки гипотез и нахождения доверительных интервалов. Для получения более объективной статистической характеристики объекта обычно требуется 80-100 анализов.

На практике в зависимости от объема используемых выборок можно переоценить или недооценить УВ-генерирующий потенциал ОВ отложений, некорректно определить к какому из известных типов относится ОВ, содержащееся в некоторой формации, и степень его термического преобразования (по  $T_{\text{макс}}$  или  $\%R_o$ ). Например, при классификации по водородному индексу (HI) отложения с потенциалом генерации нефти и газа можно отнести к газогенерирующим или нефтегазогенерирующим (в зависимости от того, в какую сторону от истинного положения сместилась выборка значений водородного индекса).

*Методика отбора образцов.* Существенной помехой при геохимических исследованиях естественных обнажений пород является влияние гипергенных факторов. Установлено, что для минимизации влияния процессов выветривания на результаты исследований образцы породы должны быть отобраны с глубины не менее 2 метров. Однако чаще всего отбор проб производится с глубины 20-30 см. Для оценки роли экзогенных процессов на результаты исследований была выполнена серия пиролитических измерений одного и того же образца, спустя два месяца после его отбора. При этом измерения были проведены как на обломках с поверхности, так и на частях из центра образца. Как и предполагалось, значения геохимических параметров в первом случае всегда были сравнительно более низкими, чем во втором случае (рис. 1) (Фейзуллаев, Исмаилова, 2005).

Влиянием гипергенных процессов объясняются также установленные более низкие показания геохимических параметров пород естественных обнажений в сравнении с такими же ядра скважин.

*Неоднородность объекта исследования.* Повторные измерения одного и того же ядра свидетельствуют о наличии микронеднородностей в распределении концентрации ОВ и его качества в масштабе небольшого фрагмента отобранного образца. Интересно отметить, что имеются резкие отличия между двумя образцами по всем приведенным геохимическим параметрам. Особенно

они различны в величинах параметров суммарного органического углерода (ТОС), свободных и сорбированных углеводородов, S1 и Tmax (табл. 1).

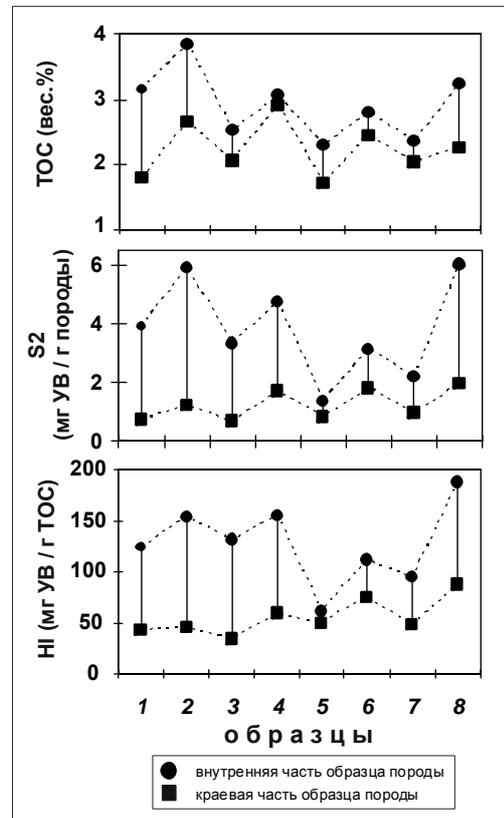


Рис. 1. Сравнение значений геохимических параметров различных частей одного и того же образца

Таблица 1

Результаты повторных пиролитических измерений на образцах диатомового возраста из месторождения Дуванский

Образец	№ измерения	ТОС (вес.%)	S1 (мг УВ / г породы)	S2 (мг УВ / г породы)	S3 (мг CO <sub>2</sub> / г породы)	Tmax (°C)	HI (мг УВ / г ТОС)	OI (мг CO <sub>2</sub> / г ТОС)
А. - глубина 3335-3340 м	1-ое измерение	0,54	0,13	0,6	1,12	426	111	207
	2-ое измерение	1,28	0,26	3,28	1,26	432	256	98
Б. - глубина 3575-3583 м	1-ое измерение	2,37	16,1	1,14	1,04	363	48	44
	2-ое измерение	3,99	9,15	1,48	1,16	399	37	29

При ограниченном объеме аналитического материала, как в случае с керновым материалом, неоднородность такого характера затрудняет объективную количественную оценку геохимических показателей ОВ породы и в целом исследуемых отложений.

*Межлабораторная дисперсия.* Одной из известных проблем точности аналитических исследований является проблема сходимости анализов, выполненных в различных лабораториях, или так называемая проблема межлабораторной дисперсии. Эта проблема особенно актуальна при выполнении региональных, обобщающих исследований, когда привлекаются данные многих авторов. Существование такой проблемы наиболее контрастно отражено в специальных исследованиях Dembicki (1984). Для исследования им было использовано восемь образцов керна из отложений различных осадочных бассейнов. Породы отличались по возрасту, условиям осадконакопления и глубине залегания (1436-3474 м). Для получения однородной массы они были предварительно измельчены и размешаны. Образцы были исследованы в 19 независимых лабораториях США и Западной Европы, среди которых были лаборатории нефтяных компаний, академических организаций и коммерческих фирм. Ниже в сокращенной форме приводится статистическая характеристика разброса (табл. 2) по 5 геохимическим показателям из 11, рассмотренных в этой работе.

Исследование аналогичной проблемы было проведено нами и на примере данных

пиролиза образцов с естественных обнажений мезокайнозойских отложений Южно-Каспийского бассейна (ЮКБ). Кроме того, были использованы керновые данные из скважин, пробуренных на суше и в море.

При исследовании нефтематеринских свойств осадочных отложений ЮКБ по образцам из естественных обнажений мы воспользовались результатами аналитических исследований ОВ пород, выполненных на различных фрагментах одного и того же образца в трех зарубежных лабораториях с применением методов пиролиза Rock Eval и Oil Show Analyzer. Кроме того, была рассмотрена межлабораторная дисперсия в данных отражательной способности витринита, одного из основных показателей зрелости ОВ и палеотемпературных условий вмещающих отложений. Таким образом, были созданы параллельные выборки – материал для исследования межлабораторной дисперсии.

В настоящее время наиболее широко применяемым методом исследования углеводородообразующих (УВ-образующих) свойств пород является пиролиз. Пиролизом называется термальное воздействие на образец породы в бескислородной среде с целью выделения летучих органических соединений из ОВ, содержащегося в твердой минеральной матрице. С помощью этого метода можно получить информацию о количестве, качестве, УВ-генерирующем потенциале и термической зрелости ОВ (Тиссо, Вельте, 1981; Peters, 1986).

Таблица 2

Статистическая характеристика межлабораторной дисперсии в геохимических данных (Dembicki, 1984)

Показатель	Возраст: средний миоцен; литология: глина; глубина отбора: 2088 м; обстановка осадконакопления: дельтовая				Возраст: мел; литология: глина; глубина отбора: 3474 м; обстановка осадконакопления: озерная			
	мин.	макс.	среднее	станд. откл.	мин.	макс.	среднее	станд. откл.
ТОС (вес.%)	0,15	0,51	0,26	0,08	2,62	3,25	2,95	0,17
S1(ppm)	12	1100	136.7	284	800	11700	1783	2523
S2(ppm)	30	1300	224	319	120	8200	1169	1799
T <sub>макс</sub> (°C)	421	458	441	9.3	385	502	464	35
R <sub>0</sub> (%)	0,34	0,96	0,75	0,18	0,62	2,29	1,29	0,56

Дисперсия между геохимическими данными, генерированными в трех различных лабораториях, в результате анализа одних и тех же образцов пород обсуждается на примере 2-х наборов. Первый набор состоял из результатов анализа образцов, отобранных на обнажении верхнемайкопских отложений, находящемся у села Хилмилли в северо-западной части Шамаха-Гобустанского района. Поскольку майкопские отложения в этом районе не погружались на глубины, необходимые для катагенетического преобразования ОВ (среднее значение  $\%R_o=0,36$ ), последнее осталось неизменным с геохимической точки зрения. Для краткости первым, вторым и третьим массивами назовем параллельные анализы, выполненные на одних и тех же образцах пород, соответственно в первой, второй и третьей лабораториях.

Для графического изучения межлабораторной дисперсии была построена серия точечных диаграмм для пяти основных геохимических параметров пиролиза (рис. 2). На каждой из диаграмм по горизонтальной оси отражены данные первого массива, по вертикальной – второго массива. Параллельно осям диаграммы были размещены соответствующие гистограммы распределения.

Идеальная корреляция между данными двух лабораторий предполагает расположение точек вдоль линии равных значений. Если поле данных смещено в ту или иную сторону от этой линии, то это говорит о наличии систематического смещения в совместном распределении значений. Анализ построенных диаграмм показывает, что выявленные различия в анализах имеют различную природу и обусловлены: (1) межлабораторной дисперсией; (2) неоднородностью пород; и (3) ошибками в измерениях. Наличие существенной дисперсии в данных и расположение модальных пиков параллельных массивов на различных сегментах шкалы гистограмм, а также отличие их по форме подтверждают сделанный вывод.

Важной особенностью совместного распределения двух переменных является степень рассеяния. Слабая зависимость между параллельными массивами измерений указывает на высокую степень неоднородности в распределении содержания ОВ и его качества в пределах образцов пород. При этом также

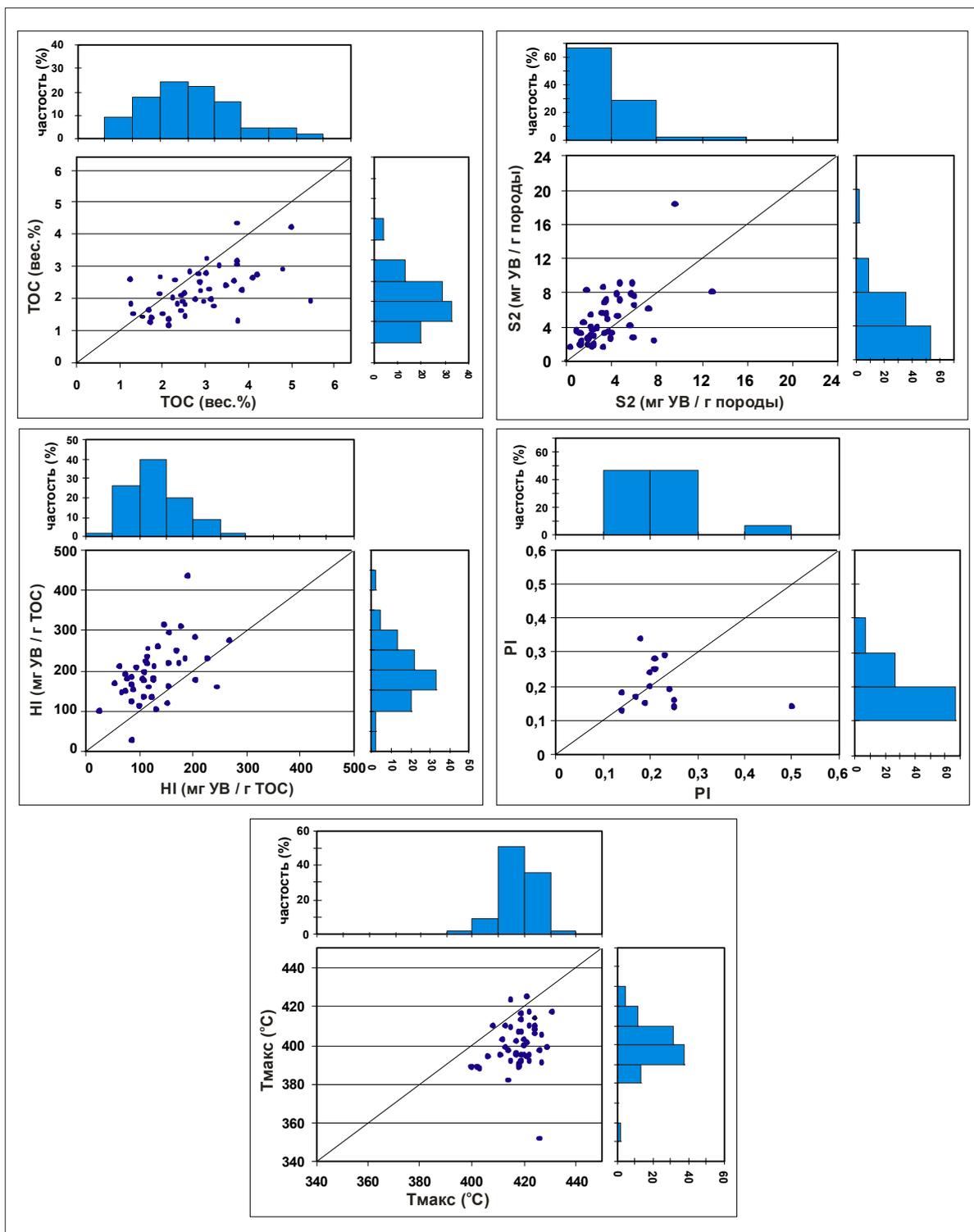
необходимо учитывать влияние межлабораторной дисперсии на ослабление корреляции между параметрами.

Для количественной оценки зависимости между рассмотренными геохимическими параметрами были вычислены коэффициенты парной корреляции (Дэвис, 1990). Наиболее тесная корреляционная связь была отмечена между массивами ТОС ( $R=0,68$ ), для остальных параметров она была незначимой и не превышала 0,53. Напомним, что крайние значения  $R$  (-1,0 и 1,0) ассоциируются соответственно с обратной и прямой идеальной линейной зависимостью. Значение  $R$ , близкое к нулю, говорит об отсутствии какой-либо линейной корреляционной связи.

В таблице 3 приводится статистическая характеристика по параллельным массивам трех геохимических параметров и их относительная разность в процентах. Значения относительной разности статистических показателей изменяются в пределах 3-90%, демонстрируя насколько существенна неоднородность в распределении изучаемых массивов геохимических параметров.

Второй набор состоял из результатов анализа образцов, отобранных на обнажении среднеюрских отложений, расположенном на северном склоне Б.Кавказа в русле реки Джимичай. ОВ в этих отложениях претерпело глубокое катагенетическое преобразование (среднее значение  $\%R_o=1,57$ ), следовательно, геохимическая характеристика этих образцов будет отличаться от рассмотренного ранее первого набора. Кстати, для данного набора совместное распределение исследуется на примере 1-ой и 3-ей лабораторий (рис. 3).

Как следует из рис. 3, наблюдается отсутствие (по углеводородному выходу пиролиза  $S_2$ , водородному индексу  $HI$  и индексу продуктивности  $PI$ ) или слабая корреляция {по ТОС ( $R=0,56$ ) и  $T_{max}$  ( $R=0,56$ )} между параллельными массивами. Как и в предыдущем наборе, точечное поле опущено ниже линии равных значений, указывая тем самым на наличие систематического смещения в измерениях. Последнее четко обнаруживается при сравнении частотных диаграмм. Сравнимые массивы геохимических параметров отличаются как по форме распределения частотных колонок, так и по позиции, занимаемой ими на шкале значений.



**Рис. 2.** Совместное распределение параллельных массивов данных по пяти основным геохимическим показателям ОБ в верхнемайкопских отложениях

Статистическая характеристика по массивам геохимических показателей, характеризующих ОВ в среднеюрских отложениях, приводится в таблице 4. Значения относительной разности статистических показателей изменяются в пределах 1-113%, показывая существенное различие в значениях параллельных массивов геохимических параметров.

На примере рассмотренных выше наборов было показано влияние двух основных факторов, обуславливающих различие между параллельными массивами геохимических анализов. Первый из них – это неравномерность распределения органических остатков в

минеральной матрице породы. Влияние этого фактора на статистические характеристики изучаемого набора может быть существенным только для выборок с небольшим объемом; с увеличением объема выборки оно должно свестись к нулю. Второй фактор связан с методическими особенностями пиролитических исследований, поскольку в различных лабораториях применяются отличающиеся друг от друга разновидности пиролиза. Указанные расхождения в анализах могут отразиться в выводах, связанных с оценкой количественных и качественных свойств ОВ.

Таблица 3

Статистическая характеристика данных пиролиза по двум лабораториям (образцы из обнажения верхнемайкопских отложений у села Хилмилли Шамахинского района)

Показатель	ТОС (вес.%)			НІ (мг УВ / г ТОС)			S2 (мг УВ/г породы)		
	лаб.1	лаб.2	d*	лаб.1	лаб.2	d	лаб.1	лаб.2	d
Количество образцов	45	45		45	45		45	45	
Минимум	1,26	1,18	7%	26,3	27	-3%	0,35	1,5	-77%
Максимум	5,47	4,34	26%	268,4	434	-38%	12,9	18,3	-30%
Среднее	2,85	2,24	27%	128,8	194,8	-34%	3,7	4,8	-22%
Медиана	2,79	2,14	30%	118,3	182	-35%	3,32	3,8	-13%
Мода	3,75	1,97	90%	86,2	179	-52%	2,19	1,9	15%
Станд. отклонение	0,98	0,72	37%	51,5	69,7	-26%	2,4	3,1	-22%

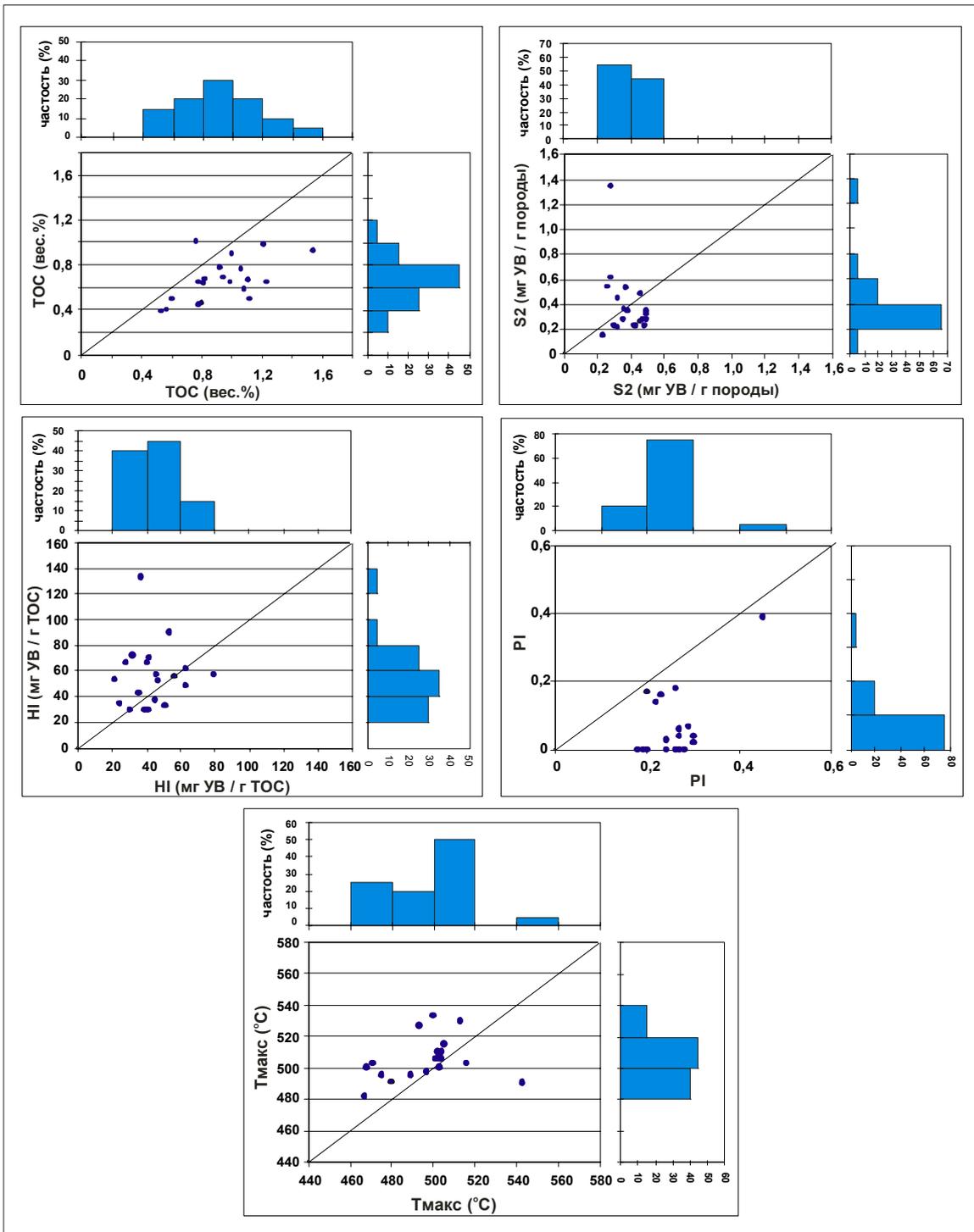
\* d = (лаб.1-лаб.2)/лаб.2×100

Таблица 4

Статистическая характеристика данных пиролиза по двум лабораториям (образцы из обнажения среднеюрских отложений русла реки Джимичай, Большой Кавказ)

Показатель	ТОС (вес.%)			НІ (мг УВ / г ТОС)			S2 (мг УВ/г породы)		
	лаб.1	лаб.3	d*	лаб.1	лаб.3	d	лаб.1	лаб.3	d
Количество образцов	20	20		20	20		20	20	
Минимум	0,53	0,39	36%	21,5	30	-28%	0,23	0,15	53%
Максимум	1,54	1,01	52%	79,2	133	-40%	0,49	1,35	-64%
Среднее	0,93	0,66	40%	43,6	56,4	-23%	0,38	0,39	-1%
Медиана	0,93	0,65	43%	41	55	-25%	0,375	0,3	25%
Мода	0,78	0,65	20%	62,8	30	109%	0,49	0,23	113%
Станд. отклонение	0,25	0,19	32%	14,3	24,5	-42%	0,09	0,26	-67%

\* d = (лаб.1-лаб.3)/лаб.3×100



**Рис. 3.** Совместное распределение параллельных массивов данных по пяти основным геохимическим показателям ОБ в среднеюрских отложениях

Хорошим материалом для изучения различий, присущих распределениям данных, являются объединенные массивы, включающие геохимические анализы образцов пород из об-

нажений разных стратиграфических уровней мезокайнозоя Восточного Азербайджана, выполненные в различных лабораториях. В отличие от гистограмм индивидуальных выборок, в

гистограммах распределения ТОС и НІ для объединенных массивов видны четкие различия в формах распределения частот (рис. 4). Так, если для данных 1-ой лаборатории пик частоты для содержания ОВ соответствует интервалу 0,4-1,3%, то для параллельного массива он приходится на интервал 0,0-0,3%. Такое различие не может не отразиться на распределении значений НІ. Если отсечь "хвосты" распределений (крайние участки с минимальными частотами) и взять приблизительно 90% частотной площади, то найдем интервалы 20-200 мг УВ / г ТОС и 100-300 мг УВ / г ТОС соответственно для 1-ой и 2-ой лабораторий. Кроме того, распределение частот указывает на совершенно разные их типы, отражающие инструментальные и методические различия в выполненных в различных лабораториях геохимических анализах.

Существенная дисперсия между лабораторными измерениями отмечается не только для данных пиролиза, но и для такой точной аналитической области, как изотопная масспектрометрия. Наряду с биомаркерными данными, изотопный состав углерода является одним из основных показателей при корреляции «материнская порода – нефть» и «нефть – нефть». Например, различия на уровне 1-2‰ считаются достаточными для диагностирования упомянутых корреляционных связей.

В таблице 5 приводятся данные по количеству экстракта ОВ, ТОС, НІ и изотопному составу углерода (ИСУ) экстракта и его алифатической и ароматической фракций (данные Unocal и АРТІ). Привлекает внимание сильное расхождение в значениях ИСУ. По алифатической и ароматической фракциям

ИСУ значительно легче по данным Unocal, чем по данным АРТІ (разность составляет -5,41 и -3,06‰ соответственно). Такое различие можно было бы классифицировать как существенная межлабораторная дисперсия. Однако обратный характер соотношения ИСУ экстракта в целом (разность +3,92‰) позволяет заключить, что причиной выявленных различий в ИСУ, скорее всего, является ошибка измерения в одной из лабораторий.

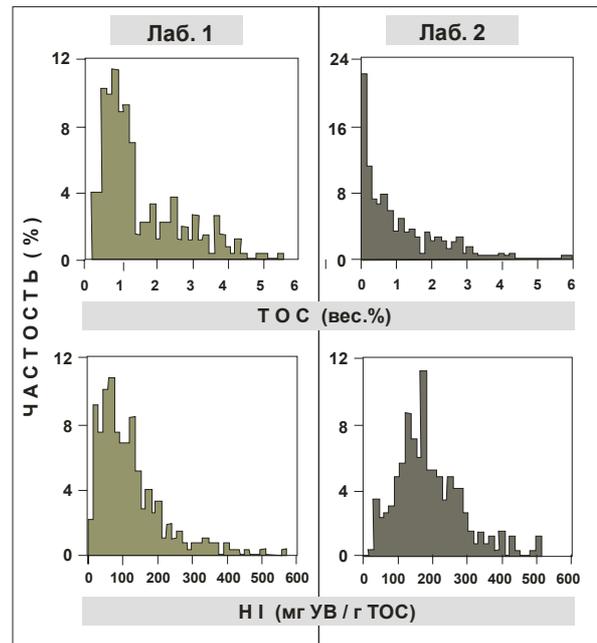


Рис. 4. Гистограммы содержания ОВ (ТОС) и водородного индекса (НІ), построенные с использованием объединенного набора данных по мезо-кайнозойским породам восточного Азербайджана

Таблица 5

Расхождение в результатах параллельных анализов ИСУ экстракта ОВ и его фракций, выполненных в двух лабораториях (образец из месторождения Сангачал-дениз, скв. № 550, глуб. 4682-4688 м, диатом)

Лаб.	Изотопный состав углерода (‰)			Экстракт (ppm)	ТОС (вес.%)	НІ (мг УВ / г ТОС)
	Алифат.	Аромат.	Экстракт			
Unocal	-25,89	-26,24	-28,12	2407	3,07	587
АРТІ	-31,30	-29,30	-24,20	3030	3,53	629

Межлабораторная дисперсия характерна для определений еще одного геохимического параметра – отражательной способности витринита  $R_o$ . Как известно, этот параметр фиксирует максимальную температуру, в условиях которой когда-либо находились изучаемые породы. По этому показателю определяется стадия преобразования ОБ, частью которого является сам витринит. Этот параметр определяется оптическим методом самим исследователем. Поэтому результат измерения  $R_o$  в значительной мере зависит от опыта исследователя, его субъективной способности отличать сингенетичные частицы от переработанных.

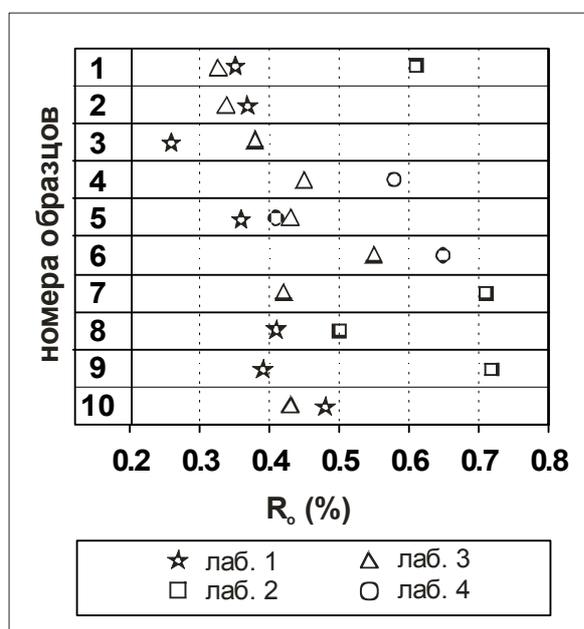


Рис. 5. Межлабораторная дисперсия в измерениях отражательной способности витринита в образцах керна из скважин нефтяных месторождений

На рис. 5 приводится диаграмма параллельных измерений для серии образцов керна из скважин, пробуренных на нефтяных месторождениях Восточного Азербайджана. Все образцы были отобраны из миоценовых отложений, кроме одного, обозначенного номером 10, который принадлежал верхнеюрским отложениям. Разница между параллельными определениями колеблется в диапазоне 0,02-0,33%. В сравнении с другими лабораториями высокими значениями выделяются данные 2-ой лаборатории, согласно которым образцы

1, 7 и 9 уже находятся (или находились) в термических условиях, соответствующих глубинам нефтяного окна ( $R_o > 0,5\%$ ; Miles, 1991). Однако определения  $R_o$  для указанных образцов, выполненные в других лабораториях, указывают на термические условия, соответствующие глубинам значительно выше зоны нефтеобразования. Этот пример наглядно говорит о том, что разброс в числовых значениях  $R_o$ , связанный с субъективными и лабораторными особенностями измерений, может оказать существенное влияние на оценку зрелости ОБ пород.

Таким образом, существует комплекс различных факторов, значительно влияющих на результаты геохимических исследований и затрудняющих их интерпретацию.

## Выводы

Существует комплекс различных факторов (точность и чувствительность аналитических приборов; объем выборки; методика отбора и неоднородность образцов; межлабораторная дисперсия), значительно влияющих на результаты геохимических исследований и затрудняющих их интерпретацию.

Одним из важных условий объективной оценки геохимической характеристики ОБ пород является использование статистически значимого объема анализов. Малый объем или неравномерный охват изучаемого геологического объекта могут привести к недооценке или переоценке его исследуемых свойств, в частности УВ потенциала материнской толщи и степени его термического преобразования.

Исследованиями пород из естественных обнажений и керна скважин и сравнением их результатов установлено, что экзогенные процессы существенно влияют на геохимические показатели. Геохимические параметры пород естественных обнажений характеризуются более низкими показаниями, чем керна скважин, менее подверженных влиянию гипергенных процессов. Для минимизации влияния этих процессов на результаты анализов обосновывается отбор проб с естественных обнажений с глубин не менее 1 метра.

На количественную и качественную оценку геохимических показателей ОВ породы и в целом исследуемых отложений значительно влияет также и гетерогенность состава пород.

На примере изотопных, геохимических (пиролиз пород) и оптических (определение отражательной способности витринита,  $R_o$ ) исследований образцов пород с естественных обнажений мезокайнозойского интервала разреза и из скважин Южно-Каспийского бассейна показано существование проблемы расхождения аналитических данных различных лабораторий (межлабораторная дисперсия). Так, например, разница между параллельными измерениями  $R_o$  для образцов пород в ЮКБ колеблется в диапазоне 0,02-0,33%. Существенный разброс в значениях  $R_o$ , обусловленный субъективными и лабораторными особенностями измерений, оказывает существенное влияние на оценку зрелости ОВ пород и сделанные выводы относительно условий нефтегазообразования в бассейне.

В связи с вышеизложенным, существует необходимость стандартизации лабораторных методов исследования ОВ, что сделает возможным совместное использование и комбинирование геохимических данных, полученных в различных лабораториях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- ДЭВИС, Дж.С. 1990. Статистический анализ данных в геологии. Кн.1. Недра. Москва. 319.
- ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А., ИСМАЙЛОВА, Г.Г. 2004. Некоторые методические аспекты геохимических исследований пород и флюидов. Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. *Материалы 7-ой международной конференции*. ГЕОС. Москва. 518-520.
- DEMBICKI, H.Jr. 1984. An interlaboratory comparison of source rock data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2641-2649.
- MILES, J.A. 1991. Illustrated glossary of petroleum geochemistry. Clarendon Press. Oxford. 137.
- PETERS, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70, 3, 318-329.
- ТИССО, Б., ВЕЛЬТЕ, Д. 1981. Образование и распространение нефти. Мир. Москва. 501.

**Рецензент: член-корр. НАН Азербайджана А.А.Фейзуллаев**