УДК 552.18
МРНТИ 38.35, 38.37

DOI: https://doi.org/10.54859/kjogi108822

Получена: 20.02.2025.
Одобрена: 23.04.2025.
Опубликована: 30.06.2025.

Оригинальное исследование

Вторичный кальцит карбонатных коллекторов нефтяных месторождений и способ его количественного определения

В.В. Коробкин, Ж.С. Тулемисова, И.Б. Саматов, А.Е. Чакликов
Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Обоснование. Карбонатные породы слагают подсолевые нефтегазовые резервуары в Северо-Западной Прибортовой зоне Прикаспийского бассейна. В связи с этим особое значение приобретает выявление и анализ причин эпигенетических изменений коллекторских свойств карбонатных пород, что оказывает влияние на оптимизацию процессов разведки и разработки месторождений углеводородов. Данные обстоятельства предопределяют научную и практическую актуальность рассматриваемой статьи.

Цель. Выяснение причин изменения и количественная оценка коллекторских свойств карбонатных резервуаров в связи с их вторичными эпигенетическими преобразованиями.

Материалы и методы. Исследование подсолевых карбонатных резервуаров нефтегазовых месторождений Северо-Западной Прибортовой зоны Прикаспийского бассейна осуществлялось с применением макро- и микроскопического методов и различных лабораторных средств – термических анализаторов, термогравиметрических устройств, рентгеновской дифрактометрии. Предлагаемый в статье метод основан на данных DTA-измерений процессов термической деструкции доломита, кальцита и магнезита, полученных при их динамическом нагревании. Контроль минерального и вещественного состава коллекторов осуществлялся рентгенофазовым анализом.

Результаты. По результатам проведённого комплексного термического анализа разработана методика определения вторичного кальцита в карбонатных коллекторах подсолевых нефтегазовых месторождений Северо-Западной Прибортовой зоны Прикаспийской нефтегазоносной провинции. На примере карбонатных пород-коллекторов определены термические параметры эпигенетических преобразований ассоциации доломит-кальцит. Особенностью их физических свойств является заполнение свободных поровых пространств карбонатных пород, что приводит к снижению ёмкостных и фильтрационных характеристик нефтегазовых коллекторов.

Заключение. Учёт указанных структурных свойств осадочных пород при поиске продуктивных месторождений углеводородов может существенно повысить качество геологоразведочных работ. Предлагаемый метод определения позволяет получить информацию о минеральном составе коллектора и фильтрационно-ёмкостных свойствах карбонатных минералов, степени кристалличности их компонентов, свойствах кристаллических решёток и физических свойствах магния, кальция и других примесей. Вторичный кальцит, образованный при эпигенетическом преобразовании исходных пород, отрицательно влияет на фильтрационно-ёмкостные свойства коллекторов.

Ключевые слова: *термический анализ минералов, карбонатные породы, кальцит, доломит, магнезит, карбонатный коллектор, диагенетические преобразования, минералогический анализ, петрографический анализ, рентгенодифрактометрический анализ.*

Как цитировать:
Коробкин В.В., Тулемисова Ж.С., Саматов И.Б., Чакликов А.Е. Вторичный кальцит карбонатных коллекторов нефтяных месторождений и способ его количественного определения // Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана. 2025. Том 7, №2. С. 84–95. DOI: https://doi.org/10.54859/kjogi108822.

© Коробкин В.В., Тулемисова Ж.С., Саматов И.Б., Чакликов А.Е., 2025

Лицензия CC BY-NC-ND 4.0

UDC 552.18
CSCSTI 38.35, 38.37

DOI: https://doi.org/10.54859/kjogi108822

Received: 20.02.2025.
Accepted: 23.04.2025.
Published: 30.06.2025.

Original article

Secondary Calcite in Carbonate Reservoirs of Oil Fields: A Method for Its Quantitative Determination

Valeriy V. Korobkin, Zhamal S. Tulemissova, Iskander B. Samatov, Akhan Ye. Chaklikov
Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT
Background: Carbonate rocks form subsalt hydrocarbon reservoirs in the Northwestern Margin Zone of the Pre-Caspian Basin. In this context, identifying and analyzing the causes of epigenetic alterations affecting the reservoir properties of carbonate formations is of particular importance, as these alterations influence the optimization of the hydrocarbon exploration and production. These factors underscore the scientific and practical relevance of the present study.
Aim: To identify the causes of alteration and to quantitatively assess the reservoir properties of carbonate formations affected by secondary epigenetic transformations.
Materials and methods: This study investigates subsalt carbonate reservoirs from oil and gas fields in the Northwestern Margin Zone of the Pre-Caspian Basin. The analysis involved both macroscopic and microscopic examination techniques, supported by a range of laboratory tools, including thermal analyzers, thermogravimetric instruments, and X-ray diffractometry. The method proposed in this paper relies on DTA data obtained during dynamic heating of dolomite, calcite and magnesite, focusing on their thermal decomposition behavior. Mineralogical and compositional control of the reservoir formations was carried out using X-ray phase analysis.
Results: A thermal analysis–based technique was developed to quantify secondary calcite in carbonate reservoir formations from subsalt oil and gas fields in the Northwestern Margin Zone of the Pre-Caspian petroleum province. Thermal parameters associated with epigenetic transformations of the dolomite–calcite assemblage was established using representative carbonate samples. These transformations are characterized by the infilling of pore spaces with secondary minerals, leading to reduced porosity and permeability in the affected reservoirs.
Conclusion: Accounting for the structural properties of sedimentary rocks described in this study can significantly improve the quality of hydrocarbon exploration. The proposed method provides detailed information on the mineral composition of the reservoir, their filtration-capacity characteristics of carbonate minerals, the crystallinity of their components, lattice properties, and the physical behavior of magnesium, calcium, and other trace elements. Secondary calcite formed through epigenetic alteration of the host rocks has a negative impact on the porosity and permeability of the reservoirs.
Keywords: *thermal analysis of minerals; carbonate rocks; calcite; dolomite; magnesite; carbonate reservoir; diagenetic transformations; mineral composition; petrographic analyses; X-ray diffractometric analyses.*

To cite this article:
Korobkin VV, Tulemissova ZS, Samatov IB, Chaklikov AY. Secondary Calcite in Carbonate Reservoirs of Oil Fields: A Method for Its Quantitative Determination. *Kazakhstan journal for oil & gas industry.* 2025;7(2): 84–95. DOI: https://doi.org/10.54859/kjogi108822.

© 2025 Korobkin V.V., Tulemissova Zh.S., Samatov I.B., Chaklikov A.Ye.
License CC BY-NC-ND 4.0

ӘОЖ 552.18
ҒТАХР 38.35, 38.37

DOI: https://doi.org/10.54859/kjogi108822

Қабылданды: 20.02.2025.
Мақұлданды: 23.04.2025.
Жарияланды: 30.06.2025.

Түпнұсқа зерттеу

Мұнай кен орындарының карбонатты коллекторларының қайталама кальциті және оны сандық анықтау тәсілі

В.В. Коробкин, Ж.С. Төлемісова, І.Б. Саматов, А.Е. Чакликов
Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қаласы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ
Негіздеу. Карбонатты жыныстар Каспий маңы бассейнінің Солтүстік-Батыс Жағалау аймағындағы тұзды мұнай-газ резервуарларын құрайды. Осыған байланысты карбонатты жыныстардың коллекторлық қасиеттеріндегі эпигенетикалық өзгерістердің себептерін анықтау және талдау ерекше маңызға ие, бұл көмірсутектер кен орындарын барлау және игеру процестерін оңтайландыруға әсер етеді. Бұл жағдайлар қарастырылып отырған мақаланың ғылыми және практикалық өзектілігін анықтайды.
Мақсаты. Карбонатты резервуарлардың өзгеру себептерін анықтау және олардың қайталама эпигенетикалық түрленуіне байланысты коллекторлық қасиеттерін сандық бағалау.
Материалдар мен әдістер. Каспий маңы бассейнінің Солтүстік-Батыс Жағалау аймағының мұнай – газ кен орындарының тұз астындағы карбонатты резервуарларын зерттеу макро – және микроскопиялық әдістерді және әртүрлі зертханалық құралдарды-термиялық анализаторларды, термогравиметриялық құрылғыларды, рентгендік дифрактометрияны қолдану арқылы жүзеге асырылды. Мақалада ұсынылған әдіс доломиттің, кальциттің және магнезиттің термиялық ыдырау процестерін динамикалық қыздыру арқылы алынған DTA өлшеу деректеріне негізделген. Коллекторлардың минералды және материалдық құрамын бақылау рентгендік фазалық талдау арқылы жүзеге асырылды.
Нәтижелері. Жүргізілген кешенді термиялық талдау нәтижелері бойынша Каспий маңы мұнай-газ провинциясының Солтүстік-Батыс жағалау аймағының тұз асты мұнай-газ кен орындарының карбонатты коллекторларында қайталама кальцитті анықтау әдістемесі әзірленді.
Карбонатты тау жыныстары-коллекторлар мысалында доломит-кальцит ассоциациясының эпигенетикалық түрлендірулерінің термиялық параметрлері анықталды. Олардың физикалық қасиеттерінің ерекшелігі-карбонатты жыныстардың бос кеуекті кеңістіктерін толтыру, бұл мұнай-газ коллекторларының сыйымдылығы мен сүзу сипаттамаларының төмендеуіне әкеледі.
Қорытынды. Көмірсутектердің өнімді кен орындарын іздеу кезінде шөгінді жыныстардың аталған құрылымдық қасиеттерін есепке алу геологиялық барлау жұмыстарының сапасын едәуір арттыруы мүмкін. Ұсынылған анықтау әдісі коллектордың минералды құрамы және карбонатты минералдардың сүзу-сыйымдылық қасиеттері, олардың компоненттерінің кристалдық дәрежесі, кристалдық торлардың қасиеттері және магний, кальций және басқа қоспалардың физикалық қасиеттері туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді. Бастапқы жыныстардың эпигенетикалық түрленуінен пайда болған қайталама кальцит коллекторлардың сүзу-сыйымдылық қасиеттеріне теріс әсер етеді.
Негізгі сөздер: *минералдардың термиялық анализі, карбонатты жыныстар, кальцит, доломит, магнезит, карбонатты коллектор, эпигенетикалық түрлендірулер, минералогиялық талдау, петрографиялық талдау, рентгендік дифракциялық талдау.*

Дәйексөз келтіру үшін:
Коробкин В.В., Төлемісова Ж.С., Саматов І.Б., Чакликов А.Е. Мұнай кен орындарының карбонатты коллекторларының қайталама кальциті және оны сандық анықтау тәсілі // Қазақстанның мұнай-газ саласының хабаршысы. 2025. 7 том, №2. 84–95 б. DOI: https://doi.org/10.54859/kjogi108822.

© Коробкин В.В., Төлемісова Ж.С., Саматов І.Б., Чакликов А.Е., 2025
Лицензиясы CC BY-NC-ND 4.0

Введение

В Северо-Западной Прибортовой зоне Прикаспийской впадины продуктивные нефтесодержащие породы-коллекторы подсолевого комплекса фамен-турнейского яруса сложены биогермными и биогермно-детритовыми известняками, доломитами, известковистыми доломитами с редкими прослоями ангидритов и гипса. Пустотное пространство представлено порами выщелачивания различной формы и размеров. Имеются также каверны, приуроченные к трещинам, на стенках которых отмечаются крупные кристаллы доломита. Среди пород широко развиты биокластовые водорослевые известняки со стилолитами [1–8].

Целью данного исследования является изучение подсолевых карбонатных резервуаров нефтегазовых месторождений Северо-Западной Прибортовой зоны с применением лабораторных средств, таких как термические анализаторы, термогравиметрические устройства, рентгеновская дифрактометрическая установка и другое оборудование.

Термический анализ является важным инструментом в минералого-петрографических исследованиях [9–13] и зачастую применяется в сочетании с другими методами, такими как рентгеноструктурный анализ. Этот метод зарекомендовал себя как весьма эффективный для диагностики различных минералов, особенно в случае анализа тонкодисперсных смесей, таких как глины, бокситы, железные и марганцевые руды, цементное сырьё, карбонатные породы, почвы, илы и другие. Термический анализ используется для изучения механизма и кинетики фазовых переходов, а также химических реакций, протекающих в минералах при нагревании, при этом акцент делается на определении тепловых эффектов и энергий активации химических реакций, связанных с минералами [14–19]. Этот метод также используется для решения более широких геологических задач на региональном уровне [20, 21].

Процессы термической деструкции карбонатных минералов изучались многими исследователями [9–12], и в ряде работ [10–12] приведены примеры термического поведения этого класса минералов. В результате изучения термического разложения магнезита, доломита и кальцита авторами получены интересные решения по проблемам термической диагностики карбонатов кальция и магния.

В ходе термического анализа карбонатных минералов на основе термогравиметрических данных, полученных при разложении их структур, разработан метод, позволяющий диагностировать и количественно определять вторичные минералы, образующиеся при формировании парагенетических карбонатных ассоциаций (магнезит-доломит-кальцит) в осадочных толщах [10, 11].

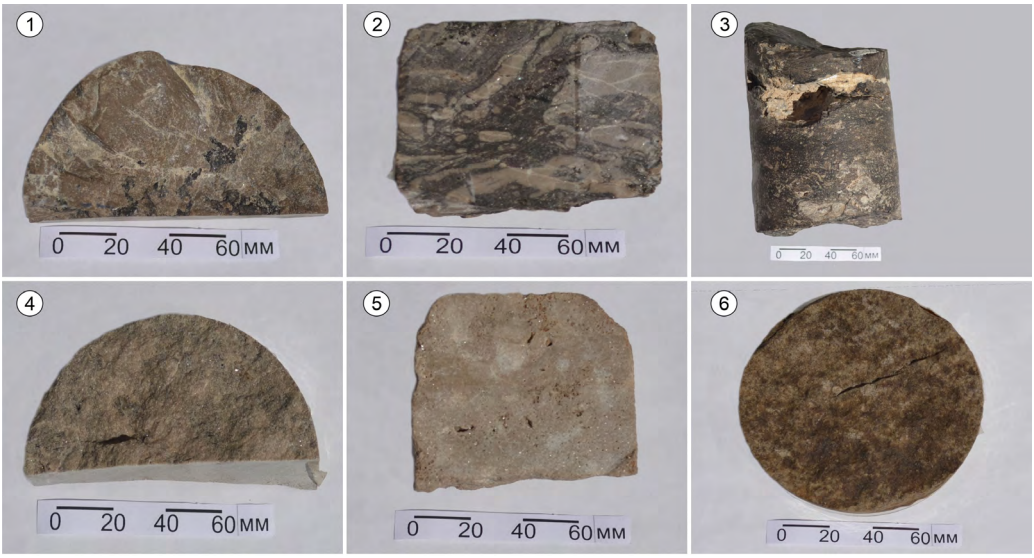

Рисунок 1. Карбонатные фаменско-карбоновые породы-коллекторы керна скважин Лободинско-Тепловской зоны поднятий Северо-Западной Прибортовой зоны Прикаспийской впадины

Figure 1. Famennian-Carboniferous carbonate reservoir rocks of the well core samples in the Lobodino-Teplov Uplift Zone, Northwestern Margin of the Pre-Caspian Basin

1 – известняк, глубина 4390 м / limestone, depth 4390 m; 2 – доломит, глубина 5083–5090 м / dolomite, depth 5083–5090 m; 3 – известняк доломитизированный с признаками углеводородов, глубина 4943–4952 м / dolomitized limestone with traces of hydrocarbons, depth 4943–4952 m; 4 – известняк, глубина 4367 м / limestone, depth 4367 m; 5 – доломит, глубина 4616–4621 м / dolomite, depth 4616–4621 m; 6 – известняк, глубина 2802 м / limestone, depth 2802 m

Материалы и методы

При изучении карбонатных пород керна скважин Лободинско-Тепловской зоны поднятий Северо-Западной Прибортовой зоны Прикаспийской впадины было привлечено порядка четырёх десятков образцов (проб) керна фамен-турнейских карбонатных пород (рис. 1–2), в которых определялась вещественная спецификация породообразующих и вторичных минералов.

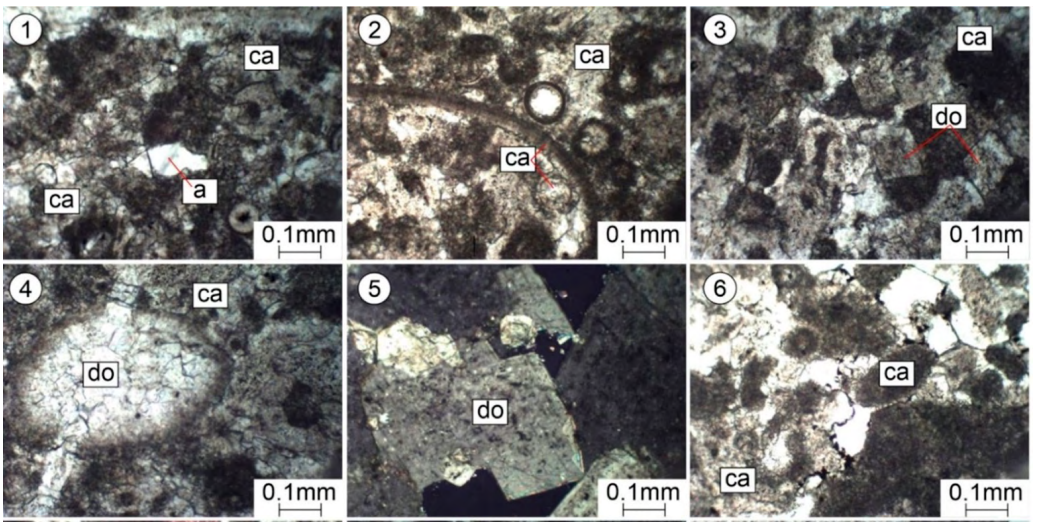

Рисунок 2. Фотографии шлифов. Эпигенетические изменения в фамен-турнейских карбонатных породах

Figure 2. Photomicrographs of thin sections. Epigenetic alterations in Famennian-Tournaisian carbonate rocks

1, 2, 3, 4 – известняки органогенно-комковатые, частично перекристаллизованные и доломитизированные, глубина 4390 м. Николь один / organogenic-lumpy limestones, partially recrystallized and dolomitized, depth 4390 m. Nicols I; 5 – доломит кристаллический зернистый, глубина 4616–4621 м. Николи + / crystalline granular dolomite, depth 4616–4621 m. Nicols +; 6 – известняк органогенно-комковатый, глубина 4380 м. Николь один / organogenic-lumpy limestone, depth 4380 m. Nicols I ca – кальцит / calcite; do – доломит / dolomite; a – ангидрит / anhydrite

В исследуемом кальцит-доломитовом образовании термическая кривая отмечает явно выраженные признаки деструкции доломита (два эндотермических эффекта в пределах 730–880°С (рис. 3), а термогравиметрическая кривая (далее – TG-кривая, от *англ.* thermogravimetry – термогравиметрия) в указанном диапазоне температур образует две неравные ступени потери веса – Δm_1 и Δm_2 (m – масса), при этом $\Delta m_2 > \Delta m_1$ на величину потери веса d(m). Данная разница потери веса свидетельствует о том, что, наряду с доломитом, в образце присутствует кальцит. Интерес к этому типу минерального образования продиктован особенностью его физических свойств заполнять свободные поровые пространства карбонатных пород, что снижает фильтрационно-ёмкостные характеристики (далее – ФЕС) нефтегазовых коллекторов. Учёт указанных структурных свойств осадочных пород при поисках продуктивных месторождений углеводородов может существенно повысить качество геологоразведочных работ.

В предложенной методике также была выполнена серия DTA- и DTG-анализов (дифференциальный термоаналитический и дифференциальный термогравиметрический анализ, от *англ.* differential thermal analysis и differential thermogravimetric соответственно) минеральных смесей, включающих в себя в разных пропорциях доломит-кальцитовых минеральных ассоциаций и примесей кальцитов. Результаты обжига подобных смесей показали, что даже малые примеси сторонних кальцитов в навеске приводят к потери веса второй ступени TG-кривой и нарушению линейности отрезка d(m). Из этого следует, что траектории термогравиметрических кривых кальциевой составляющей доломита совпадают между собой при соблюдении прямолинейности наклонной линии потери веса (Δm_2), и количество выявленного кальцита в составе испытываемого образца относится к типу вторичного минерала.

Методом термического анализа диагностируется происхождение кальцитов, а также выделение последующих вторичных его модификаций. Подобная информация указывает на генетическую природу кальцита, что имеет важное значение при оценке пористости и проницаемости нефтегазоносных коллекторов. От количества указанного вторичного кальцита в составе доломит-кальцитовых образований зависит пропускная способность коллекторов на путях транспортировки углеводородной массы и скопления её в нефтяных резервуарах. Чем ниже содержание вновь образованного (вторичного) кальцита в со-

 DOI: 10.54859/kjogi108822

ставе карбонатов, тем выше вероятность накопления в коллекторах углеводородных соединений и тем интенсивнее миграция нефти в места их скопления. Из этого следует, что информация о наличии в карбонатных коллекторах концентраций вторичных кальцитов, которые способны закупоривать пористые и трещиноватые породы, может быть использована в качестве минералогического параметра при подсчёте запасов углеводородного сырья в местах их скопления.

В работах [11, 12] изложена методика определения физических свойств карбонатных пород (пористость и проницаемость) по температуре выделения молекулярной и свободной воды. Указанная вода (преимущественно гигроскопическая – капиллярная) заполняет поры, каналы, межслоевые пространства и трещины пород. При динамическом нагревании она выделяется в разных интервалах температур. По температурам дегидратации и количеству выбросов из системы воды с учётом структурных данных эталонных коллекторов были построены диаграммы, по которым идентифицировались пористость и проницаемость исходных пород. Поскольку пористость и проницаемость систем зависят от температуры их обезвоживания, по этим физическим параметрам были установлены типы исследуемых пород [13]. Из четырёх случаев термического определения пористости и проницаемости карбонатных пород по температурам их дегидратации было обнаружено, что в двух из них указанные физические параметры характерны для коллекторов нефтегазоносных месторождений. В двух других случаях установлено, что определения пористости и проницаемости не принадлежат к нефтегазовым коллекторам.

В нашем случае реакции термического разложения указанных минералов в магнезит-доломит-кальцитовых породах описываются DTA-, DTG- и, собственно, TG-кривыми. Для реализации методики определения генетического типа кальцита в составе доломит-кальцитовой породы предварительно был осуществлён поиск физико-технических условий проведения съёмки термического анализа, с помощью которой наиболее точно можно определить термоаналитические признаки вторичности кальцита.

Для выполнения этих условий были проведены работы по выбору габаритов применяемых тиглей, подбору их массы и объёмов для заполнения шихты. Также выбирался материал, из которого были изготовлены эти высокотемпературные сосуды. В первый алундовый тигель помещается порошок в количестве 500 мг измельчённой породы (размером частиц 0,05–0,1 мм). Во второй тигель насыпалось эталонное вещество, которое состоит из прокалённого тонкодисперсного диоксида алюминия (Al_2O_3) в количестве, соответствующем массе испытываемого образца. Эти подготовительные процедуры должны были усилить эндотермический эффект разложения вторичного кальцита и в явном виде оформить морфологию

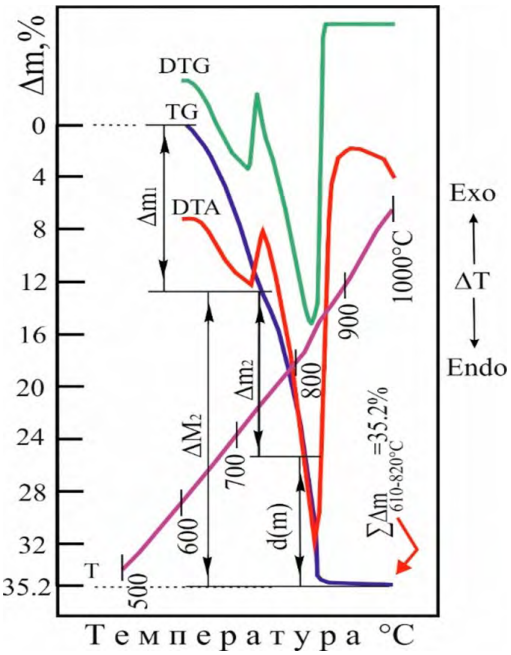

Рисунок 3. Пример графического построения термической деструкции образца 1 при температуре 600–900°C магнезит-доломит-кальцитовой ассоциации
Figure 3. Example of graphical representation of thermal decomposition of sample 1 at 600–900°C of the magnesite-dolomite-calcite association

Δm – потеря веса, % / weight loss, %; $Δm_1$, $Δm_2$ – первая и вторая ступень потери веса соответственно, % / first and second stage of weight loss, respectively, %; $ΔM_2$ – сумма потери веса образца при диссоциации кальцитовой составляющей доломита и собственного кальцита / total weight loss of the sample due to dissociation of the calcite component in dolomite and native calcite; d(m) – разница потери веса доломитовой составляющей кальцита и собственного кальцита в образце / difference in weight loss between the dolomite component of calcite and native calcite in the sample; T – температура, °C / temperature, °C; ΔT – изменение температуры, °C / temperature change, °C.

TG-кривой за верхними пределами температур деструкции доломита. Изучаемый генетический тип кальцита по комплексу литолого-петрографических и геохимических результатов исследования образовался в доломитовых толщах, а именно при благоприятной физико-химической обстановке. Полученное новообразование ($CaCO_3$) повторяет все сценарии термической деструкции кальциевого компонента доломита. В связи с этим эндотермический пик на DTA-кривой деструкции новообразованного кальцита вписывается в контур термического пика, связанного с разложением кальциевого компонента доломита. Данное обстоятельство затрудняет диагностику вторичного кальцита по DTA-кривой; оно связано с термическими помехами, образо-

ванными в результате одновременной диссоциации двух минеральных объектов (кальциевого компонента доломита и, собственно, кальцита), происходившей в одном диапазоне температур, а реконструкция DTA-пиков двух составляющих пробы по их суммарному DTA-проявлению – также трудно решаемая задача.

Результаты аналитических исследований

Учёт генетической эволюции кальцита в карбонатных породах может быть использован в качестве признака определения пористости и проницаемости нефтегазовых залежей. В предлагаемом аналитическом методе использованы показатели DTG- и DTA-кривых процессов, поэтапно протекающих при нагревании карбонатных пород.

Первый этап разложения доломитовой части породы проходит в интервале 610–725°C (рис. 3) с предварительным распадом доломита на составные части (1) и непосредственным разложением $MgCO_3$ на оксид магния и углекислый газ (2):

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgCO_3 \quad (1)$$

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \quad (2)$$

Следующий этап деструкции происходит в температурном диапазоне 705–825°C (рис. 3), в котором кальциевая составляющая доломита ($CaCO_3$) разлагается на оксид кальция и CO_2:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (3)$$

В этом же промежутке температур одновременно протекает термическая диссоциация кальцита, механизм распада которой совпадает с деструкцией кальциевой составляющей доломита (3), что приводит к выделению из минеральной системы CO_2, согласно рис. 3.

При динамическом нагревании доломита в каждой стадии его разложения в атмосферу выносится равное количество CO_2. При этом в указанных промежутках температур его деструкция оставляет на DTA- и DTG-кривых по два чётко выражённых нисходящих пика, а на TG-кривой она формирует две равные ступени потери веса – Δm_1 и Δm_2 (рис. 3). Для беспримесных доломитов характерно равенство (4):

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 \quad (4)$$

Используя стехиометрическую формулу указанного минерала $CaMg(CO_3)_2$ (1) и количество выброшенного CO_2 при его термическом разложении, можно получить процентное содержание доломита в пробе (5):

$$Доломит = 100\% * \left(\frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{47{,}7}\right) \quad (5)$$

где величина 47,7 – содержание CO_2 в 100 г чистого доломита $CaMg(CO_3)_2$.

Таблица 1. Результаты полученных анализов образцов 1–4
Table 1. Analytical results for samples 1–4

№ образца Sample Number	Ступени потери веса Weight Loss Stages	Потери веса, % Weight Loss, %	Летучие компоненты Volatile Components	Интервал температур этапа разложения, °C Decomposition Temperature Range, °C
Образец 1 Sample 1	Δm_1	1,0	H_2O	20–200
	Δm_2	7,6	$CO_{орг}$	200–485
	Δm_3	1,6	CO_2	485–550
	Δm_4	6,2	CO_2	550–640
	Δm_5	12,9	CO_2	640–740
	Δm_6	22,7	CO_2	740–845
	$\sum\Delta m_{1000\text{-}°C}$	52,0	H_2O, $CO_{орг}$, CO_2	20–1000
Образец 2 Sample 2	Δm_1	1,5	H_2O	20–200
	Δm_2	11,375	$10CO_{орг}$+1,375(CO_2)	200–585
	Δm_3	2,75	CO_2	585–645
	Δm_4	12,75	CO_2	645–705
	Δm_5	23,875	CO_2	705–825
	$\Delta m_{1000\text{-}°C}$	52,25	H_2O, $CO_{орг}$, CO_2	20–1000
Образец 3 Sample 3	Δm_1	0,5	H_2O	20–200
	Δm_2	0,6	$CO_{орг}$	200–585
	Δm_3	3,0	CO_2	585–645
	Δm_4	2,1	CO_2	645–705
	Δm_5	39,0	CO_2	705–825
	$\sum\Delta m_{1000\text{-}°C}$	45,2	H_2O, $CO_{орг}$, CO_2	20–1000
Образец 4 Sample 4	Δm_1	0,2	H_2O	20–200
	Δm_2	2,2	$CO_{орг}$	200–485
	Δm_3	1,6	CO_2	485–550
	Δm_4	2,5	CO_2	550–640
	Δm_5	13,8	CO_2	640–740
	Δm_6	25,9	CO_2	740–845
	$\sum\Delta m_{1000\text{-}°C}$	46,2	H_2O, $CO_{орг}$ CO_2	20–1000

DOI: 10.54859/kjogi108822

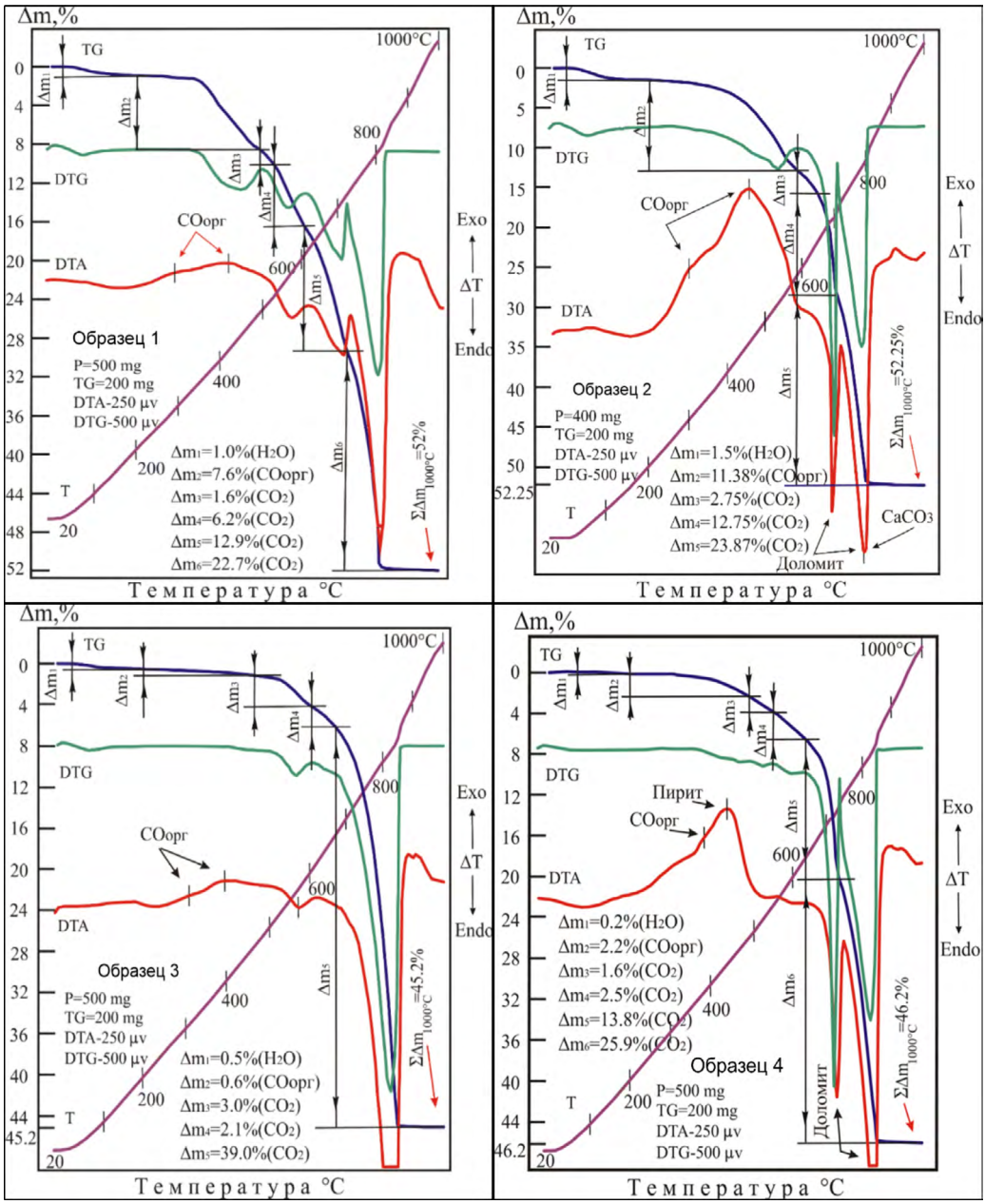

Рисунок 4. Дериватограммы образцов 1–4
Figure 4. Derivatograms of samples 1–4

а) образец 1 / sample 1; б) образец 2 / sample 2; в) образец 3 / sample 3; г) образец 4 / sample 4
COорг – органическое вещество в породе / organic matter in the rock; P – вес пробы / sample weight; Δm_1 … Δm_6 – ступени потери веса от первой до шестой соответственно, % / weight loss stages from the first to the sixth, respectively, %

Температурно-хронологические параметры второго этапа разложения доломита совпадают с параметрами деструкции кальцита (минерала). Следует отметить также, что присутствие в составе доломит-кальцитовой породы карбоната кальция приводит не только к изменению величины Δm_2 – второй ступени кривой потери веса, но и к приросту величин вторых пиков, выполненных на DTA- и DTG-кривых. При этом TG-кривая отмечает увеличение ступени потери веса на величину d(m). Согласно этой величине, содержание кальцита в составе образца определяется следующим образом (6):

$$Кальцит = 100\% * (\frac{dm}{44}) \quad (6)$$

где число, стоящее в знаменателе, соответствует молярной массе CO_2 (3).

По динамике деструкции и кинетике выброса из системы карбонатного диоксида углерода статус данного минерального включения ($CaCO_3$), обнаруженного в составе изучаемого образования, соответствует статусу вторичного кальцита, кристаллизация которого в природных условиях протекала в результате обмена в решетке доломита положительных ионов магния на катионы кальция.

Прямолинейный характер потери веса d(m) отмеченный на TG-кривой, является явным признаком вторичности кальцита, образование которого в благоприятных геохимических обстановках протекало в результате замещения в структуре доломита иона магния на катион кальция.

Указанные здесь температурно-хронологические параметры разложения карбонатных минералов были установлены дериватографом Q-1000D. Следует отметить, что термические характеристики процессов деструкции этих образований могут отличаться от термовесовых параметров, полученных на приборах других производителей. В частности, на температурный режим разложения магнезита, доломита и кальцита, входящих в состав пробы, могут повлиять не только конструктивные особенности используемого термического устройства, но и весовые соотношения этих минералов в породе. Так, образцы 3 и 4 (рис. 4), включающие в себя разное количество указанных карбонатов, разлагаются в температурных пределах, несколько отличающихся от температур, установленных при нагревании образца 1 (рис. 4, табл. 1).

Дериватограммы этих образцов выявили серию карбонатных минералов, а также примеси пирита и органического вещества. Контрольные данные рентгенофазового анализа (далее – РФА) указанных пород подтвердили наличие в них тех же минералов, которые были обнаружены методом термического анализа.

В РФА изучаемых образцов приведены характерные дифракционные рефлексы, позволившие провести идентификацию присутствующих фаз.

Рентгенометрические данные образцов 1 и 2 показали, что исследуемые породы состоят преимущественно из доломита (~90%) (табл. 1). Подобное расхождение состава указанных образцов с результатами термического анализа объясняется наличием в пробах слабо развитого кальцита. Регистрация такого карбоната методом РФА затруднена.

В отличие от результатов рентгенометрического измерения, термический анализ обнаружил в образце 1 не только доломит, но также в заметных количествах кальцит, магнезит и сидерит (табл. 1). Таким образом, отсутствие на рентгенограммах образцов 1 и 2 явно выраженных дифракционных рефлексов кальцита, магнезита и сидерита не означает полное отсутствие их в данных образцах. Эти карбонаты даже при существенных дефектах своих структур сохраняют присущие им термохимические свойства, которые диагностируются методами DTA.

Обсуждение

Указанный метод диагностики карбонатов может использоваться при геологоразведочных работах нефтегазовых месторождений. В процессе проведения термического анализа потеря веса, определяемая величиной d(m) (рис. 3), выполнена по дериватограмме образца 1. Из серии изученных образцов 1–4 было выявлено, что главным признаком наличия в карбонатной породе вторичного кальцита является постоянство скорости потери веса Δm_2 и d(m), т.е. прямолинейность TG-линии, отражающей сумму этих потерь (Δm_2) (рис. 4). Количество указанного типа минерала в составе исследуемой породы определяется традиционным способом (6), где числитель – модуль параметра d(m), а знаменатель – количество CO_2 в структуре беспримесного вторичного кальцита.

Предлагаемая методика позволяет проводить определение состава карбонатного образования, а также получить данные о состоянии пористости и проницаемости нефтегазового карбонатного коллектора. В процессе проведения термического анализа потеря веса d(m) не подвержена влиянию выбросов CO_2 от этапа термической диссоциации доломита в составе образца (рис. 3). Прямолинейный графический аналог значения d(m) на TG-линии является главным признаком наличия в карбонатной породе вторичного кальцита.

В данной работе подробно рассмотрены вопросы эпигенетических преобразований и формирования коллекторского резервуара в Северо-Западной Прибортовой зоне Прикаспийского бассейна. Следует отметить, что указанный метод изучения термического состояния смешанных карбонатно-терригенных отложений применялся при изучении коллекторских свойств девоно-карбоновых коллекторов Шу-Сарысуйского и ряда других бассейнов Южного Казахстана. Результаты этих работ опубликованы в ряде статей [20–24]. В данных работах указано, что термический и рентгенодифрактометрический анализы с микрозондовым определением минерального состава карбонатно-терригенных коллекторов дают хорошие результаты для оценки вещественного состава и порового пространства коллекторов.

 DOI: 10.54859/kjogi108822

Заключение

Метод количественного определения вторичного кальцита, включающий термическую деструкцию карбонатов магнезит-доломит-кальцитовой минеральной ассоциации, применяют при порошковой пробе, измельчённой до уровня фракции 0,05–0,1 мм, навеске пробы 500 мг. Затем алундовый тигель с порошком помещают в термический анализатор, который нагревает его до температуры разложения пробы 730–820°С путём динамического нагревания.

Предложенный метод определения даёт дополнительную информацию о минеральном составе коллектора и ФЕС карбонатных минералов, а также о степени кристалличности их компонентов, свойствах кристаллических решеток и физических свойствах магния, кальция и других примесей. Поскольку вторичный кальцит отрицательно влияет на ФЕС коллекторов, затрудняя перемещение карбонатов в пласте, знания о его наличии в карбонатных коллекторах существенно корректируются геологическими результатами.

ДОПОЛНИТЕЛЬНО

Источник финансирования. Исследование выполнено в рамках Программы целевого финансирования №BR21882301 Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Вклад авторов. Все авторы подтверждают соответствие своего авторства международным критериям ICMJE (все авторы внесли существенный вклад в разработку концепции, проведение исследования и подготовку статьи, прочли и одобрили финальную версию перед публикацией). Наибольший вклад распределён следующим образом: Коробкин В.В. – написание аннотации и всех разделов статьи, редакция статьи; Тулемисова Ж.С. – макро- и микроскопическиое описание пород, редакция статьи; Саматов И.Б. – проведение и описание результатов термического и рентгеноструктруного анализов; Чакликов А.Е. – написание всех разделов статьи, подготовка графических приложений.

ADDITIONAL INFORMATION

Funding source. This research was supported by the Targeted Funding Program No. BR21882301 of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan.

Competing interests. The authors declare that they have no competing interests.

Authors' contribution. All authors made a substantial contribution to the conception of the work, acquisition, analysis, interpretation of data for the work, drafting and revising the work, final approval of the version to be published and agree to be accountable for all aspects of the work. The greatest contribution is distributed as follows: Valeriy V. Korobkin – drafting the abstract and all sections of the paper, and editing the manuscript; Zhamal S. Tulemissova – macroscopic and microscopic description of rock samples, and manuscript editing; Iskander B. Samatov – conducting and describing the results of thermal and X-ray structural analysys; Akhan Ye. Chaklikov – drafting all sections of the paper and preparing graphic materials.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абилхасимов Х.Б.* Типизация разрезов палеозойского комплекса восточного борта Прикаспийской впадины // Нефть и газ. 2021. №1(121). С. 6–24. doi: 10.37878/2708-0080/2021-1.01.
2. *Акчулаков У., Жолтаев Г., Исказиев К.О., и др.* Атлас нефтегазоносных и перспективных осадочных бассейнов Республики Казахстан. Алматы : АО НК «КазМунайГаз», 2015. 97 с.
3. *Багринцева К., Дмитриевский А., Бочко Р.* Атлас карбонатных коллекторов месторождений нефти и газа Восточно-Европейской и Сибирской платформ. Москва : Наука, 2003. 264 с.
4. Глубинное строение и минеральные ресурсы Казахстана: Нефть и газ. Т. 3 / под ред. С.Ж. Даукеева, Б.С. Ужкенова, А.А. Абдулина, и др. Алматы : Информационно-аналитический центр геологии и минеральных ресурсов Республики Казахстан, 2002. 248 с.
5. *Fortunatova N.K., Varlamov A.I., Kanev A.S., et al.* Structure and Assessment of the Oil Potential of Carbonaceous Carbonate-Siliceous Domanik Deposits in the Volga–Ural Oil and Gas Province // Russian Geology and Geophysics. 2021. Vol. 62. N 8. P. 929–946. doi: 10.2113/RGG20214351.
6. *Воцалевский Э.С., Булекбаев З.Е., Искужиев Б.А., и др.* Месторождения нефти и газа Казахстана. Справочник, издание 3. Алматы : Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, 2016. 409 с.
7. *Жолтаев Г.Ж., Никитина О.И., Жаймина В.Я., и др.* Модернизация стратиграфических схем фанерозоя Казахстана на основе Международной хроностратиграфической шкалы – 2016–2021. Алматы : ТОО «378», 2021. 139 с.
8. *Исказиев К.О., Хафизов С.Ф., Танинская Н.В.* Концептуальная седиментологическая модель франских терригенно-карбонатных отложений Чинаревского месторождения (Казахстан) // Нефтяное хозяйство. 2019. № 10. С. 14–18. doi: 10.24887/0028-2448-2019-10-14-18.
9. *Coats A.P., Redfern J.P.* Kinetic parameters of thermogravime data // Nature. 1964. Vol. 201. P. 68–69. doi: 10.1038/201068a0.

10. *Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Москва : Наука, 1964. 167 с.
11. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинов Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград : Недра, Ленинградское отделение, 1974. 399 с.
12. *Putnis A., McConnell J.D.C.* Principles of Mineral Behaviour. Oxford : Blackwell, 1980.
13. *Paulik J., Paulik F., Arnold M.* Simultaneous TG, DTG, DTA and EGA technique for the determination of carbonate, sulphate, pyrite and organic material in minerals, soils and rocks // Journal of Thermal Analysis. 1982. Vol. 25. P. 327–340. doi: 10.1007/BF01912957.
14. *El Zokm G., Safaa A., Ghani A., et al.* IR Spectroscopic Investigation, X-Ray Structural Characterization, Thermal Analysis Decomposition and Metal Content of Sediment Samples along Egyptian Mediterranean Coast // World Applied Sciences Journal. 2013. Vol. 23, N 6. P. 823–836. doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.23.06.7480.
15. *Panna W., Wyszomirski P., Myszka R.* Charakterystyka surowcowa kopaliny ilasto-krzemionkowej ze złoża Dylągówka–Zapady (polskie Karpaty fliszowe) // Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 2014. T. 30, z. 2. S. 85–102. doi: 10.2478/gospo-2014-0012.
16. *Kaljuvee T., Tonsuaadu K., Marve E., et al.* Thermal Behavior of Estonian Graptolite–Argillite from Different Deposits // Processes. 2022. Vol. 10, N 10. doi: 10.3390/pr10101986.
17. *Xianzhe D., Nan L., Yuyuan W., Zhenping T.* Systematical Study on the Influencing Factors of Synchronous Thermal Analyses of Samples-Taking the Chalcanthite as an Example // Frontiers in Chemistry. 2022. Vol. 10. doi: 10.3389/fchem.2022.863083.
18. *Саматов И.Б., Урумбаев Б.У.* Термохимические особенности кальцит-доломитовых образований (на примере Центрального Казахстана) // Геология Казахстана. Серия геологическая. 1997. №2. С. 49–56.
19. Патент РК на полезную модель №8623 / 10.11.2023. Бюл. № 2023/0359.2. Коробкин В.В., Саматов И.Б., Тулемисова Ж.С., и др. Способ количественного определения вторичного кальцита. Режим доступа: https://qazpatent.kz. Дата обращения: 17.01.2025.
20. *Коробкин В.В., Саматов И.Б., Тулемисова Ж.С.* Изучение вещественного состава пород каменноугольно-пермского разреза юго-западной части Шу Сарысуйского нефтегазоносного бассейна // Воздействие внешних полей на сейсмический режим и мониторинг их проявлений: тезисы докладов международной юбилейной научной конференции, посвященной 40-летию НС РАН; Июль 3–7, 2018; Бишкек, Кыргызстан. С. 194–198.
21. *Tulemissova Zh.S., Buslov M.M., Bekmukhametova Z.A.* Data of studying the content of organic matter in deposits of the stone-perm separation of the southwestern part of the Shu-Sarysu basin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. Vol. 319, Iss.1. doi: 10.1088/1755-1315/319/1/012020.
22. *Tulemissova Zh.S., Korobkin V.V.* Features of the Material Composition of the Main Oil and Gas Complex of the Shu-Sarysu Basin // International Journal of Engineering Research and Technology. 2020. Vol. 13, N 5. P. 1045–1056. doi: 10.37624/IJERT/13.5.2020.1045-1056.
23. *Тулемисова Ж.С., Коробкин В.В., Саматов И.Б.* Данные изучения вещественного состава перспективного нефтематеринского комплекса пород мезозой-кайнозойского чехла Илийского бассейна // IV международная научная конференция «Корреляция Алтаид и Уралид: глубинное строение литосферы, стратиграфия, магматизм, метаморфизм, геодинамика и металлогения»; Апрель 2–6, 2018; Новосибирск, Россия. С. 156–158.
24. *Тулемисова Ж.С., Коробкин В.В., Буслов М.М.* Корреляция стратиграфического разреза с оценкой прогнозных ресурсов углеводородного сырья осадочных бассейнов Южного Казахстана (Шу-Сарысуйского, Илийского и Прибалхашского) // Вестник КБТУ. 2019. № 4(51). С. 177–185.

REFERENCES

1. Abilkhasimov KB. Type designs of the paleozoic complex sections of the East Edge of the Peri-Caspian Depression. *Oil&Gas*. 2021;1(121):6–24. doi: 10.37878/2708-0080/2021-1.01.
2. Akchulakov U, Zholtaev G, Iskaziev KO, et al. *Atlas neftegazonosnykh i perspektivnykh osadochnykh basseynov Respubliki Kazkahstan*. Almaty: JSC NC “KazMunayGas”; 2015. 97 p. (In Russ).
3. Bagrintseva K, Dmitrievsky A, Bochko R. *Atlas of Carbonate Reservoir Rocks of the Oil and Gas Fields*. Moscow: Nauka; 2003. 264 p.
4. Daukeyeva SZ, Uzhkenova BS, Abdulina AA, et al., editors. *Glubinnoe stroeniye i mineralnye resursy Kazakhstana: Neft’ i gaz. V. 3*. Almaty: Informatsionno-analiticheskiy tsentr geologii i mineralnykh resursov Respubliki Kazakhstan; 2002. 248 p. (In Russ).
5. Fortunatova NK, Varlamov AI, Kanev AS, et al. Structure and Assessment of the Oil Potential of Carbonaceous Carbonate-Siliceous Domanik Deposits in the Volga–Ural Oil and Gas Province. *Russian Geology and Geophysics*. 2021;62(8):929–946. doi: 10.2113/RGG20214351.
6. Votsalevskiy ES, Bulekbayev ZY, Iskuzhiyev BA, et al. *Oil&Gas Fields of Kazakhstan*. Reference book. Issue 3. Almaty: K.I. Satpayev Institute of Geological Sciences; 2016. 409 p.
7. Zholtaev GZ, Nikitina OI, Zhaimina VY, et al. *Modernization of the Phanerozoic Stratigraphic Schemes of Kazakhstan Based on the International Chronostratigraphic Scale – 2016–2021*. Almaty: “378” LPP; 2021. 139 p. (In Russ).
8. Iskaziyev KO, Khafizov SF, Taninskaya NV. Conceptual sedimentological model of clastic-carbonate Frasnian section on Chinarevskoye field (Kazakhstan). *Oil Industry*. 2019;10:14–18. doi: 10.24887/0028-2448-2019-10-14-18.
9. Coats AP, Redfern JP. Kinetic parameters of thermogravime data. *Nature*. 1964;201:68–69. doi: 10.1038/201068a0.
10. Cvetkov AI, Valyashikhina YP, Piloyan GO. *Differentsialnyy termicheskiy analiz karbonatnykh mineralov*. Moscow: Nauka; 1964. 167 p. (In Russ).
11. Ivanova VP, Kasatov BK, Krasavina TN, Rozinov YL. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod*. Leningrad: Nedra, Leningrad branch; 1974. 399 p. (In Russ).
12. Putnis A, McConnell JDC. *Principles of Mineral Behaviour*. Oxford: Blackwell; 1980.
13. Paulik J, Paulik F, Arnold M. Simultaneous TG, DTG, DTA and EGA technique for the determination of carbonate, sulphate, pyrite and organic material in minerals, soils and rocks. *Journal of Thermal Analysis*. 1982;25:327–340. doi: 10.1007/BF01912957.

14. El Zokm G, Safaa A, Ghani A, et al. IR Spectroscopic Investigation, X-Ray Structural Characterization, Thermal Analysis Decomposition and Metal Content of Sediment Samples along Egyptian Mediterranean Coast. *World Applied Sciences Journal*. 2013;23(6):823–836. doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.23.06.7480.
15. Panna W, Wyszomirski P, Myszka R. Characteristics of the clayey-siliceous rock from the Dylągówka–Zapady deposit (Polish Flysch Carpathians) as a mineral raw material. *Mineral Resources Management*. 2014;30(2):85–102. doi: 10.2478/gospo-2014-0012.
16. Kaljuvee T, Tonsuaadu K, Marve E, et al. Thermal Behavior of Estonian Graptolite–Argillite from Different Deposits. *Processes*. 2022;10(10):1986. doi: 10.3390/pr10101986.
17. Xianzhe D, Nan L, Yuyuan W, Zhenping T. Systematical Study on the Influencing Factors of Synchronous Thermal Analyses of Samples-Taking the Chalcanthite as an Example. *Frontiers in Chemistry*. 2022;10:863083. doi: 10.3389/fchem.2022.863083.
18. Samatov IB, Urumbaev BU. Termokhimicheskiye osobennosti kaltsit-dolomitovykh obrazovaniy (na primere Tsentralnogo Kazakhstana). *Geology of Kazakhstan. The geological series*. 1997;2:49–56. (In Russ).
19. Patent RoK №8623 / 10 Nov 2023. Byul. № 2023/0359.2. Korobkin VV, Samatov IB, Tulemissova ZS, et al. *Method of quantitative determining of secondary calcite*. Available from: https://qazpatent.kz. (In Russ).
20. Korobkin VV, Samatov IB, Tulemissova ZS. *Izucheniye veshchestvennogo sostava porod kamennougol'no-permskogo razreza yugo-zapadnoy chasti Shu-Sarysuyskogo neftegazonosnogo basseyna*. The impact of external fields on the seismic regime and monitoring of their manifestations: report summary. Int. Jubilee Scientific Conf. dedicated to the 40th anniversary of the RAS; 2018 July 3–7; Bishkek, Kyrgyzstan. P. 194–198. (In Russ).
21. Tulemissova ZS, Buslov MM, Bekmukhametova ZA. Data of studying the content of organic matter in deposits of the stone-perm separation of the southwestern part of the Shu-Sarysu basin. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;319(1):171. doi: 10.1088/1755-1315/319/1/012020.
22. Tulemissova ZS, Korobkin VV. Features of the Material Composition of the Main Oil and Gas Complex of the Shu-Sarysu Basin. International Journal of Engineering Research and Technology. 2020;13(5):1045–1056. doi: 10.37624/IJERT/13.5.2020.1045-1056.
23. Tulemisova ZS, Korobkin VV, Samatov IB. Dannye izucheniya veshchestvennogo sostava perspektivnogo neftematerinskogo kompleksa porod mezozoy-kaynozoyskogo chehla Iliyskogo basseyna. The 4rd International scientific conference "Correlation of the altaides and uralides: deep structure of lithosphere, stratigraphy, magmatism, metamorphism, geodynamics and metallogeny"; 2018 Apr 2–6; Novosibirsk, Russia. P. 156–158. (In Russ).
24. Tulemisova ZS, Korobkin VV, Buslov MM. Correlation of a Stratigraphic Section with the Estimation of Forecast Resources of Hydrocarbon Potential of Sedimentary Basins of South Kazakhstan (Shu-Sarysu, Ili and Pribalkhash). *Herald of the Kazakh-British technical university*. 2019;4(51):177–185. (In Russ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коробкин Валерий Васильевич
PhD, профессор
ORCID 0000-0002-1562-759X
e-mail: *korobkin_vv@mail.ru*.
***Тулемисова Жамал Сериковна**
PhD, ассоциированный профессор
ORCID 0000-0003-1803-4535
e-mail: *ztulemissova@gmail.com*.
Саматов Искандер Бакиевич
канд. геол.-мин. наук
ORCID 0000-0002-5912-2091
e-mail: *samatov.40@mail.ru*.
Чакликов Ахан Едигеулы
PhD
ORCID 0000-0001-8316-6599
e-mail: *a96chaklikov@gmail.com*.

AUTHORS' INFO

Valeriy V. Korobkin
PhD, Professor
ORCID 0000-0002-1562-759X
e-mail: *korobkin_vv@mail.ru*.
***Zhamal S. Tulemissova**
PhD, Associate Professor
ORCID 0000-0003-1803-4535
e-mail: *ztulemissova@gmail.com*.
Iskander B. Samatov
Cand. Sc. (Geology & Mineralogy)
ORCID 0000-0002-5912-2091
e-mail: *samatov.40@mail.ru*.
Akhan Ye. Chaklikov
PhD
ORCID 0000-0001-8316-6599
e-mail: *a96chaklikov@gmail.com*.

*Автор, ответственный за переписку/Corresponding Author