

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/5_2016

УДК 552.578.061.32:552.16

Астахов С.М.ООО «Нефтепоисковая компания «КОНТИКИ» (ООО «НПК «КОНТИКИ»), Новороссийск, Россия, s@kontiki-exploration.com

КИНЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ РЕАКЦИЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕГАЗМАТЕРИНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Показано различие подходов для оценок генерационного потенциала нефтяных и газовых компонентов материнских пород в зависимости от степени преобразованности. Обоснована необходимость исследований по восстановлению кинетических спектров реакций преобразования нефтегазоматеринских пород для целей моделирования нефтегазовых систем. Опубликованы первые результаты работы по созданию библиотеки кинетических спектров нефтегазоматеринских свит России и стран бывшего Советского Союза.

Ключевые слова: *нефтегазоматеринская свита, кинетический спектр, бассейновое моделирование, кероген, пиролитическая хроматография, пиролиз.*

Введение

Онтогенез нефти и газа западными и российскими учеными традиционно изучался с несколько различающихся подходов. Отечественные геохимики на заре создания осадочно-миграционной теории происхождения нефти и газа строили балансовые модели на основе изучения элементного состава керогенов, битумоидов и нефтей в различные стадии преобразования органического вещества (ОВ). Таким образом, были выделены главная зона нефтеобразования, а затем и газообразования. С.Г. Неручевым были созданы универсальные модели для различных типов ОВ: сапропелевого, гумусового, оксисорбосапропелевого для Сибирской платформы [Неручев и др., 2006]. На этой основе (в зависимости от катагенеза пород) можно было прогнозировать количественные характеристики генерации нефти и газа. Это впоследствии стало стержнем историко-генетического подхода Н.Б. Вассоевича [Вассоевич, 1967], который подхватили западные геохимики. Сегодня этот подход с успехом развился в продукты по бассейновому моделированию с формированием соответствующей методики.

Учеными Франции, Германии, США и Великобритании развивался другой подход для количественной оценки генерации углеводородов (УВ), основанный на кинетике химических реакций преобразования керогена. Они всецело полагались на результаты программируемого термокрекинга образцов материнских пород. Основным чувствительным параметром в данном случае является скорость реакции, которая вычисляется в зависимости от температуры и энергии активации. Соответствующие рассчитанные кинетики включают зависимости

весового выхода продуктов реакции от энергии активации.

Кинетический спектр – это, если угодно, «отпечатки пальцев», «генотип» ОВ. Каждый образец обладает уникальным спектром получаемых при лабораторном и, в значительной мере приближения, природном термокрекинге керогена, УВ компонентов. Задача выяснения кинетического спектра образцов материнских свит разведочных скважин и обнажений решается методами пиролитической хроматографии, а также с использованием приемов совместной интерпретации геолого-геофизической и промысловой информации.

Формализация процесса преобразования органического вещества

Характеристика исходного источника УВ в бассейновом моделировании – вопрос сродни «быть или не быть?» скоплениям нефти и газа в модели. Кинетические спектры реакций преобразования ОВ наиболее наглядным и наиболее научно обоснованным образом, с точки зрения химии полимеров, позволяют иллюстрировать деструкцию биополимера-геополимера до компонентов нефти и газа.

Рассмотрение факторов эволюции невозможно без представления структуры объекта, который эволюционирует. Структура нерастворимого ОВ (или керогена) будет рассмотрена схематично по составу и энергетике процессов деструкции отдельных групповых компонентов (химических соединений).

До начала преобразования (начало диагенеза, или протокатагенеза по Н.Б. Вассоевичу) в структуре гумусового керогена преобладают наиболее слабые с точки зрения устойчивости связей гидроксильные, карбоксильные и карбонильные функциональные группы, которые крепятся к алифатическим и алициклическим цепям, заполняющим, в свою очередь, пространство между ароматическими не многочисленными, в общем объеме, мицеллами (рис. 1). Реакции дефункционализации характеризуются самыми низкими энергиями активации, необходимыми для разрыва химических связей (до 10 ккал/моль).

Процесс катагенеза ОВ идет по пути упрощения структуры и уже к концу протокатагенеза количество таких функциональных групп значительно снижается (см. рис. 1). Заметно повышение роли ароматических структур, формируются ароматические пакеты (пластины из нескольких параллельных ароматических слоев).

Ароматические соединения играют значительную роль в структуре гумусового керогена после прохождения им главной зоны нефтеобразования и его дальнейшей карбонизации. Количество слоев в ароматических пакетах возрастает, а расстояние между ними уменьшается [Сао et al., 2007].

Количественно процесс деструкции ОВ с образованием низко и высокомолекулярных соединений может быть описан, опираясь на кинетику химических реакций по принципу деполимеризации макромолекулы керогена.

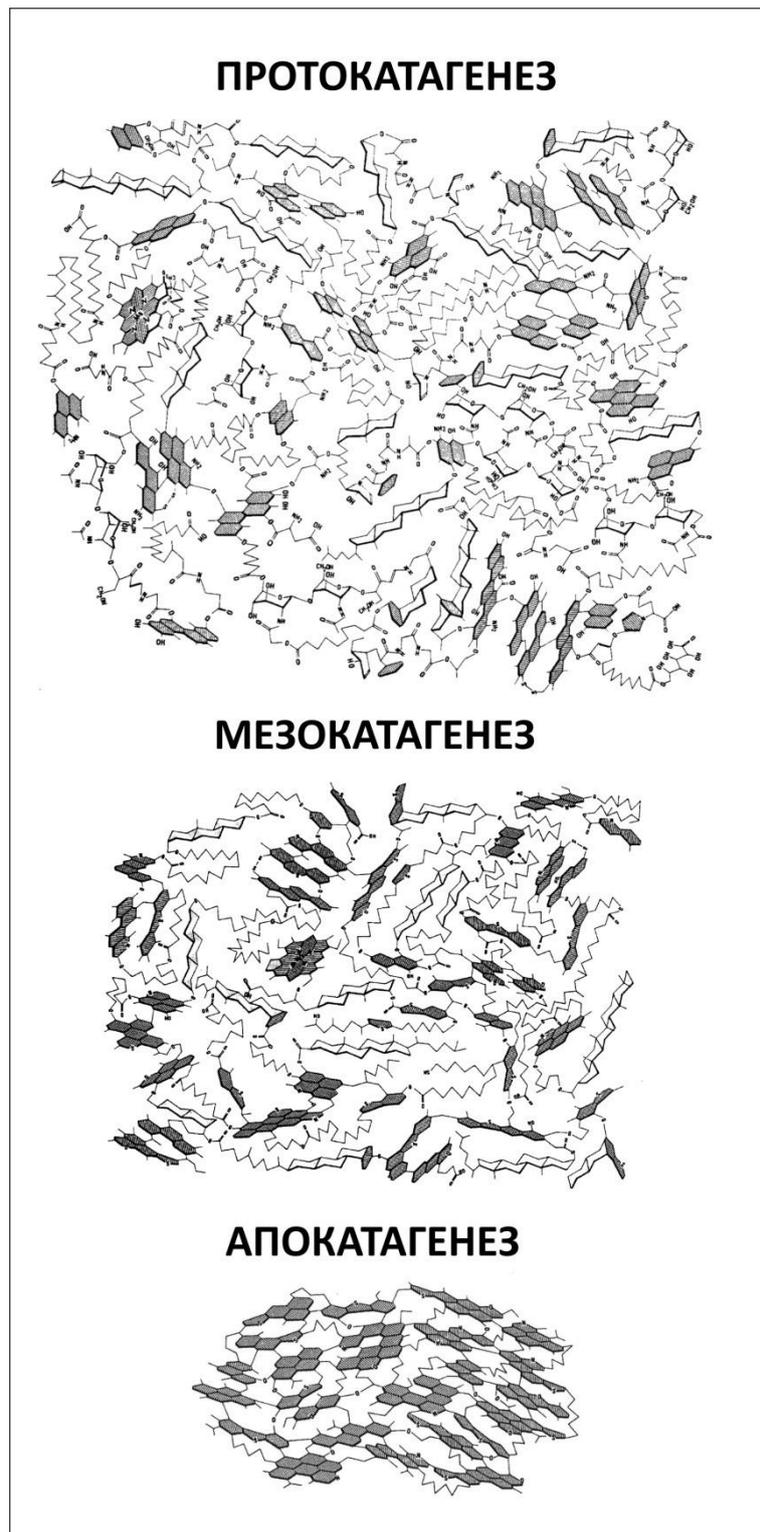


Рис. 1. Эволюционирование структуры керогена на этапах катагенеза
[Behar, Vandembrouke, 1986; Xiao, 2001]

Процесс упрощения структуры – это ряд реакций, которые идут одновременно, но с относительно одинаковым энергетическим барьером, необходимым для разрыва связей химических молекул, участвующих в соответствующих реакциях. Энергетическим барьером в формальных терминах является псевдоэнергия активации данного набора реакций (рис. 2).

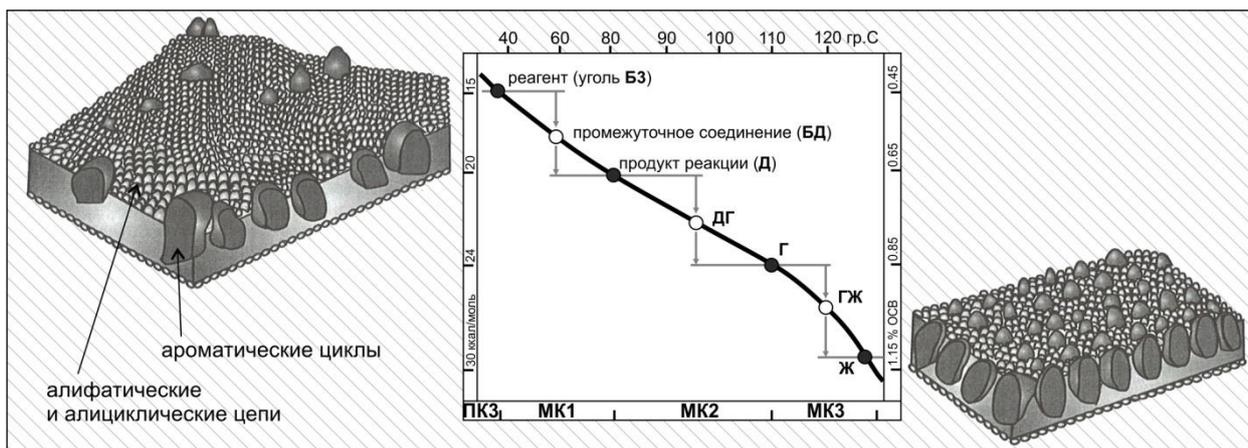


Рис. 2. Принципиальная схема катагенетических реакций [Бочкарев, Бочкарев, 2006]

Так для перехода угля (ОВ) из стадии Б1 в стадию Б3 необходимо затратить количество энергии 5-10 ккал/моль, имея ввиду целый набор реакций по разрыву С-Н связей с отрывом гидроксильных и карбоксильных функциональных групп, с одновременным образованием более простых продуктов реакций: воды, углекислого газа, метана и аммиака.

Скорость химической реакции может подчиняться закону Аррениуса первого порядка, что наиболее часто наблюдается в быстрых лабораторных процессах крекинга ОВ [Waples, Nowaczewski, 2015], а, по соглашению геохимиков разных стран и поколений, также может быть экстраполировано на геологическое время [Тиссо, Вельте, 1981]:

$$K_i(t) = A \cdot \exp(-E_i / RT(t)) \quad (4.1)$$

$$Tr_i = 1 - \exp[-\int (K_i(t) \cdot dt)] \quad (4.2),$$

где: K_i – скорость реакции на момент t , c^{-1} ; R – универсальная газовая постоянная (8,314кДж/ккал*моль); E_i – энергия активации, ккал/моль; $T(t)$ – температура на момент t , К; Tr_i – степень преобразованности ОВ для данной E_i ; dt – длительность реакции.

Здесь основными факторами, от которых зависит скорость реакции, а соответственно и время, когда кероген начнет генерировать нефть и газ, являются макротемпература породы и псевдоэнергия активации, выраженная в ккал/моль. Так как этих реакций много, то и процесс генерации нефти и газа характеризуется набором энергий активации. Выход УВ будет привязан к температуре нефтегазоматеринских толщ и уровню энергии активации, который будет зависеть также от накопленной при седиментогенезе и полученной при тектоническом стрессе и сейсмической активности механической энергии [Астахов, 2014].

В кинетическом спектре, получаемом по результатам экспериментального пиролиза при различных скоростях нагревания [Behar et al., 1997], либо при одной скорости, но с заведомо выбранным предэкспоненциальным фактором [Waples, Nowaczewski, 2015], отражается эволюция непреобразованной части керогена. Причем каждому значению энергии активации

соответствует доле значение от общего количества продуктов реакции. Такое положение вещей отражает эволюцию знаний о продуктах катагенеза ОБ. Поток фактических данных привел исследователей к пониманию невозможности универсализации спектра УВ и их привязки к стадиям катагенеза, как это делали классики (Н.Б. Вассоевич, С.Г. Неручев и отчасти Б. Тиссо и Д. Вельте). Качество и динамика продуктов катагенеза будет значительно зависеть от генетики ОБ. Поэтому в мире каждый год появляются работы по изучению кинетических спектров отдельных, если можно так выразиться «местных», материнских свит.

Кинетика химических реакций преобразования органического вещества

Кинетические спектры подразделяются на однокомпонентные [Waples, Nowaczewski, 2015], двух- [Pepper, Corvi, 1995] и многокомпонентные. В литературе представлены примеры от 4-х [Behar et al., 1997] до 14-компонентных спектров [Di Primio, Horsfield, 2006]. В **однокомпонентных** моделях продуктом реакций является общая масса УВ, не разделенных покомпонентно. В **2-компонентных** моделях продукты реакций разделены на газообразные (C_{1-5}) и жидкие УВ (C_{6+}). В практике восстановления таких кинетик в основном использовались представления о генетике керогена, то есть принадлежности ОБ к одному из трех типов. В практике моделирования наиболее часто используют двух- или 4-компонентные кинетики с разделением на сухой метан, жирные газы C_{2-5} , жидкие УВ C_{6-14} и твердые компоненты с самыми тяжелыми жидкими C_{15+} . Редкое использование кинетик с более чем 4-мя компонентами объясняется нехваткой данных для калибровки более сложных моделей, да и в целом небольшой достоверностью моделирования вторичной миграции, при которой необходимо постоянно просчитывать уравнения состояния на PVT условия для каждого компонента. Тем не менее, опубликованы работы с восстановленными многокомпонентными (более сложные системы с разделением на 14 компонентов) кинетическими спектрами по данным корреляции битумоидов материнских свит и состава залежей [Penteado, Araujo, 2009].

Поскольку в практике специалисты моделирования часто встречаются с необходимостью использовать кинетические спектры из других бассейнов (из-за неимения/отсутствия экспериментальных данных пиролиза «родных» нефтегазоматеринских толщ исследуемого бассейна), необходимо хорошо понимать, какие типы кинетики надо использовать и в каком случае. Ниже кратко рассматривается одна из содержательных в этом плане работ [Pepper, Corvi, 1995].

В работе приводятся пять кинетических спектров, которые претендуют на универсальность и приведены для различных типов керогена. Тип керогена традиционно является определяющим для использования той или иной кинетики в бассейне с отсутствием детальных геохимических исследований. Авторами предложено использование концепции «органофаций» (табл. 1), что выглядит наиболее обоснованным. Таким образом, появляется

возможность, используя данные сейсморазведки, секвенс-стратиграфического анализа и палеогеографические представления, прогнозировать развитие той или иной органofации в пределах бассейна, с привязанным к ней определенным спектром реакций. На примере (рис. 3) становится понятным как можно использовать эти кинетики.

Палеогеографические обстановки:

А: Обстановки трансгрессии до достижения поверхности максимального затопления на карбонатной платформе (если достаточно мощная, она может напрямую распознаваться по аномально низким значениям акустического импеданса); лагунные и внутри-шельфовые депрессии.

В: Обстановки трансгрессии до достижения поверхности максимального затопления на внешнем шельфе. Так же, как органofации А, они могут быть прямо выделены и являются, наверное, самыми надежными отражающими горизонтами. На сейсмических профилях часто непросто различить вышележащие проградирующие дистальные лопасти тракта высокого стояния от нижележащих горизонтов конденсированного осадконакопления. Это приводит к неправильной интерпретации нефтегазоматеринских свит прodelьты.

С: Обстановки, связанные с озерами тракта высокого стояния. В морских условиях развитие керогена первого типа более сложно прогнозируемо. Отложения сапропелевого типа часто развиваются в застойных лагунных условиях и условиях предрифовых фаций.

D/E: Обстановки, развитые либо за береговой линией трансгрессивного системного тракта, либо в агградирующих парасеквенциях перекрывающих отложений тракта высокого стояния моря. Здесь относительно небольшое развитие углей низкой плотности может напрямую фиксироваться на сейсмических профилях низким акустическим импедансом.

F: По существу, те же обстановки, какие характерны для органofаций **D/E**, разница в возрасте отложений с которыми они ассоциированы. Определения по сейсмостратиграфии соответственно те же. Безотносительно ко времени формирования, в направлении суши будет повышаться вероятность пересечения верхней дельты или субаэральных обстановок прибрежной равнины.

Обращаясь непосредственно к предложенным авторами кинетикам (рис. 4), можно кратко охарактеризовать их так (относительно особенностей процессов нефтегазообразования): наименее растянутому во времени процессу нефтеобразования соответствует спектр керогена первого типа. Он обладает наилучшим нефтяным потенциалом. Тем не менее, в чистом виде в природе встречается редко. Самые низкие значения энергий активации для доминирующего типа связи, а значит и наиболее ранний процесс нефтегазообразования, характерны для керогена IIS типа сернистого (органofации А). На территории РФ он соответствует, к примеру, баженитам.

Таблица 1

Классификация органофаций и соответствующих кинетических спектров преобразования керогена [Pepper, Corvi, 1995]

Органофации	Описание	Основная биомасса	Включения серы	Возраста/обстановок ассоциации	Классификация IFP
A	Аквагенные, морские, кремнистые или карбонатные/эвапориты	Морские водоросли, бактерии	Много	Морские, зоны апвеллинга, бассейны с небольшим привносом осадочного материала (любого возраста)	Тип IIS
B	Аквагенные, морские, кремнисто-обломочные	Морские водоросли, бактерии	Средне	Морские, бассейны с терригенным осадконакоплением (любого возраста)	Тип II
C	Аквагенные, неморские, озерные	Водоросли пресных вод, бактерии	Мало	Континентальное осадконакопление, в меньшей степени прибрежные равнины (фанерозой)	Тип I
D/E	Терригенные, неморские, битуминозные	Кутикулы высших растений, смолы, лигнин, бактерии	Мало	Некоторые затопляемые прибрежные равнины (мезозой и моложе)	Тип III «Н»
F	Терригенные, неморские, слабо-битуминозные	Лигнин	Мало	Прибрежные равнины (поздний палеозой и моложе)	Тип III/IV

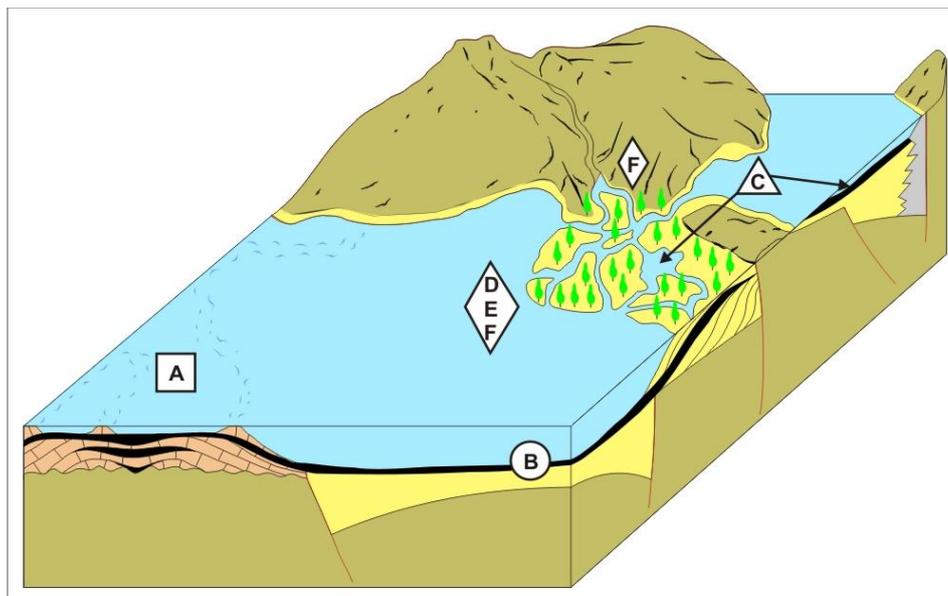


Рис. 3. Палеогеографические обстановки органофаций [Pepper, Corvi, 1995]

Наиболее поздним (в энергетическом отношении) выходом продуктов реакций характеризуется кинетика, отвечающая переходному керогену III-IV типа (органофация F).

Самыми распространенными типами керогена в мире и в России являются II, III и их смеси. Подробнее об особенностях материнских пород различных типов, распространенных в бассейнах на территории РФ, можно ознакомиться в авторской публикации [Астахов, 2015].

Интересен пример решения обратной задачи выделения органофаций по результатам восстановления кинетического спектра. Так Д. Вэплс [Waples et al., 2002] по доминантной энергии активации и форме спектра выделил две органофации склона карбонатной платформы и лагуны в карбонатных титонских материнских породах бассейна Мексиканского залива (рис. 5).

Также были выделены органофации с высоким и низким содержанием *Gloeocapsa morpha prisca* – синезеленой водоросли (рис. 6), из которой состоит эстонский ордовикский кукерсит [Waples, Nowaczewski, 2015].

Но наиболее интересным примером является возможность трассирования по средним энергиям активации отложений разных системных трактов, что также было показано Д. Вэплсом [Waples, Nowaczewski, 2015]. Отличные от соседних значения средней энергии активации пласта «F» сеноманской свиты Абу Рош (бассейн Западная Пустыня, Египет) позволили выделить его как отдельную секвенцию длительностью 2 млн. лет и оконтурить системные тракты (рис. 7).

Таким образом, восстановление кинетических спектров может помочь не только в решении прямой задачи выяснения динамики генерации УВ, но и в выделении органофаций.



Рис. 4. Кинетические спектры реакций преобразования органического вещества керогенов различных генетических типов [Pepper, Corvi, 1995]

Восстановление кинетических спектров

Восстановление кинетических спектров – задача первостепенной важности для бассейнового модельера. Ранее был описан стандартный подход для малоизученных бассейнов без возможности исследования образцов пород.

Возникают проблемы при применении такого подхода, например, для решения задачи расширения этажа нефтегазоносности на одном из разрабатываемых месторождений севера Западной Сибири. Необходимо оценить перспективы глубоких горизонтов средней юры.

Основная материнская свита – вымская, погруженная на глубину более 3000 м. Задача состоит в выборе кинетического спектра для моделирования (рис. 8). Для упрощения задачи не изучается керн, а выбираются уже готовые кинетики. Среди вариантов – две часто используемые кинетики для керогена смешанного планктоногенно-гумусового типа (II-III).

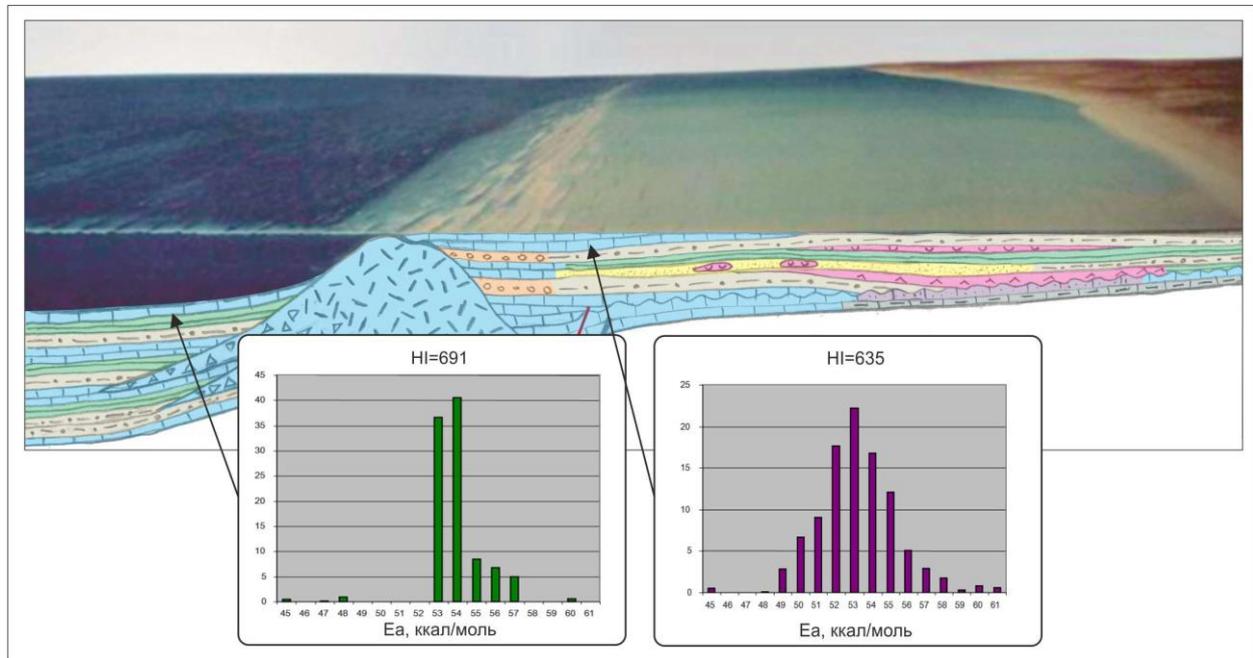


Рис. 5. Выделение органофаций по форме и доминантной энергии активации кинетического спектра в титонских карбонатных породах Мексиканского залива ([Waples, Nowaczewski, 2015] с дополнениями)

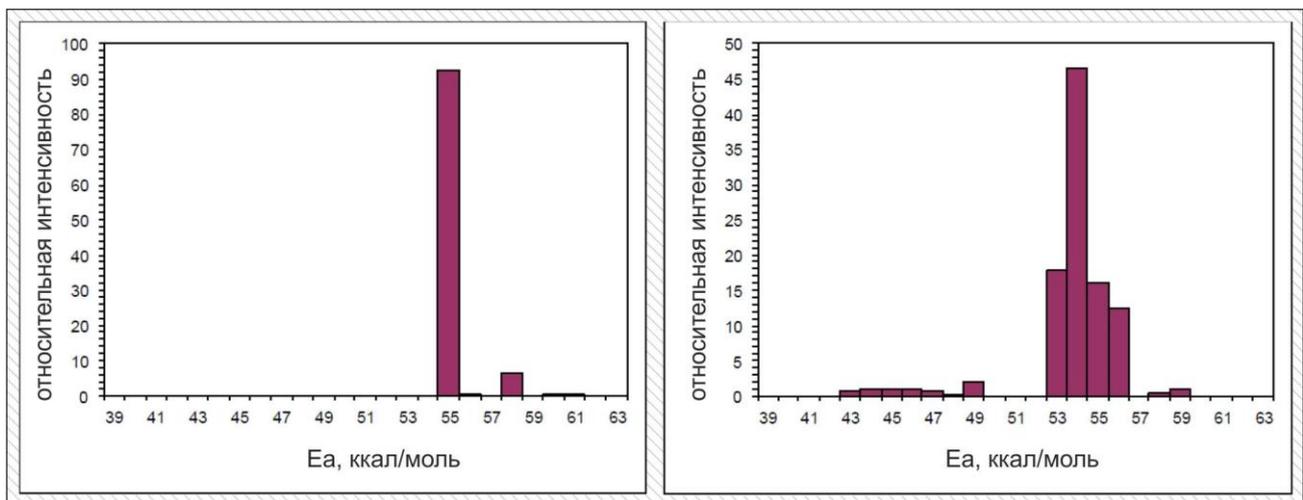


Рис. 6. Кинетические спектры ордовикских сланцев [Waples, Nowaczewski, 2015]

Слева: с высоким содержанием сине зеленой водоросли *Gloeocapsa torgha prisca*. Справа: с низким содержанием.

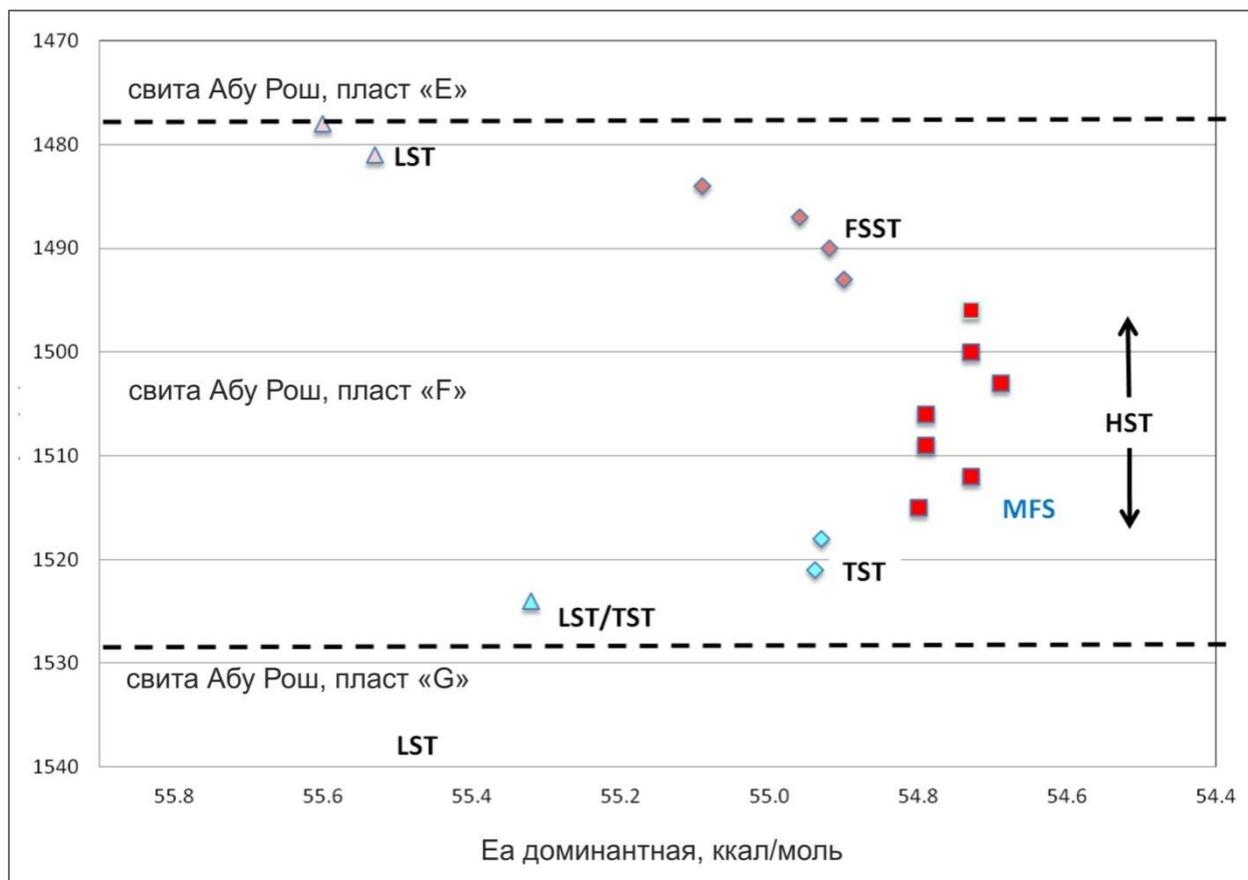


Рис. 7. Соотношение доминантных энергий активации и секвенс-стратиграфических элементов сеноманской свиты Абу Рош (бассейн Западная Пустыня, Египет) [Waples, Nowaczewski, 2015]

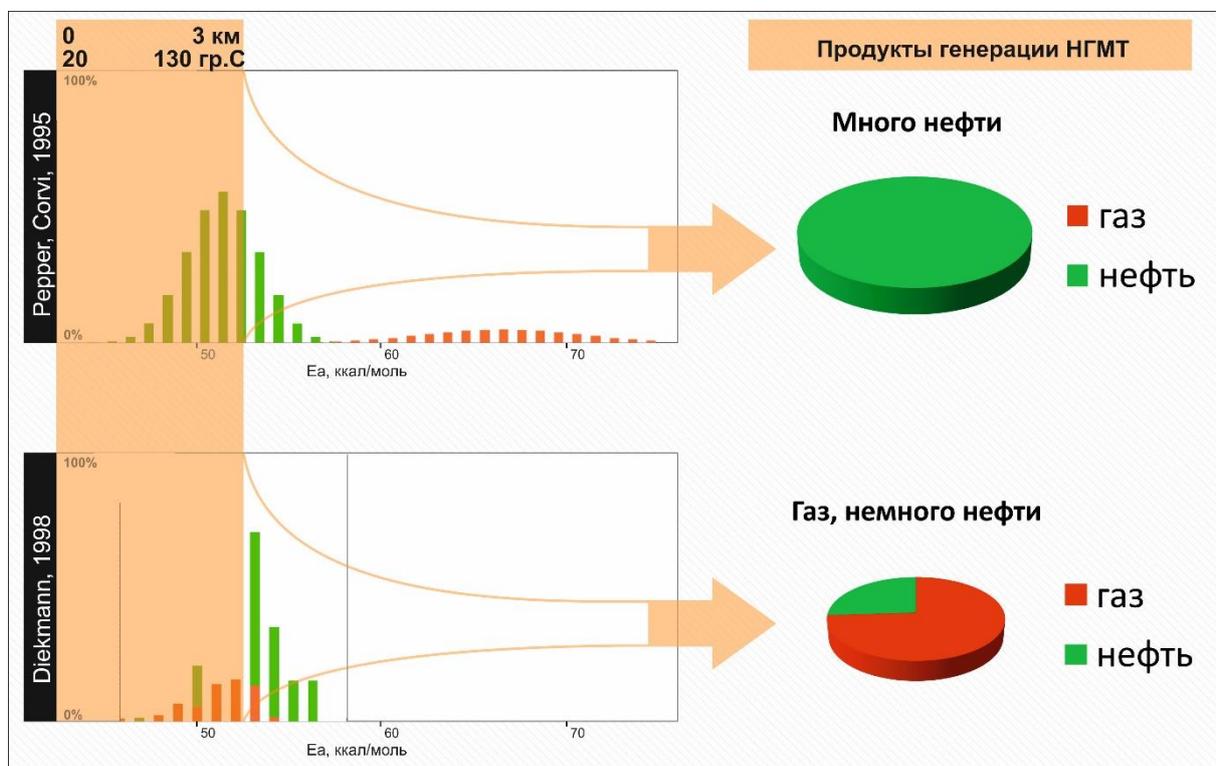


Рис. 8. Пример использования двух кинетических спектров в одинаковых условиях при отсутствии образцов материнских свит

При этом сразу следует отметить, что, в общем, процентное соотношение продуктов одинаково, но динамика их выделения в ходе катагенеза очевидно различна. В итоге при моделировании получается различный состав и количество генерированных УВ для погружения породы на глубину 3000 м. И, хотя образцы керна уже немало преобразованы, все же методы пиролитической хроматографии и восстановление остаточного нефтегенерационного потенциала позволяет определить наиболее вероятный состав уже генерированных УВ.

Таким образом, если восстановлена кинетика генерации нефти и газа по керну, тогда есть шанс определить места ее скопления сегодня. В противном случае, есть риск смоделировать нефть, например, Парижского бассейна. В худшем случае, просто нефть, которая «родилась в голове» автора этой кинетики.

В этой связи ниже представлены результаты работы по восстановлению кинетических спектров некоторых признанных материнских свит на территории РФ, которые отбирались в поисковых маршрутах (рис. 9, табл. 2), а также из керна поисковых скважин и частных коллекций. Результаты ее могут использоваться научными коллективами в целях повышения достоверности бассейнового моделирования в нашей стране.



Рис. 9. Отбор образцов из Кумской нефтематеринской свиты (р. Белая, Адыгея)

Таблица 2

Список образцов с восстановленными кинетическими спектрами

Номер	Наименование	Класс	Тип ОБ	Катагенез
1	Сапропель (Азовское море, Миусский лиман)	Нефоссилизированное РОВ	I тип – лиман	Диагенез
2	Черноморский ил (Гудаутский шельф, глубина 400 м)		II тип – море	
3	Торф (Подмосковный бассейн)		III тип – болото	
4	Навагинская свита (г. Сочи)	Фоссилизированное РОВ	I-II тип – морская открытая лагуна?	ПКЗ
5	Кумская свита (ст. Абадзехская, р. Белая)		II тип – меловодный шельф	ПКЗ-МК1
6	Майкопская серия (г. Хадзыженск, р. Пшиш)		II-III тип – шельф	ПКЗ-МК1
7	Ятыгвартинская свита (р. Руфабго, Адыгея)	Преобразованное РОВ	I-II тип	МК4-5
8	Вымская свита (п-ов Ямал, ЯНАО)		II - III тип – море – шельф	МК2-3
9	Танопчинская свита (п-ов Ямал, ЯНАО)		III тип – прибрежный	МК2 (0,63 Ro%)
10	Кендерлыкский сланец (Казахстан, Зайсан)	Горючие сланцы	I тип	ПК
11	Караунгурская свита (Казахстан, Зайсан)			
12	Диктионемовый сланец (Ленинградская обл.)			
13	Кукерситовый сланец (Эстония)			
14	Сысольский сланец (Вычегодский бассейн)			
19	Уголь (Челябинск, разрез Коркино)	Преобразованное КОВ	III тип – болото – прибрежно-морские?	МК1 (Д)
20	Уголь (Приверхоянье, Сангарское мст.)			МК2 (Г)
21	Уголь (Сахалин, Солнцевское мст.)			МК1 (Д)
22	Уголь алымской свиты (Западная Сибирь)			МК1 (Д)
23	Уголь васюганской свиты (Западная Сибирь)			МЛ1 (Д)

В стандартных условиях в ловушках систем открытого пиролиза измеряется общий выход продуктов пиролиза в миллиграммах УВ на грамм образца. Реактор в открытом пиролизе напрямую с наименьшим расстоянием соединен с детектором ионизации в пламени, где в токе водорода сгорают выделяемые УВ. Такая система подразумевает выяснение

динамики выхода УВ в зависимости от температуры реактора.

При использовании пиролитической приставки, совмещенной с испарителем хроматографа, определяется долевое участие различных групповых или индивидуальных компонентов в продуктах пиролиза. Температура пиролиза - от 300 до 700°C с интервалом 10-25°C.

Цель – выяснение компонентного состава продуктов пиролиза нефтегазоматеринских пород, углей и горючих сланцев. Методика состоит в разделении пиролизатов (продуктов пиролиза) методами газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии при различных температурах нагрева. Таким образом, при пиролизе получено количественное соотношение выделяемых компонентов. При этом заранее все навески должны выдерживаться при 300°C 15 мин, чтобы избавиться от сорбированных и уже сгенерированных УВ, содержащихся в матрице породы, соответствующих пику S1 в классическом варианте пиролиза Rock-Eval.

Под компонентным составом понимается разделение продуктов пиролиза по содержанию индивидуальных УВ компонентов:

компонент 1: (C1) – сухой газ: метан;

компонент 2: (C2-C5) – жирный газ: все УВ (предельные и непредельные) с количеством атомов углерода в молекуле от 2 до 5;

компонент 3: (C6-C15) – легкая нефть: все УВ (предельные и непредельные, в том числе циклические) с количеством атомов углерода в молекуле от 6 до 15;

компонент 4: (C15+) – тяжелая нефть: все УВ (предельные и непредельные, в том числе циклические) с количеством атомов углерода в молекуле больше 15.

В результате получается соотношение этих четырех компонентов в общем объеме продуктов пиролиза на различных стадиях нагрева. В дальнейшем полученная информация обрабатывается компьютерной программой для получения кинетического спектра преобразования ОВ при термкрекинге (пиролизе).

Если удастся привлечь различную геологическую информацию по составу нефтей и газов выявленных залежей, а также соотнести их с конкретным источником материнской свиты, можно калибровать полученный по результатам пиролитической газовой хроматографии спектр в соответствии с составом УВ в залежах. Таким образом, комплексированы данные лабораторного пиролиза и геологических наблюдений.

В приведенном списке (см. табл. 2) перечислены наименования образцов из коллекции каменного материала нефтегазоматеринских свит с рассеянным ОВ, горючих сланцев, углей и непреобразованного органического осадка, по которым проведено комплексное восстановление кинетического спектра реакций преобразования ОВ методами пиролиза в проточной системе и пиролитической хроматографии. Кинетические спектры некоторых

наиболее представительных материнских свит приводятся далее.

Библиотека кинетических спектров

Кинетические спектры реакций преобразования ОВ (кинетики) четырех различных по генетическому типу нефтегазоматеринских свит территории и акватории России и стран постсоветского пространства публикуются в открытой печати впервые. Кинетики получены методами пиролитической хроматографии и пиролиза Rock-Eval. Для каждого кинетического спектра приводятся графическое изображение (рис. 10, 12, 14, 16) распределения по энергиям активации выхода компонентов (продуктов пиролиза), эта же информация в табличном виде (табл. 3-6), а также индексы трансформации от температуры и интегрального выхода УВ компонентов в геологическом масштабе времени (рис. 11, 13, 15, 17). По образцу приводятся его стратиграфическая привязка, название свиты, преобладающий тип ОВ, осадочный бассейн и географическая привязка. Кинетические спектры приводятся в четырехкомпонентном (метан, C2–5, C6–14, C15+) варианте.

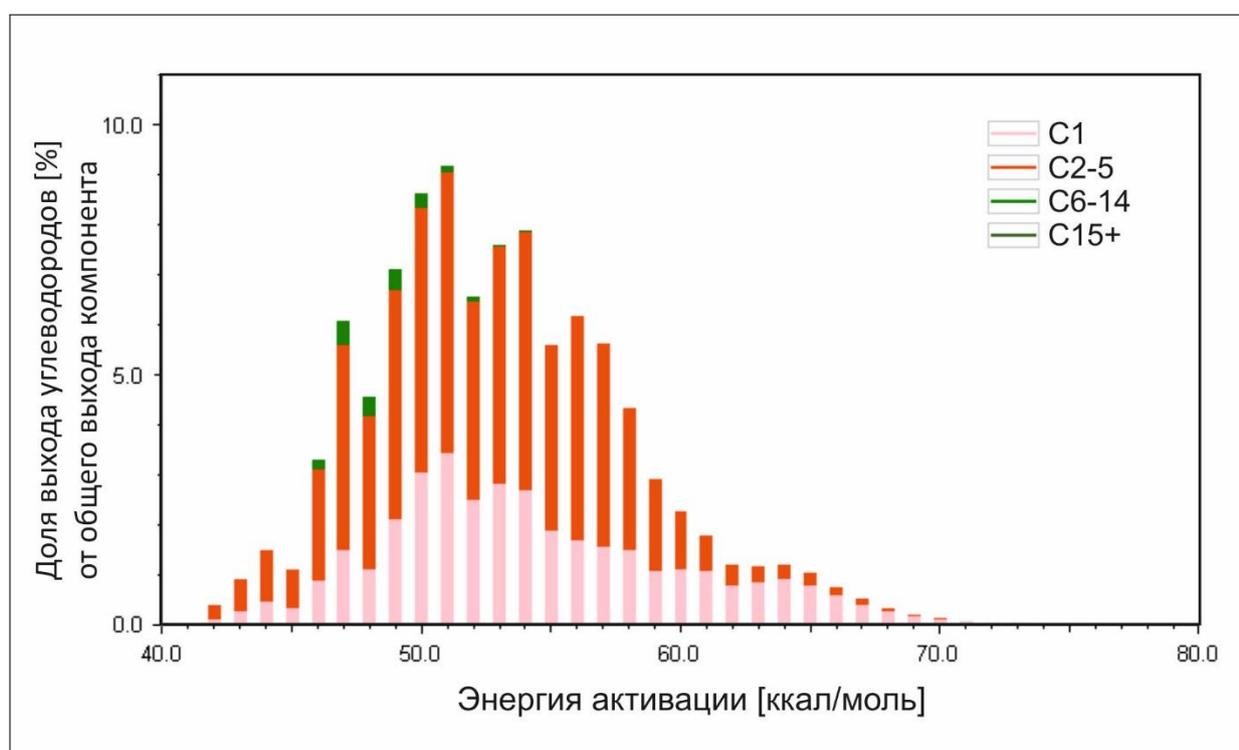


Рис. 10. Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества танопчинской свиты

Розовым – метан; красным – жирный газ (C2-C5); зеленым – легкая нефть (C6-C14).

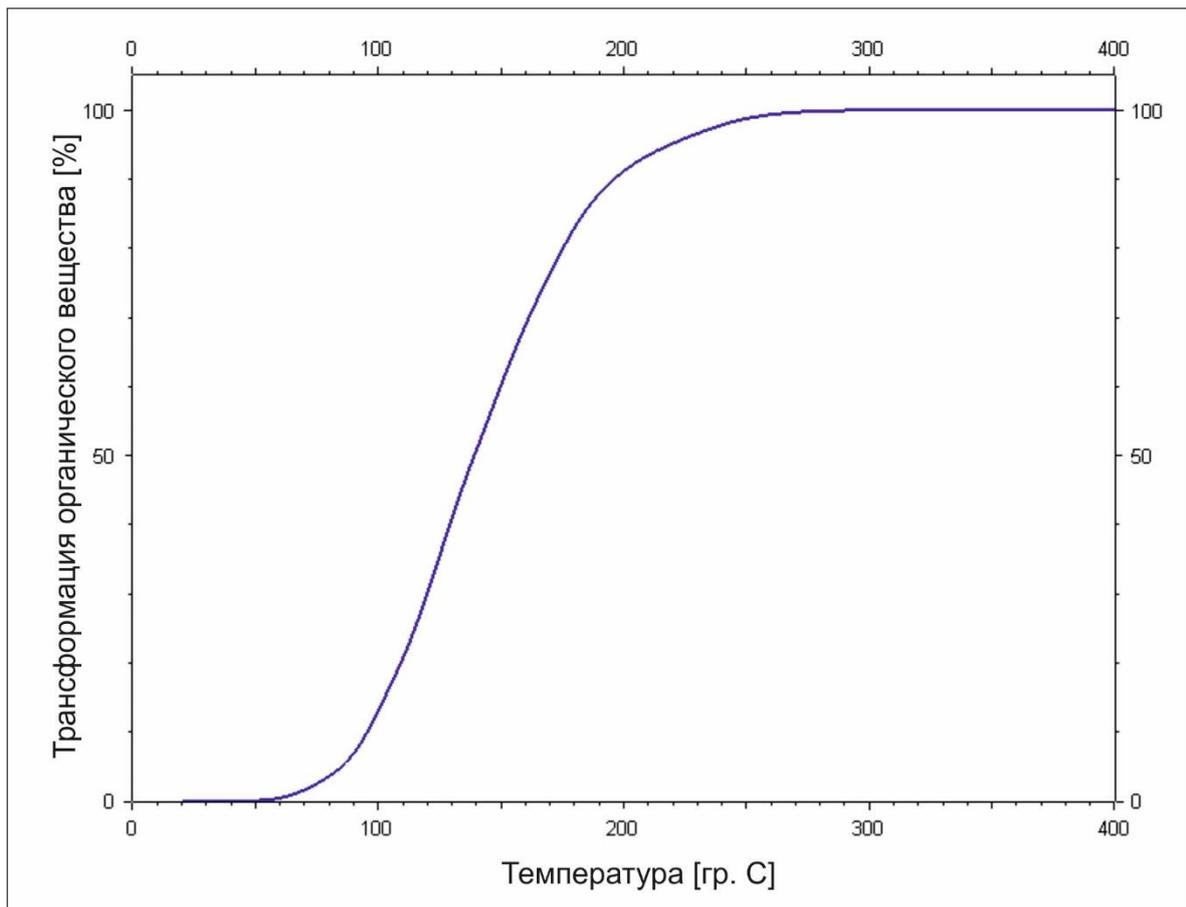


Рис. 11. Изменение индекса трансформации органического вещества четырехкомпонентного кинетического спектра танопчинской свиты в ходе термического созревания

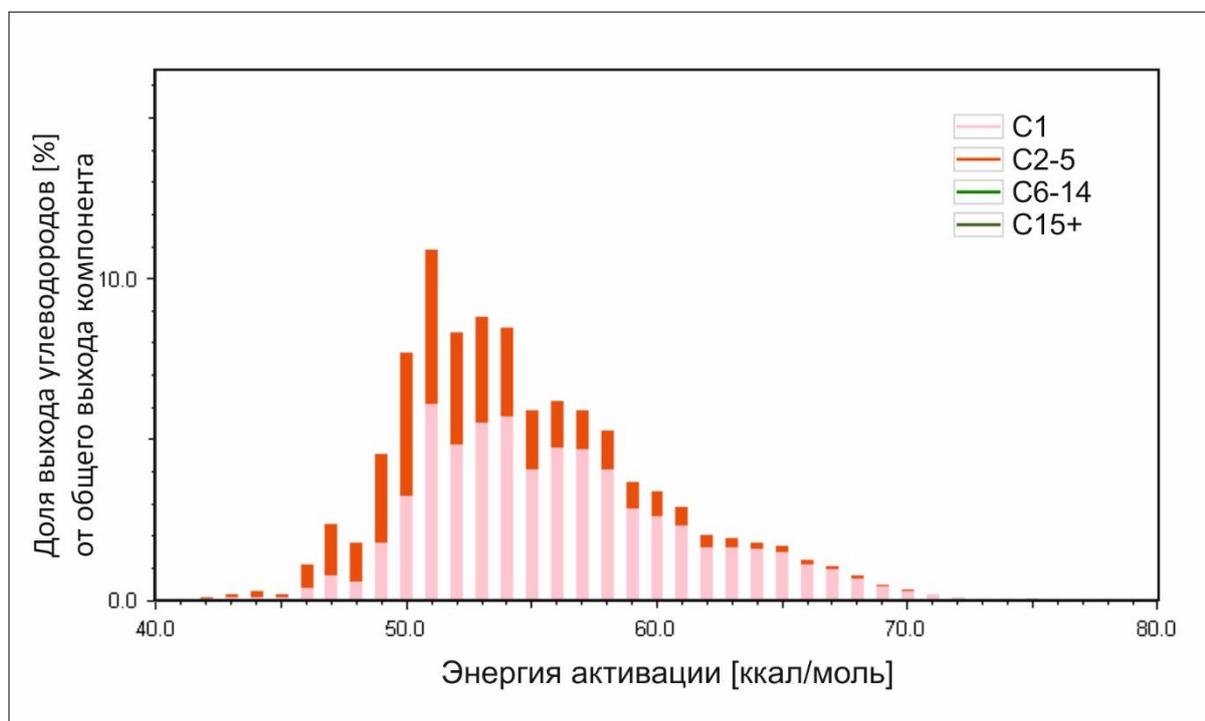


Рис. 12. Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества гумусового угля (Челябинский бассейн)

Розовым – метан; красным – жирный газ (C2-C5).

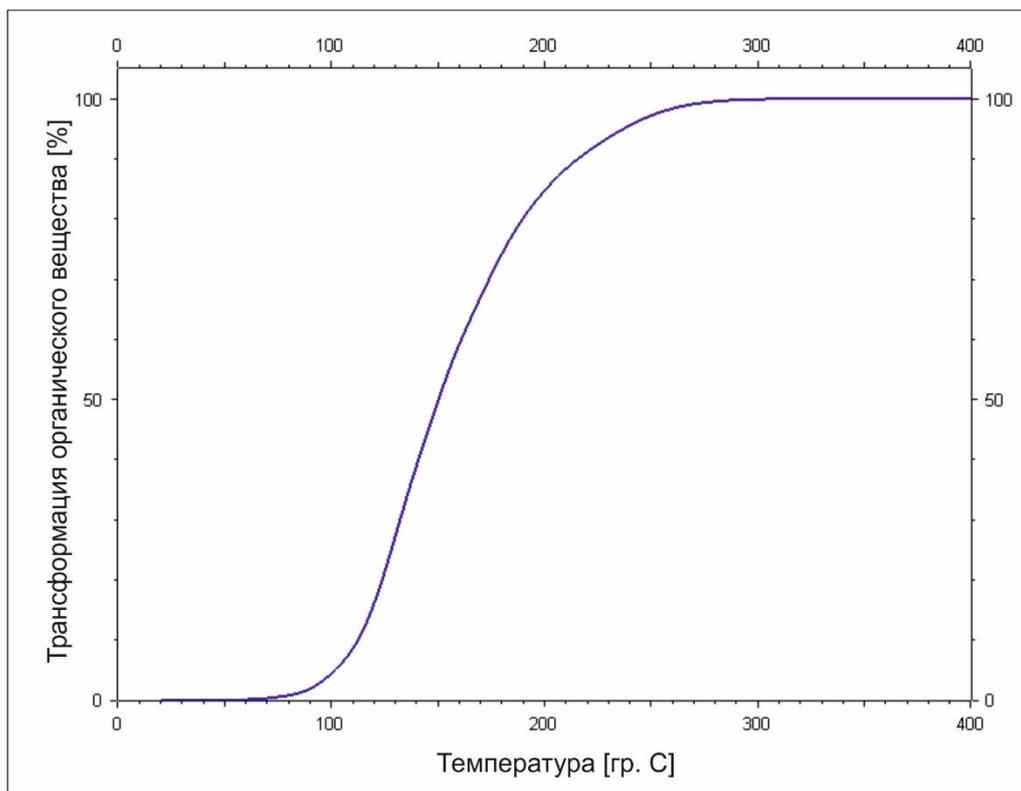


Рис. 13. Изменение индекса трансформации органического вещества четырехкомпонентного кинетического гумусового угля (Челябинский бассейн) в ходе термического созревания

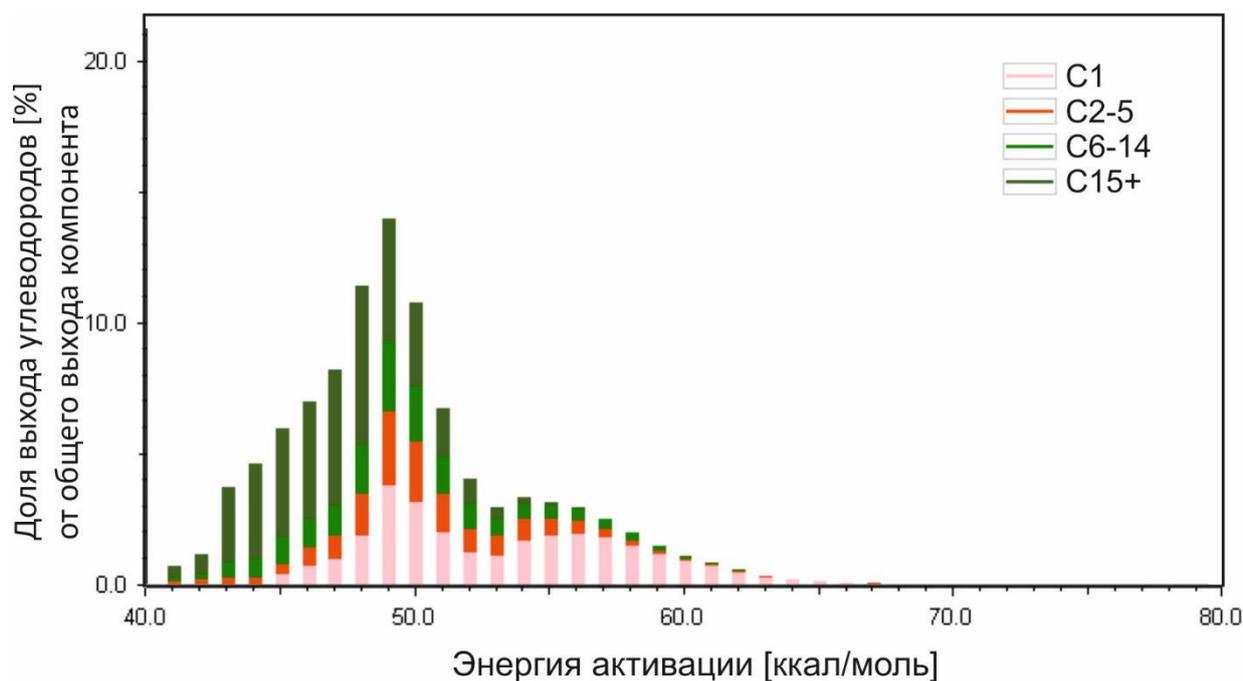


Рис. 14. Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества кумской свиты

Розовым – метан; красным – жирный газ (C2-C5); зеленым – легкая нефть (C6-C14); темно-зеленым – тяжелая нефть (C15+).

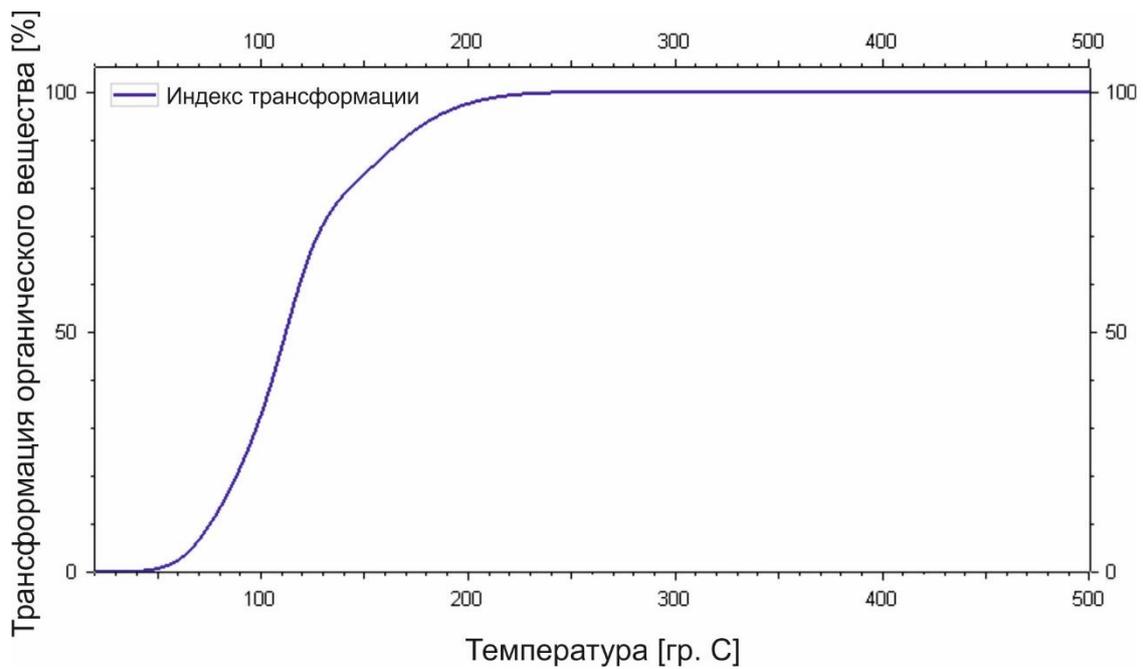


Рис. 15. Изменение индекса трансформации органического вещества четырехкомпонентного кинетического спектра кумской свиты в ходе термического созревания

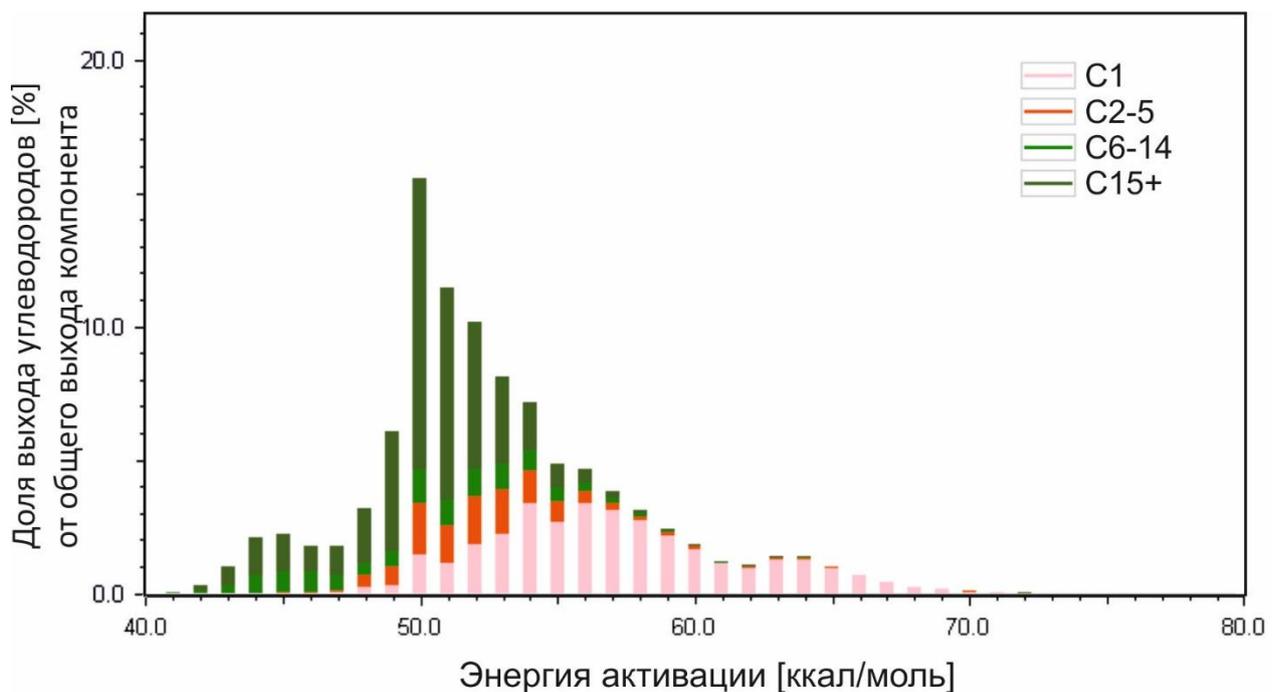


Рис. 16. Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества кендерлыкской свиты

Розовым – метан; красным – жирный газ (C2-C5); зеленым – легкая нефть (C6-C14); темно-зеленым – тяжелая нефть (C15+).

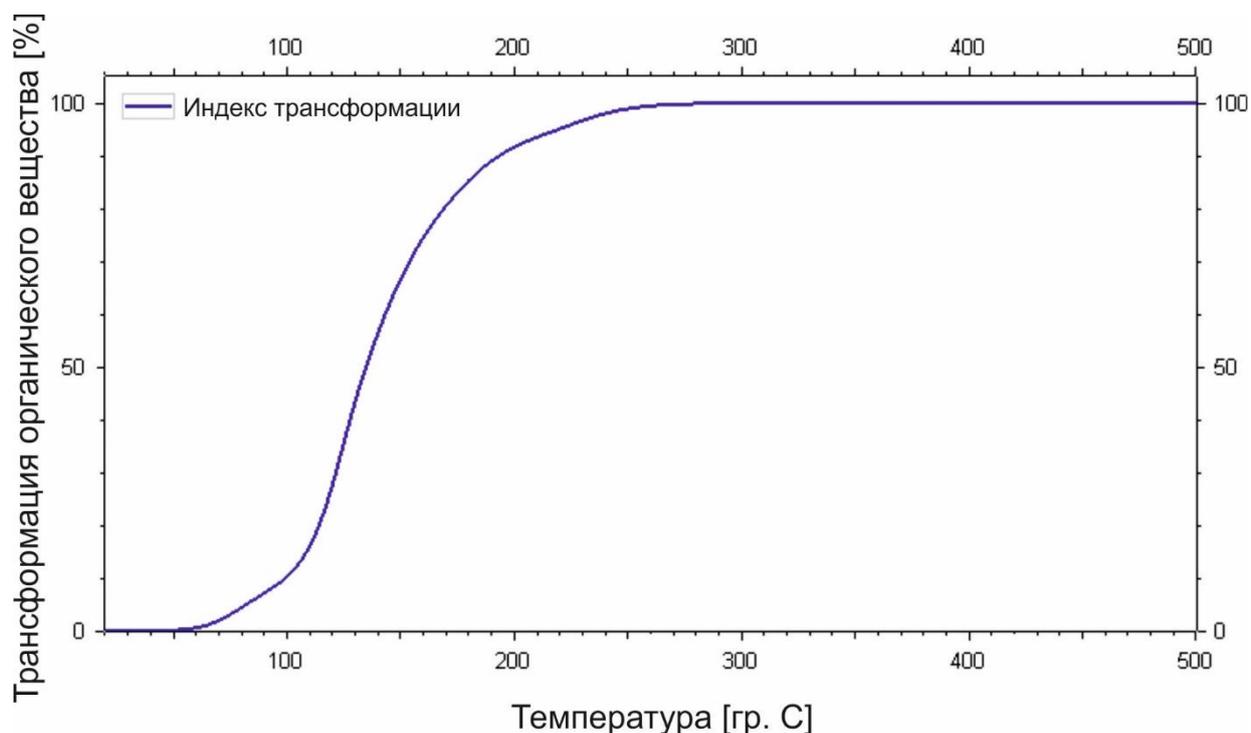


Рис. 17. Изменение индекса трансформации органического вещества четырехкомпонентного кинетического спектра кендерлыкской свиты в ходе термического созревания

Практика использования и выводы

Как отмечалось выше, использование численного бассейнового моделирования без восстановления кинетических спектров по образцам потенциальных нефтегазоматеринских пород осадочного бассейна может приводить к неопределенностям и неадекватным результатам. Практическое подтверждение данных слов получено при использовании восстановленного кинетического спектра по танопчинской свите (см. рис. 10, табл. 3), распространенной на территории Гыданского полуострова (рис. 18).

На рис. 18 приводятся два плана сеноманского горизонта с залежами по результатам двух различных вариантов симуляции в рамках реализации крупного регионального проекта по бассейновому моделированию в недрах Гыдана и частично Енисей-Хатангского прогиба. Снизу изображен наилучший по сходимости вариант с использованием стандартных кинетических спектров, приведенных для общего пользования в программном продукте для моделирования. Причем, сходимость как видно из рисунка, практически «нулевая»: разбуренные месторождения (цветные контуры) не совпадают с теми немногими аккумуляциями (красным), которые получены по моделированию. Сверху приводится план с моделями залежей после первого же прогона модели с установленной кинетикой танопчинской свиты (см. рис. 10), восстановленной по образцу керна с малопроброобразованным ОВ.

Свита: **танопчинская**

Стратиграфия: нижний мел (баррем-апт)

Тип ОБ: III (HI = 295 мгУВ/гСорг; Ro = 0,63%)

Расположение: п-ов Гыдан (Утреннее месторождение)

Бассейн: Западно-Сибирский

Таблица 3

Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества танопчинской свиты

УВ-компоненты	Метан	C2-C5	C6-C14	C15+
Предэкспоненциальный фактор А (сек ⁻¹)	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴
Доля (%) в общем выходе УВ	36	62	2	0
Энергия активации E _i (ккал/моль)	Доля выхода углеводородов (%) от общего выхода компонента			
40	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.00	0.00	0.00	0.00
42	0.31	0.43	0.00	0.00
43	0.76	1.03	0.00	0.00
44	1.24	1.69	0.00	0.00
45	0.92	1.25	0.00	0.00
46	2.38	3.63	9.31	0.00
47	4.15	6.63	23.36	0.00
48	3.08	4.96	18.13	0.00
49	5.83	7.41	20.78	0.00
50	8.46	8.55	13.37	0.00
51	9.54	9.03	7.58	0.00
52	6.92	6.42	3.95	0.00
53	7.83	7.64	1.97	0.00
54	7.48	8.32	0.90	0.00
55	5.20	5.99	0.43	0.00
56	4.70	7.20	0.14	0.00
57	4.34	6.55	0.07	0.00
58	4.10	4.61	0.01	0.00
59	2.95	2.96	0.00	0.00
60	3.07	1.85	0.00	0.00
61	2.99	1.12	0.00	0.00
62	2.19	0.65	0.00	0.00
63	2.37	0.49	0.00	0.00
64	2.50	0.46	0.00	0.00
65	2.19	0.38	0.00	0.00
66	1.61	0.28	0.00	0.00
67	1.11	0.18	0.00	0.00
68	0.72	0.12	0.00	0.00
69	0.45	0.07	0.00	0.00
70	0.27	0.04	0.00	0.00
71	0.15	0.03	0.00	0.00
72	0.09	0.02	0.00	0.00
73	0.05	0.01	0.00	0.00
74	0.03	0.00	0.00	0.00
75	0.01	0.00	0.00	0.00
76	0.01	0.00	0.00	0.00
77	0.00	0.00	0.00	0.00
78	0.00	0.00	0.00	0.00
79	0.00	0.00	0.00	0.00
80	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ (%)	100.00	100.00	100.00	0.00

Свита: **коркинская**

Стратиграфия: верхний триас

Тип ОБ: III (HI = 220 мгУВ/гСорг; Ro = 0,5%)

Расположение: Челябинская область (разрез Коркино)

Бассейн: Западно-Сибирский мегабассейн (юг и Приуральская часть), Челябинский бассейн, Торгайский бассейн.

Таблица 4

Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества гумусового угля (Челябинский бассейн)

УВ-компоненты	Метан	C2-C5	C6-C14	C15+
Предэкспоненциальный фактор А (сек ⁻¹)	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴
Доля (%) в общем выходе УВ	65	35	0	0
Энергия активации E _i (ккал/моль)	Доля выхода углеводородов (%) от общего выхода компонента			
40	0,00	0,00	0,00	0,00
41	0,00	0,00	0,00	0,00
42	0,06	0,1	0,00	0,00
43	0,12	0,28	0,00	0,00
44	0,18	0,49	0,00	0,00
45	0,13	0,37	0,00	0,00
46	0,59	2,08	0,00	0,00
47	1,22	4,48	0,00	0,00
48	0,93	3,42	0,00	0,00
49	2,76	7,89	0,00	0,00
50	5,01	12,68	0,00	0,00
51	9,37	13,77	0,00	0,00
52	7,47	9,92	0,00	0,00
53	8,5	9,39	0,00	0,00
54	8,82	7,9	0,00	0,00
55	6,25	5,25	0,00	0,00
56	7,31	4,12	0,00	0,00
57	7,21	3,55	0,00	0,00
58	6,29	3,35	0,00	0,00
59	4,41	2,4	0,00	0,00
60	4,02	2,26	0,00	0,00
61	3,56	1,73	0,00	0,00
62	2,52	1,17	0,00	0,00
63	2,5	0,88	0,00	0,00
64	2,43	0,66	0,00	0,00
65	2,32	0,55	0,00	0,00
66	1,74	0,39	0,00	0,00
67	1,48	0,33	0,00	0,00
68	1,04	0,22	0,00	0,00
69	0,7	0,15	0,00	0,00
70	0,44	0,09	0,00	0,00
71	0,27	0,06	0,00	0,00
72	0,16	0,03	0,00	0,00
73	0,09	0,02	0,00	0,00
74	0,05	0	0,00	0,00
75	0,03	0,02	0,00	0,00
76	0,02	0,00	0,00	0,00
77	0,00	0,00	0,00	0,00
78	0,00	0,00	0,00	0,00
79	0,00	0,00	0,00	0,00
80	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ (%)	100,00	100,00	0,00	0,00

Свита: кумская

Стратиграфия: верхний эоцен

Тип ОБ: II (HI = 370 мгУВ/гСорг; Ro = 0,4%)

Расположение: респ. Адыгея (р. Белая)

Бассейн: Предкавказье, в том числе Западно-Кубанский прогиб, Восточно-Кубанская впадина

Таблица 5

Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества кумской свиты

УВ-компоненты	Метан	C2-C5	C6-C14	C15+
Предэкспоненциальный фактор А (сек ⁻¹)	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴
Доля (%) в общем выходе УВ	27.89	15.45	17.28	39.38
Энергия активации E _i (ккал/моль)	Доля выхода углеводородов (%) от общего выхода компонента			
40	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.06	0.62	0.80	1.20
42	0.05	1.10	1.17	1.94
43	0.03	1.61	3.21	7.39
44	0.01	1.56	4.12	9.36
45	1.49	2.49	5.78	10.50
46	2.61	4.41	6.25	11.35
47	3.51	5.76	6.68	13.17
48	6.61	10.42	10.74	15.54
49	13.58	18.18	15.80	11.84
50	11.35	14.89	12.23	8.16
51	7.17	9.42	8.38	4.65
52	4.42	5.90	5.40	2.47
53	3.97	4.92	3.55	1.25
54	6.09	5.31	3.27	0.61
55	6.56	4.34	2.90	0.30
56	6.94	3.26	2.60	0.14
57	6.37	2.15	2.12	0.07
58	5.32	1.33	1.63	0.03
59	4.12	0.82	1.14	0.02
60	3.16	0.52	0.80	0.01
61	2.47	0.39	0.57	0.00
62	1.63	0.25	0.36	0.00
63	1.03	0.15	0.22	0.00
64	0.62	0.09	0.13	0.00
65	0.36	0.05	0.07	0.00
66	0.20	0.03	0.04	0.00
67	0.11	0.02	0.02	0.00
68	0.01	0.01	0.01	0.00
69	0.03	0.00	0.01	0.00
70	0.02	0.00	0.00	0.00
71	0.01	0.00	0.00	0.00
72	0.01	0.00	0.00	0.00
73	0.00	0.00	0.00	0.00
74	0.00	0.00	0.00	0.00
75	0.00	0.00	0.00	0.00
76	0.01	0.00	0.00	0.00
77	0.00	0.00	0.00	0.00
78	0.00	0.00	0.00	0.00
79	0.00	0.00	0.00	0.00
80	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ (%)	100.00	100.00	100.00	0.00

Свита: кендерлыкская

Стратиграфия: верхний карбон - нижняя пермь

Тип ОБ: I (HI = 710 мгУВ/гСорг; МК2)

Расположение: респ. Казахстан (р. Аба)

Бассейн: Зайсанский бассейн

Таблица 6

Четырехкомпонентный кинетический спектр реакций преобразования органического вещества кендерлыкской свиты

УВ-компоненты	Метан	C2-C5	C6-C14	C15+
Предэкспоненциальный фактор А (сек ⁻¹)	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴
Доля (%) в общем выходе УВ	34.04	11.61	10.76	43.59
Энергия активации E _i (ккал/моль)	Доля выхода углеводородов (%) от общего выхода компонента			
40	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.00	0.00	0.40	0.00
42	0.00	0.00	0.93	0.55
43	0.00	0.04	3.08	1.55
44	0.01	0.06	6.48	3.17
45	0.02	0.25	7.31	3.25
46	0.02	0.33	7.24	2.22
47	0.14	0.87	5.45	2.45
48	0.81	3.58	4.44	4.64
49	0.91	6.15	5.12	10.32
50	4.34	16.74	11.65	25.01
51	3.34	12.41	8.63	18.29
52	5.38	15.81	9.61	12.56
53	6.54	14.34	9.29	7.46
54	10.03	10.38	7.01	4.12
55	7.90	6.61	4.57	2.18
56	9.96	4.16	3.00	1.12
57	9.17	2.54	1.90	0.56
58	8.02	1.57	1.18	0.28
59	6.43	1.01	0.74	0.14
60	4.96	0.69	0.49	0.07
61	3.33	0.44	0.30	0.03
62	2.91	0.34	0.24	0.02
63	3.83	0.39	0.25	0.01
64	3.85	0.41	0.23	0.00
65	2.88	0.31	0.17	0.00
66	2.00	0.22	0.11	0.00
67	1.30	0.14	0.07	0.00
68	0.80	0.09	0.04	0.00
69	0.48	0.05	0.03	0.00
70	0.28	0.03	0.02	0.00
71	0.16	0.02	0.01	0.00
72	0.09	0.01	0.01	0.00
73	0.05	0.01	0.00	0.00
74	0.03	0.00	0.00	0.00
75	0.02	0.00	0.00	0.00
76	0.01	0.00	0.00	0.00
77	0.00	0.00	0.00	0.00
78	0.00	0.00	0.00	0.00
79	0.00	0.00	0.00	0.00
80	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ (%)	100.00	100.00	100.00	0.00

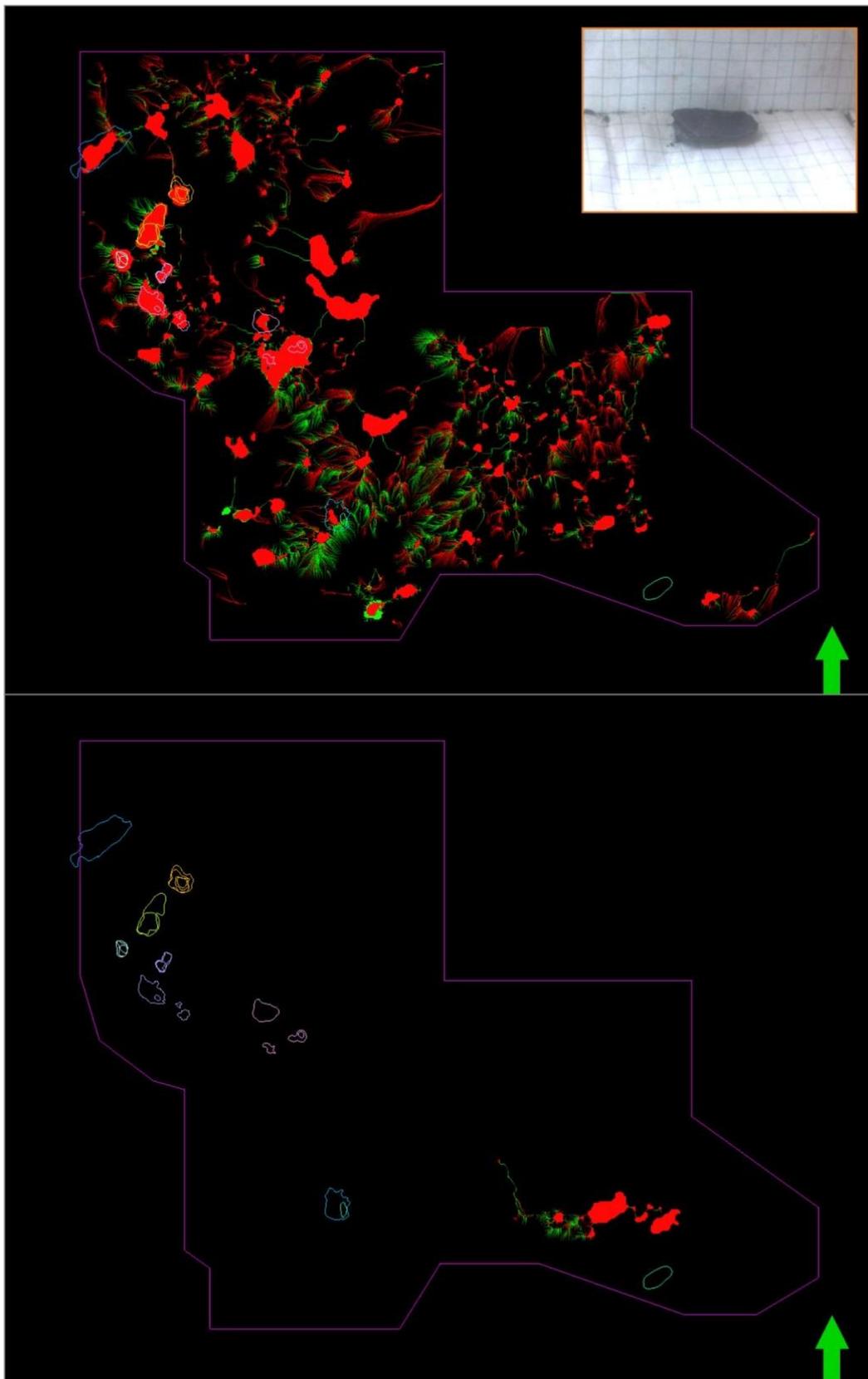


Рис. 18 Результаты использования восстановленного кинетического спектра танопчинской свиты в проекте по моделированию углеводородных систем в Гыданском полуострове
Красным цветом - газообразные углеводороды, зеленым - жидкие. Снизу: результаты моделирования без использования восстановленного спектра танопчинской свиты, со стандартными кинетическими спектрами, представленными в библиотеке программного обеспечения; сверху: результаты моделирования с танопчинской свитой, восстановленной по образцу породы (сколок керна на врезке справа сверху).

Значительно лучшая сходимость с известными месторождениями и как следствие наличие залежей в неразбуренных структурах стало возможным по двум причинам: динамика газовыделения и компонентный состав продуктов. Значительное газовыделение начинается с энергий активации 47-48 ккал/моль (см. рис. 10), а состав продуктов преимущественно газообразный при нормальных условиях. Этот убедительный пример является сигналом для использования восстановленных кинетических спектров в бассейновом моделировании.

Проведенные лабораторные исследования и аналитическая работа позволили заключить следующее.

1. Использование восстановленных кинетических спектров позволяет решать широкий спектр задач, основной задачей является определение динамики и качественного состава выделяемых компонентов при температурном разложении ОБ образца потенциальной нефтегазоматеринской породы исследуемого осадочного бассейна.

2. Результаты проведенных опытно-аналитических работ на реальном объекте, позволяют заключить, что использование восстановленного спектра значительно улучшило качество бассейнового моделирования.

3. При невозможности восстановления кинетического спектра по породам, присутствующих в разрезе осадочного бассейна, необходимо искать образцы пород в схожих палеогеоморфологических и ландшафтно-геохимических условиях в соседствующих бассейнах.

Литература

Астахов С.М. Геореактор. Алгоритмы нефтегазообразования. - Ростов-на-Дону: Контрики, 2015. – 256 с.

Астахов С.М. Уточнение модели созревания витринита в дислоцированных областях // Геология нефти и газа. – 2014. - № 3. – С. 64-74.

Бочкарев А.В., Бочкарев В.А. Катагенез и прогноз нефтегазоносности недр. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2006. – 324 с.

Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) // Известия АН СССР, серия геол. 1967. - №11. – С. 135-156.

Неручев С.Г., Баженова Т.К., Смирнов С.В., Андреева О.А., Климова Л.И. Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования процессов их генерации, миграции и аккумуляции. – СПб.: Недра, 2006. – 364 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.

Behar F., Vandenbroucke M. Representation chimique de la stucture des kerogenes et des asphaltenes en fonction de leur origine et de leur degre d'evolution. Rev. Inst. Fr. Petrole, 41, 1986. – pp. 173-188.

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F. and Espitalie J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Org. Geochem.* Vol. 26, No. 5/6, 1997. – pp. 321-339. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4)

Cao D., Li X. and Zhang S. Influence of tectonic stress on coalification: Stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism, *Science in China. Series D: Earth Sciences*, v. 50, no. 1, 2007. – pp. 43-54.

Di Primio R. and Horsfield B. From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction. *AAPG bulletin*, 90, 2006. – pp. 1031-1058. DOI: <https://doi.org/10.1306/02140605129>

Penteado H.L., Araujo L.M. Compositional Kinetics with a PVT Description Applied to the Prediction of Petroleum Quality in Brazilian Basins. *AAPG Search and Discover Article #90100*, 2009 AAPG International Conference and Exhibition. 15-18 November 2009, Rio de Janeiro, Brazil.

Pepper, A.S., Corvi P.J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas from kerogen. – *Mar. Petr. Geol.* Vol. 12, No. 3, 1995. – pp. 291-319. DOI: [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98381-E](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E)

Waples D.W. and Nowaczewski V.S. Source-rock kinetics. To be published in *Encyclopedia of Petroleum Geoscience* by Springer Verlag, 2015. <http://siriusdummy.files.wordpress.com/2013/11/perspective-on-sr-kinetics-ss.pdf>.

Waples D.W., Vera A. and Pacheco J. A new method for kinetic analysis of source rocks: development and application as a thermal and organic facies indicator in the Tithonian of the Gulf of Campeche, Mexico, *Abstracts, 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry*, Cartagena, 2002. – pp. 296-298.

Xiao Y. Modeling the Kinetics and Mechanisms of Petroleum and Natural Gas Generation: A First Principles Approach, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, v. 42, no. 1. – pp. 383-436. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.42.11>

Astakhov S.M.

LLC "Oil prospecting company "KONTIKI" (LLC "NPK "KONTIKI"), Novorossiysk, Russia, s@kontiki-exploration.com

CHEMICAL KINETICS OF ORGANIC MATTER TRANSFORMATION OF PETROLEUM SOURCE ROCKS

The difference in approaches for estimating generation potential of petroleum source rocks is strongly depending on the degree of organic matter transformation. The synchronically carried on physical processes of petroleum source rocks kinetics is substantiated for the purposes of petroleum system modelling. The first results of this study used for the creation of an integrated data base belonging to a library of chemical kinetics of petroleum source rocks of Russia and CIS countries are now published.

Keywords: petroleum source rocks, chemical kinetics, basin modelling, kerogen, chromatography, pyrolysis.

References

Astakhov S.M. *Georeaktor. Algoritmy neftegazobrazovaniya* [Georeactor. Algorithms of oil and gas]. Rostov-na-Donu: Kontiki, 2015, 256 p.

Astakhov S.M. *Utochnenie modeli sozrevaniya vitrinita v dislotsirovannykh oblastyakh* [Refinement of the model of vitrinite maturation in deployed areas]. *Geologiya nefti i gaza*, 2014, no. 3, p. 64-74.

Behar F., Vandenbroucke M. Representation chimique de la structure des kerogenes et des asphaltenes en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Petrole*, 41, 1986. – pp. 173-188.

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F. and Espitalie J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Org. Geochem.* Vol. 26, No. 5/6, 1997, p. 321-339. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4)

Bochkarev A.V., Bochkarev V.A. *Katagenez i prognoz neftegazonosnosti nedr* [Catagenesis and forecast of oil and gas potential of mineral resources]. Moscow: OAO «VNIOENG», 2006, 324 p.

Cao D., Li X. and Zhang S. Influence of tectonic stress on coalification: Stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism, *Science in China. Series D: Earth Sciences*, v. 50, no. 1, 2007, pp. 43-54.

Di Primio R. and Horsfield B. From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction. *AAPG bulletin*, 90, 2006, pp. 1031-1058. DOI: <https://doi.org/10.1306/02140605129>

Neruchev S.G., Bazhenova T.K., Smirnov S.V., Andreeva O.A., Klimova L.I. *Otsenka potentsial'nykh resursov uglevodorodov na osnove modelirovaniya protsessov ikh generatsii, migratsii i akkumulyatsii* [Assessment of potential hydrocarbon resources on the basis of the processes of their generation modeling, migration and accumulation]. St. Petersburg: Nedra, 2006, 364 p.

Penteado H.L., Araujo L.M. Compositional Kinetics with a PVT Description Applied to the Prediction of Petroleum Quality in Brazilian Basins. AAPG Search and Discover Article #90100, 2009 AAPG International Conference and Exhibition. 15-18 November 2009, Rio de Janeiro, Brazil.

Pepper, A.S., Corvi P.J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas from kerogen. – *Mar. Petr. Geol.* Vol. 12, No. 3, 1995, p. 291-319. DOI: [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98381-E](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E)

Tisso B., Vel'te D. *Obrazovanie i rasprostranenie nefti* [Generation and distribution of oil]. Moscow: Mir, 1981, 501 p.

Vassoevich N.B. *Teoriya osadochno-migratsionnogo proiskhozhdeniya nefti (istoricheskiy obzor i sovremennoe sostoyanie)* [Sedimentary-migration theory of oil origin (historical review and

current state)]. Izvestiya AN SSSR, seriya geol. 1967, no. 11, p. 135-156.

Waples D.W. and Nowaczewski V.S. Source-rock kinetics. To be published in Encyclopedia of Petroleum Geoscience by Springer Verlag, 2015, <http://siriusdummy.files.wordpress.com/2013/11/perspective-on-sr-kinetics-ss.pdf>

Waples D.W., Vera A. and Pacheco J.A New method for kinetic analysis of source rocks: development and application as a thermal and organic facies indicator in the Tithonian of the Gulf of Campeche, Mexico, Abstracts, 8th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Cartagena, 2002, p. 296-298.

Xiao Y., Modeling the Kinetics and Mechanisms of Petroleum and Natural Gas Generation: A First Principles Approach, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2001, v. 42, no. 1, p. 383-436. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.42.11>

© Астрахов С.М., 2016