

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТОМСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА»

На правах рукописи

КАШАПОВ РОМАН СЕРГЕЕВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИНЕТИКИ
ПРОЦЕССА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ**

1.6.11 – Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых
месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель

доктор геолого-минералогических наук

Гончаров Иван Васильевич

Новосибирск

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПИРОЛИЗ В ГЕОХИМИИ	12
1.1. Пиролиз Rock-Eval (цикл Bulk Rock)	13
1.2. Пиролиз HAWK	17
1.3. Методические вопросы	17
1.4. Другие температурные циклы пиролиза Rock-Eval	28
ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	29
2.1. Теоретические основы	31
2.2. Кинетические исследования Rock-Eval	34
2.3. Методические вопросы	44
2.4. Многокомпонентная кинетика	49
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА	53
3.1. Постановка эксперимента по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза	60
ГЛАВА 4. КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ	62
4.1. Роль баженовской свиты в формировании нефтегазоносности Западной Сибири и ее стратиграфия	62
4.2. Палеогеография времени накопления баженовского горизонта	69
4.3. Факторы, контролировавшие накопление органического вещества в баженовской свите	70
4.4. Тектоника	73
ГЛАВА 5. МАТЕРИАЛ, СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	77
ГЛАВА 6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ	84
6.1. Изменение кинетических параметров по разрезу баженовской свиты	84

6.2. Кинетические исследования органического вещества баженовской свиты различной термической зрелости (степени трансформации)	88
6.3. Сопоставление реализации генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты в ходе естественной термической эволюции с его реализацией по кинетическим моделям.....	93
6.4. Корректировка расхождений между кинетической моделью и природными данными.....	95
ГЛАВА 7. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОДХОДА К КИНЕТИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ	98
ГЛАВА 8. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕАЛИЗАЦИИ ГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ.....	107
ГЛАВА 9. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ХОДЕ ПИРОЛИЗА И ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ	117
9.1. Результаты экспериментов по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза.....	117
9.2. Результаты Rock-Eval пиролиза образцов пород до и после экспериментов	118
9.3. Хромато-масс-спектрометрические исследования экстрактов.....	120
9.4. Изотопный анализ углерода газа.....	124
9.5. Определение компонентного состава газа.....	126
9.6. Расчет газосодержания.....	129
9.7. Построение зависимости выхода газа состава C_1-C_5 от степени трансформации органического вещества	131
9.8. Расчет двухкомпонентной кинетической модели	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
ЛИТЕРАТУРА.....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ А. РЕЗУЛЬТАТЫ ROCK-EVAL ПИРОЛИЗА ОБРАЗЦОВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ В ЦИКЛЕ BULK ROCK.....	154

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНО- УГУТСКОЙ ПЛОЩАДИ.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ В. РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЗРЕЛОСТИ	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ГАЗОВ	160

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень ее разработанности

Осадочный нефтегазоносный бассейн подобен химическому реактору, в котором рассеянное органическое вещество (ОВ) генерирует углеводороды. Однако, в отличие от реактора, где исходный и конечный состав продуктов, продолжительность реакций, температура и давление контролируются техническими средствами, в осадочных бассейнах мы можем лишь с некоторым приближением реконструировать процесс генерации нефти и газа. Лучшим средством для этого являются компьютерные системы моделирования эволюции осадочных бассейнов [Галушкин, 2007].

В основе бассейнового моделирования лежит компьютерная симуляция региональных процессов седиментогенеза и литогенеза, структурообразования, генерации, миграции и аккумуляции углеводородов, поэтому его без преувеличения можно считать квинтэссенцией всей нефтегазовой геологии. Об изученности осадочного бассейна можно судить по количеству информации о каждом из вышеназванных процессов.

Применение метода пиролиза для исследования осадочных пород стало настоящим прорывом в оценке нефтегазоматеринских свойств их органического вещества. Впервые стало возможно говорить о количестве генерируемых породой углеводородов, ее термической зрелости, степени окисленности и ряде других характеристик. В дальнейшем оказалось, что недостаточно владеть только этой информацией, важно знать, как происходит во времени реализация генерационного потенциала в процессе естественной термической эволюции (погружения) осадочных пород, длящейся миллионы лет. Требовалось установить зависимость между временем, температурой и количеством генерируемых углеводородов.

В процессе лабораторного пиролиза реализация генерационного потенциала ОВ занимает 20 минут при температурах пиролиза 300–700 °С, в природном

осадочном бассейне на этот процесс уходят десятки и сотни миллионов лет при пластовых температурах 60–150 °С.

Кинетические пиролитические исследования – метод, позволяющий связать время и температуру, которые требуются для реализации генерационного потенциала органического вещества пород в ходе лабораторного пиролиза и естественной термической эволюции. Они являются неотъемлемой частью бассейнового моделирования, поэтому корректное восстановление кинетических параметров деструкции органического вещества является важной научно-практической задачей.

Баженовская свита – основная нефтематеринская порода Западной Сибири, с которой генетически связано более 80 % общей массы геологических ресурсов нефти [Конторович и др., 1999]. Ее геохимические исследования являются неотъемлемым этапом в прогнозе нефтегазоносности региона. К сожалению, кинетические исследования органического вещества баженовской свиты в литературе освещены весьма скупо [Астахов, 2015; Бурштейн и др., 1997; Гончаров и др., 2006; Конторович и др., 2021; Лопатин и др., 1998; Leushina et al., 2021]. Обычно они ограничиваются итогом в виде модели (гистограммы, схемы, спектра), характеризующей распределение генерационного потенциала органического вещества по энергиям активации. При этом отсутствует информация о какой-либо корреляции с реальными геологическими и геохимическими данными. Поэтому, несмотря на высокую изученность баженовской свиты [Гурари и др., 1980, 1988; Конторович и др., 1975, 1994, 1998, 2013; Панченко и др., 2016; Фомин и др., 2005; Шурыгин и др., 2000], кинетические модели пиролитической деструкции ее органического вещества являются наиболее уязвимым местом компьютерного (бассейнового) моделирования формирования залежей генетически связанных с ней флюидов.

Объектом исследований является баженовская свита южной части Внутренней области Западно-Сибирской геосинеклизы (Среднеобская региональная ступень).

Целью работы является выявление закономерностей изменения кинетических параметров органического вещества баженовской свиты с ростом термической зрелости и усовершенствование подхода к обработке результатов кинетических исследований.

Научная задача заключается в разработке алгоритма проведения кинетических исследований для материнской породы на различных стадиях катагенеза (естественной термической эволюции) и обобщения полученных результатов.

Этапы исследований:

1. Метрологическая оценка определения основных пиролитических параметров осадочных пород на приборе Rock-Eval 6 Turbo;
2. Оценка изменения кинетических параметров органического вещества по разрезу баженовской свиты;
3. Оценка изменения кинетических параметров органического вещества баженовской свиты с ростом катагенеза (степени трансформации);
4. Усовершенствование подхода к кинетическим исследованиям;
5. Сопоставление реализации генерационного потенциала по различным кинетическим моделям;
6. Моделирование генерации углеводородов в ходе лабораторного пиролиза и получение двухкомпонентной кинетической схемы.

Фактический материал и методы исследования. На основе обобщения результатов пиролиза 5248 образцов пород и 515 кинетических исследований органического вещества баженовской свиты выбран 81 образец из 39 скважин юга Западной Сибири. Все они исследованы пиролитическим методом на приборе Rock-Eval 6 Turbo.

Для 78 образцов из 36 скважин выполнены кинетические исследования, их обработка велась с использованием программного продукта Optkin фирмы Veisip-Franlab.

Из скважин Арчинской, Комсомольской и Южно-Сургутской площадей, находящихся на значительном удалении друг от друга (более 200 км), отобрано по

одному незрелому образцу баженовской свиты (ПК₃-МК₁¹, $T_{\max} = 423\text{--}427\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R^{\circ}_{\text{vt}} = 0,50\%$). С каждым из них на экспериментальной установке проведены эксперименты по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза, которые исследованы методами хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и изотопной масс-спектрометрии.

Степень достоверности. Достоверность научных результатов основана на изучении представительной коллекции фактического материала и использовании общепризнанного комплекса методов лабораторных исследований с применением гостированных, метрологически аттестованных или стандартизованных методик, поверенных средств измерений, использованием межлабораторных и внутрилабораторных стандартов.

Защищаемые научные результаты:

1. Часть разреза баженовской свиты со стабильными значениями пиролитических параметров ($T_{\max}$, HI, OI) можно рассматривать в качестве материнской породы, реализация генерационного потенциала которой описывается одной кинетической моделью.

Водородный (HI) и кислородный (OI) индексы соответственно являются аналогами атомных соотношений H/C и O/C в керогене, а параметр $T_{\max}$ является мерой термической стабильности органического вещества породы [Espitalie et al., 1985]. Постоянство этих трех величин подразумевает стабильность состава органического вещества баженовской свиты.

2. Доказана неизохимичность преобразования органического вещества материнской породы в ходе лабораторного пиролиза природному катагенезу.

Кинетические модели, как и Rock-Eval пиролиз, выполненные для незрелого образца материнской породы не учитывают процессы поликонденсации органического вещества, которые идут на протяжении всей эволюции и ведут к увеличению его термической устойчивости.

3. Впервые предложен математический алгоритм обработки результатов пиролиза материнской породы на различных стадиях катагенеза для расчета

кинетических параметров с переменным значением предэкспоненциального множителя (частотного фактора).

Научная новизна работы. Впервые на представительной выборке баженовской свиты различной термической зрелости (ПК₃-МК₂, $T_{\max} = 414\text{--}458\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R^{\circ}_{\text{vt}} = 0,40\text{--}1,15\text{ \%}$) проведены кинетические исследования и обобщены их результаты. Предложен подход к обработке результатов пиролитических исследований, который учитывает изменение кинетических параметров органического вещества с ростом катагенеза (степени трансформации).

Выполнено моделирование генерации углеводородов в ходе лабораторного пиролиза баженовской свиты в открытой системе (продукты пиролиза удаляются из зоны реакции). Отражены зависимости изменения молекулярных параметров катагенеза (MPI-1, Ki, 4МДБТ/1МДБТ), изотопного состава органического углерода газообразных продуктов пиролиза (C₁–C₄), относительного содержания углеводородных и неуглеводородных компонентов (CO, CO₂, H₂S, N₂) в газообразных продуктах пиролиза от степени трансформации органического вещества породы. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными о природных газах, ассоциированных с нефтями различного типа (баженовский, тогурский, палеозойский) [Гончаров и др., 2012].

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в результате выполненных исследований данные существенно дополняют знания о кинетических характеристиках органического вещества баженовской свиты. Они были использованы при выполнении реконструкции истории генерации, миграции и аккумуляции нефти в баженовской свите при бассейновом моделировании [Дифференцированная оценка перспектив..., 2016].

Композиционная кинетическая модель использовалась специалистами АО «ТомскНИПИнефть» для выполнения бассейнового моделирования в районе Александровского свода.

Моделирование генерации углеводородов в ходе лабораторного пиролиза образцов баженовской свиты выполнялось по заказу АО «Томскнефть» ВНК и

использовалось для выявления участков с наиболее высокой перспективой продуктивности баженовской свиты.

Предложенный в работе подход к обработке результатов пиролитических исследований органического вещества материнских пород будет полезен профильным специалистам, занимающимся бассейновым моделированием.

Апробация работы и публикация результатов. Основные научные результаты диссертации изложены в 12 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах категории К1, рекомендованных ВАК («Нефтегазовая геология. Теория и практика», «Геология нефти и газа», «Нефтяное хозяйство», «Геохимия»).

Результаты работы обсуждались на различных конференциях российского и международного уровня: Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2014, 2015), 21th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Nancy, France, 2016), Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2018), 29th International Meeting on Organic Geochemistry (Gothenburg, Sweden, 2019), 30th International Meeting on Organic Geochemistry (Montpellier, France, 2021), Успехи органической геохимии (Новосибирск, 2022).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 9 глав и заключения. Объем диссертации составляет 161 страницу машинописного текста, включая 63 рисунка, 23 таблицы и 4 приложения. Список литературы содержит 122 наименования, включая 46 иностранных работ.

Личный вклад автора. В основу работы легли материалы пиролитических исследований баженовской свиты, выполненные автором в лаборатории геохимии и пластовых нефтей АО «ТомскНИПИнефть» в 2007–2019 годах. Эти данные позволили сформировать представительную выборку из образцов для кинетических исследований. В 2016 г. в ПО Microsoft Office (Excel) автором создана программа для расчета кинетических параметров, а в 2018 г. собрана установка для моделирования генерации углеводородов в ходе лабораторного пиролиза и проведены эксперименты.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю – доктору геолого-минералогических наук, профессору Гончарову Ивану Васильевичу за внимание, критику и всестороннюю поддержку, оказанную на всех этапах становления этой работы.

Автор также благодарен всему коллективу лаборатории геохимии и пластовых нефтей АО «ТомскНИПИнефть» за помощь, оказанную на разных этапах проведения исследований.

Глава 1. ПИРОЛИЗ В ГЕОХИМИИ

В наиболее широком смысле под пиролизом понимают разложение любых органических соединений на их составляющие: менее тяжелые молекулы или химические элементы под действием повышенной температуры. В данной работе пиролиз рассматривается как процесс разложения природного геополимера (керогена) при повышении температуры в атмосфере азота.

В центре внимания геохимиков-нефтяников находится несколько важных проблем:

- идентификация материнских пород;
- определение их генерационного потенциала и уровня катагенетического преобразования (степени зрелости);
- установление путей и геологического времени основного периода миграции углеводородов в осадочном бассейне;
- геохимический прогноз продуктивности природных резервуаров.

Со времени выхода в свет в 1977 г. работы Дж. Эспиталье и его коллег из Французского института нефти «Быстрый метод оценки нефтяного потенциала и степени эволюции материнских пород» идея о необходимости широкого использования метода пиролиза проникла в основные научные центры. Создание серийной аппаратуры типа «Rock-Eval» предоставило ученым отличную возможность экспрессно получить достаточно широкий спектр геохимической информации о содержании и типе органического вещества осадочных пород.

В настоящий момент пиролитические исследования совместно с хромато-масс-спектрометрическими, изотопными, физическими, физико-химическими, петрографическими помогают решать обозначенные выше проблемы и являются одним из основных методов исследования органического вещества осадочных пород.

Особо стоит отметить пионерные исследования в разработке метода пиролиза керогена французских ученых Дж. Эспиталье, Ф. Марке, Дж. Барсони, Дж. Лапорта, М. Маце, Г. Деру, Дж. Рукаше, Ж. Трише. Советские исследователи

Н.В. Лопатин, Т.П. Емец, В.Н. Литвинова, А.Н. Прохоров, В.Н. Меленевский, М.Л. Сазонов и Л.И. Жильцова создали пиролизаторы различной конструкции, основное отличие которых от системы Rock-Eval заключается в разделении углеводородов ряда C_1 – C_7 на индивидуальные компоненты с последующим определением их содержания [Лопатин, 1987].

1.1. Пиролиз Rock-Eval (цикл Bulk Rock)

Метод Rock-Eval (от англ. rock – порода, evaluation – оценка) основан на термическом моделировании эволюции органического вещества материнской породы. Ее навеска массой от 5 до 200 мг нагревается при программируемом профиле температур в атмосфере инертного газа – азота или гелия. С ростом температуры в печи пиролиза сначала происходит термическая десорбция легких жидких и газообразных углеводородов, находящихся в поровом пространстве породы. Они формируют пик S_1 . При дальнейшем увеличении температуры происходит испарение более тяжелых углеводородов, крекинг асфальто-смолистых веществ и керогена, сопровождающийся выделением жидких и газообразных продуктов деструкции (пик S_2). Высвобождающиеся углеводороды с потоком инертного газа направляются в пламенно-ионизационный детектор (ПИД), который фиксирует их количество. Термопара, размещенная в печи пиролиза, фиксирует температуру максимума пика S_2 – $TrpS_2$ (T_{max}) (Рисунок 1.1). Инфракрасная (ИК) ячейка фиксирует количество CO и CO₂, выделяющихся в процессе пиролиза из-за разложения кислородсодержащих функциональных групп и карбонатов (Рисунок 1.2). Таким образом, данный метод предоставляет информацию о количестве свободных углеводородов, содержащихся в поровом пространстве, и об остаточном генерационном потенциале органического вещества породы.

По мере совершенствования пиролизатора Rock-Eval и выпуска его новых версий улучшался и сам метод пиролиза – менялись начальная и конечные температуры, скорость нагрева, газ-носитель и др. В настоящее время серийно

выпускается Rock-Eval шестой серии, который дополнительно оснащен еще одной ИК ячейкой для стадии окисления, которая позволяет определить полное содержание в породе органического (*TOC*) и минерального углерода (*MinC*). Данный прибор способен проводить исследования в различных температурных программах (циклах). Каждый цикл рекомендуется использовать для достижения оптимального результата в зависимости от преследуемых целей и исходных образцов.

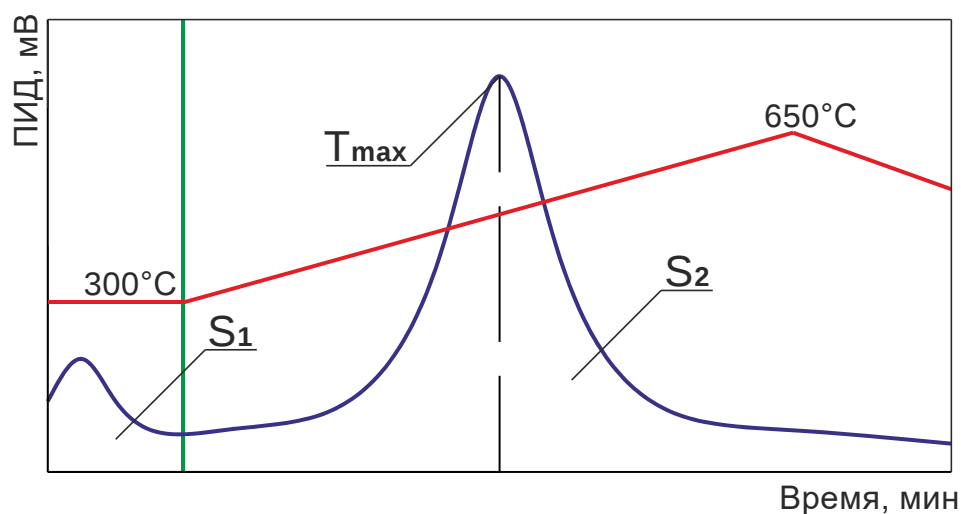


Рисунок 1.1 – График пироллиза в цикле «Bulk Rock»

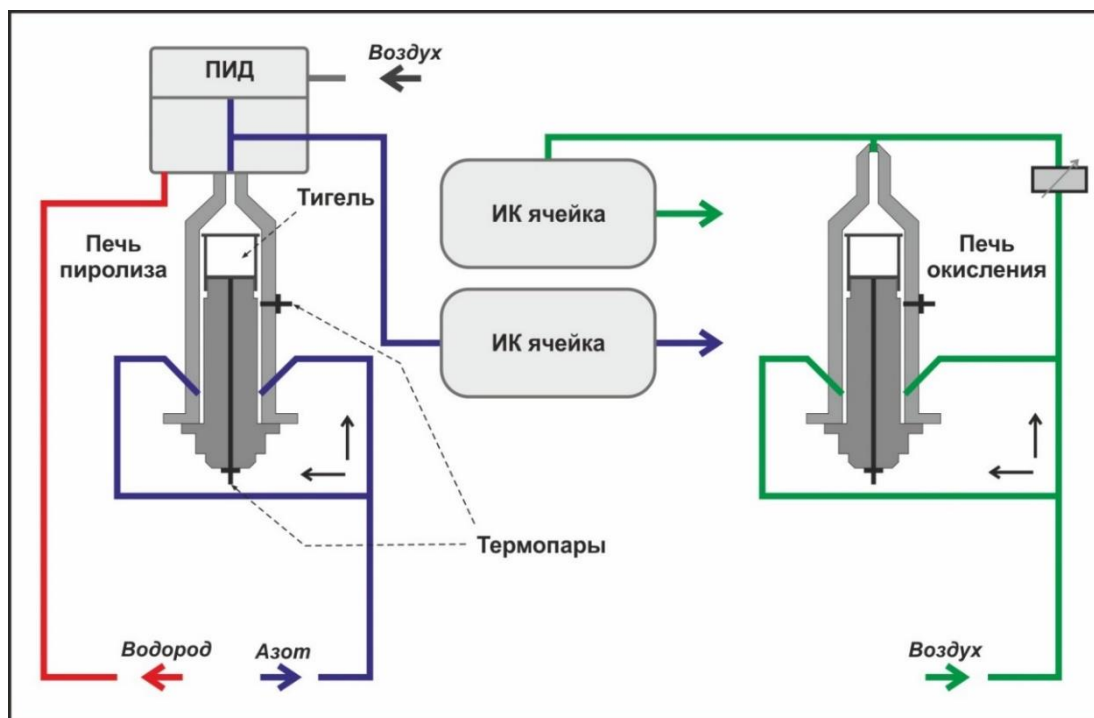


Рисунок 1.2 – Схема прибора «Rock-Eval 6 Turbo»

Таблица 1.1 – Температурная программа для цикла «Bulk Rock»

Стадия	Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Выдержка при начальной температуре, мин	Выдержка при конечной температуре, мин
Пиролиз	300	650	25	3	0
Окисление	300	850	20	1	5

Для исследования материнских свойств и катагенетической зрелости органического вещества осадочных пород рекомендуется использовать цикл «Bulk Rock». Температурная программа этого цикла отражена в Таблице 1.1, а перечень определяемых и расчетных параметров представлен в Таблицах 1.2 и 1.3. Условия интегрирования площадей, получаемых в ходе фиксации углеводородов пламенно-ионизационным детектором в процессе пиролиза и фиксации CO, CO₂ инфракрасными ячейками в процессе пиролиза/окисления, представлены на Рисунке 1.3.

Таблица 1.2 – Определяемые параметры цикла «BulkRock»

Параметр	Детектор / печь	Ед. измерения	Примечание
S ₁	ПИД / пиролиз	мг УВ/г	Свободные УВ, термодесорбирующиеся при 300 °С
S ₂	ПИД / пиролиз	мг УВ/г	Генерационный потенциал породы
TrpS ₂	Термопара / пиролиз	°С	Температура максимума пика S ₂
S ₃	ИК / пиролиз	мг CO ₂ /г	CO ₂ из органического источника
S ₃ '	ИК / пиролиз	мг CO ₂ /г	CO ₂ из минерального источника
S ₃ CO	ИК / пиролиз	мг CO/г	CO из органического источника
S ₃ 'CO	ИК / пиролиз	мг CO/г	CO из органического и минерального источников
S ₄ CO ₂	ИК / окисление	мг CO ₂ /г	CO ₂ из органического источника
S ₄ CO	ИК / окисление	мг CO/г	CO из органического источника
S ₅	ИК / окисление	мг CO ₂ /г	CO ₂ из минерального источника

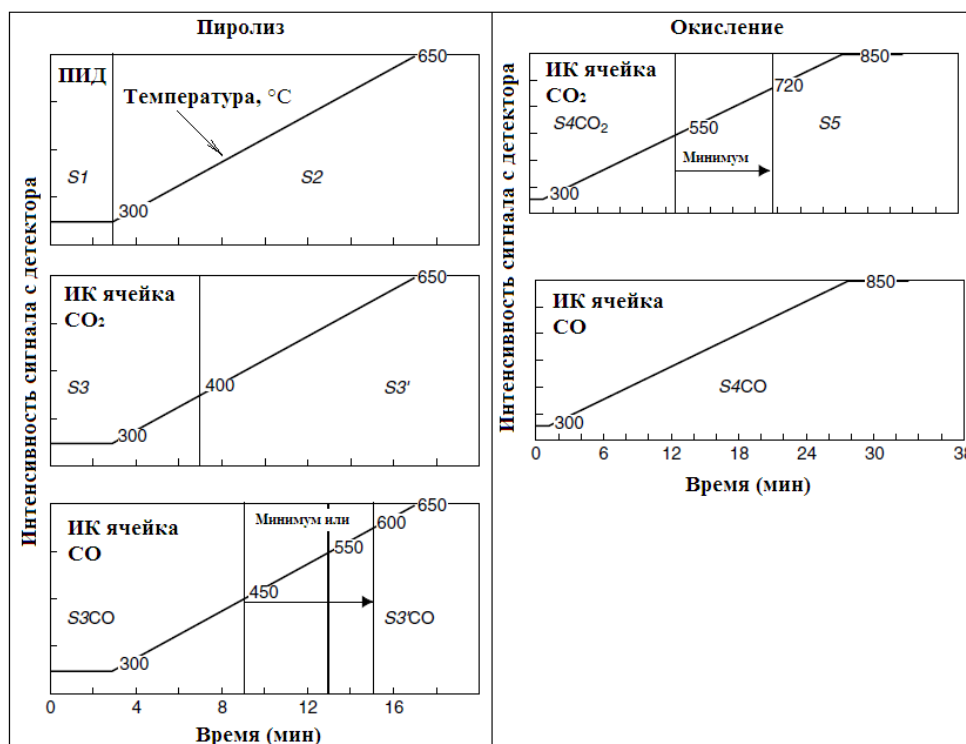


Рисунок 1.3 – Условия интегрирования площадей для цикла «Bulk Rock» [Behar et al, 2001]

Таблица 1.3 – Расчетные параметры цикла «BulkRock»

Параметр	Ед. измерения	Формула	Примечание
$T_{\max}$	°C	$T_{pk}S_2 - \Delta T_{\max}^*$	$T_{\max}$
PI		$S_1/(S_1+S_2)$	Коэффициент продуктивности
PC	% вес.	$\{[(S_1+S_2) \times 0,83] + [S_3 \times 12/44] + [(S_3CO + S_3'CO/2) \times 12/28]\} \times 0,1$	Пиролизируемый органический углерод
RC	% вес.	$[S_4CO \times 12/28 + S_4CO_2 \times 12/44] \times 0,1$	Остаточный органический углерод
TOC	% вес.	$PC + RC$	Общий органический углерод
HI	мг УВ/ г $C_{\text{орг}}$	$S_2 \times 100/TOC$	Водородный индекс
OI	мг CO_2 / г $C_{\text{орг}}$	$S_3 \times 100/TOC$	Кислородный индекс
OI CO	мг CO/ г $C_{\text{орг}}$	$S_3CO \times 100/TOC$	CO кислородного индекса
MinC	% вес.	$\{[S_3' \times 12/44] + [(S_3'CO/2) \times 12/28] + [S_5 \times 12/44]\} \times 0,1$	Минеральный углерод

Примечание: * $\Delta T_{\max}$ определяется при калибровке прибора по стандартному образцу.

1.2. Пиролиз HAWK

Пиролизатор HAWK, разработанный американской компанией Wildcat Technologies, в настоящий момент является основным конкурентом Rock-Eval. Несмотря на значительные конструкционные отличия, например, использование одной печи для проведения циклов пиролиза и окисления, он позволяет определять пиролитические параметры аналогичные классическому методу Rock-Eval.

В сети Интернет размещены сравнительные характеристики этих двух приборов. К сожалению, в погоне за потребителем фирмы поставщики порой занижают качество и характеристики товара конкурента. На взгляд автора работы приборы являются техническими аналогами, у каждого из которых есть свои преимущества и недостатки. Как будет показано далее, метрологические характеристики этих двух приборов очень близки.

1.3. Методические вопросы

Как и любые экспериментальные данные, результаты, полученные методом пиролиза, имеют определенную погрешность. Ее необходимо учитывать при выполнении анализов и интерпретации результатов. Особенно нужно быть внимательным при использовании данных, полученных на приборах разных фирм или модификаций одного и того же прибора. Так, на приборах Rock-Eval 2 и Rock-Eval 6 различное расположение термопары влияет на точность определения температуры тигля [Lafarque et al., 1998; Behar et al., 2001]. Также Rock-Eval 2 существенно занижает значения массовой концентрации органического углерода для высокообогащенных пород, углей и горючих сланцев. С осторожностью следует пользоваться результатами разных лабораторий, полученными на одной модификации прибора. И даже если весь материал получен в одной лаборатории на одном приборе, нужно быть уверенным в его качестве, постоянно контролировать метрологические характеристики прибора. Только в этом случае материалами, полученными в течение длительного времени, можно пользоваться

при их обобщении. К сожалению, в инструкции по эксплуатации прибора этот вопрос освещен весьма скупо, поэтому нередки случаи ошибочных выводов при интерпретации результатов. В связи с этим методической стороне пиролиза должно уделяться особое внимание, так как единство измерений является одним из важнейших условий эффективности использования полученных экспериментальных данных [Гончаров, Кашапов и др., 2015].

1.3.1. Метрологическая оценка определения основных пиролитических параметров осадочных пород на приборе Rock-Eval 6 Turbo

В настоящее время нормативными документами, регламентирующими оценку показателей качества методик количественного химического анализа, являются РМГ 61-2010 и ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002. Согласно этим документам оцениваемыми показателями качества любого метода количественного химического анализа являются показатели прецизионности (повторяемость, воспроизводимость или внутрилабораторная прецизионность), правильности и точности. Прецизионность – степень близости друг к другу результатов измерений, полученных в условиях вариации всех факторов, формирующих разброс результатов (различное время, лаборатории, операторы и т.д.). Под повторяемостью понимают степень близости друг к другу результатов измерений, полученных одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний (образцах пород), в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени. Внутрилабораторная прецизионность – прецизионность, полученная в одной лаборатории. Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению. Если разность между средним значением и опорным достаточно мала, то оценку смещения принимают равной нулю, в противном случае, может понадобиться введение поправки на результаты анализа. Точность – степень близости результата измерений к принятому

опорному значению. Именно эта характеристика указывается при оформлении результатов измерений. Опорное значение – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения (например, аттестованное значение стандартного образца) [Гончаров, Кашапов и др., 2015].

Под определяемыми пиролитическими параметрами осадочных пород подразумеваются:

- S_1 – количество свободных углеводородов в поровом пространстве породы, термодесорбирующихся при температуре 300 °C (мг УВ/г породы);
- S_2 – остаточный генерационный потенциал осадочной породы, то есть та ее часть, которая еще не успела превратиться в нефть и газ в ходе ее естественной эволюции (мг УВ/г породы);
- $T_{\max}$ – температура максимума пика S_2 (°C);
- TOC (Total Organic Carbon) – массовая концентрация органического углерода в породе (% масс.).

В ходе эксперимента по определению внутрилабораторных погрешностей Rock-Eval пиролиза из скважин, расположенных на территории Западной Сибири, было отобрано 13 образцов керна из юрско-мелового разреза. Все они представляли собой куски аргиллитов или алевролитов массой от 20 до 50 г. В результате дробления и просеивания через сито для каждой породы была получена гранулометрическая фракция с размерами частиц 0,25 мм и менее [Гончаров, Кашапов и др., 2015].

Исследования выполнялись на пиролизаторе Rock-Eval 6 Turbo в цикле Bulk Rock, температурный режим которого представлен в таблице 1.1. В соответствии с рекомендациями [ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002, РМГ 61-2010] в течение четырех месяцев для каждого образца было выполнено 15 серий по 2 параллельных измерения, т.е. по одной серии в неделю. Совместно с подготовленными образцами анализировался и стандартный образец французского института нефти IFP160000. Параллельные пробы анализировались последовательно в одинаковых условиях. Также раз в две недели проводилась юстировка пламенно-ионизационного детектора, термопары и инфракрасных ячеек. В работе

принимали участие два оператора. Таким образом, для каждого образца было получено 15 результатов измерений пиролитических параметров [Гончаров, Кашапов и др., 2015].

Таблица 1.4 – Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности при доверительной вероятности $P = 0,95$ [Гончаров, Кашапов и др., 2015]

Определяемый параметр	Диапазон измерений	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гл отн}}$	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{Рл отн}}$	Показатель точности, $\delta_{\text{л}}$
S_1	(0,5–10,0) мг УВ/г породы	10 %	13 %	25 %
S_2	(1,0–200,0) мг УВ/г породы	6 %	9 %	18 %
ТОС	(1,0–30,0) % масс.	4 %	5 %	10 %
Определяемый параметр	Диапазон измерений	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гл}}$	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{Рл}}$	Показатель точности, $\Delta_{\text{л}}$
T_{max}	(410–460) °С при $S_2 \geq 1,0$ мг УВ/г породы	2 °С	2 °С	4 °С

Обработка полученных экспериментальных данных [Гончаров, Кашапов и др., 2015] позволила рассчитать значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности (Таблица 1.4).

Итогом работы по определению внутрилабораторных погрешностей стало получение свидетельства об аттестации методики измерений № 08-47/363.01.00143-2013.2016 «Методика (метод) измерений пиролитических параметров проб осадочных пород методом пиролиза с применением пиролизатора Rock-Eval 6 Turbo (цикл Bulk Rock)».

1.3.2. Метрологическая оценка определения основных пиролитических параметров осадочных пород на приборе HAWK

Аналогичная работа по метрологической оценке основных пиролитических параметров осадочных пород на приборе HAWK (Таблица 1.5) была выполнена коллективом авторов из АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана» [Вторушина и др., 2018].

Таблица 1.5 – Метрологические характеристики определения пиролитических параметров на приборе HAWK [Вторушина и др., 2018]

Пиролитический параметр	Диапазон определяемых значений	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гл}}$ отн	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности, $\sigma_{\text{РЛ}}$ отн	Показатель точности, $\delta_{\text{л}}$
S_1 , мг УВ/г породы	0,01–0,49	16 %	20 %	39 %
	0,50–20,00	8 %	11 %	22 %
S_2 , мг УВ/г породы	0,04–0,59	10 %	12 %	24 %
	0,60–300,00	5 %	6 %	12 %
ТОС, % масс.	0,30–0,99	5 %	7 %	14 %
	1,00–70,00	3 %	5 %	10 %
T_{max} , °C	410–460	1	2	4

1.3.3. Факторы, которые оказывают влияние на результаты пиролитического эксперимента

Пиролиз на приборе Rock-Eval является полностью автоматизированным экспериментом. Начальная и конечная температуры циклов пиролиза и окисления, скорости нагрева, расходы газов, подача и выгрузка тиглей с породой, интегрирование полученных кривых и расчет пиролитических параметров осуществляется программным обеспечением, которое идет в комплекте поставки прибора. Несмотря на это, остается ряд факторов, которые могут оказать сильное влияние на значения пиролитических параметров. Их стоит рассмотреть более подробно.

Газ-носитель

Обычно для проведения пиролитических исследований в качестве газа-носителя используют азот или гелий. Влияние газа-носителя на результаты пиролиза в зависимости от массы анализируемого образца породы обсуждается в статье [Behar et al., 2001], опубликованной в 2001 году (Рисунок 1.4). Как отмечают авторы этой статьи, при использовании азота в качестве газа-носителя получаются более надежные и воспроизводимые результаты, а пиролитическая система менее восприимчива к утечкам газа.

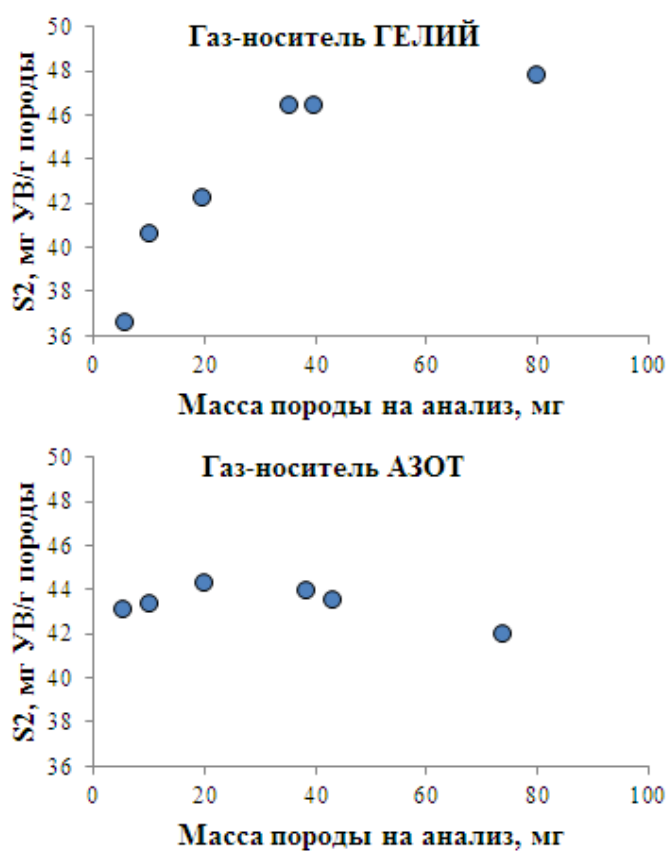


Рисунок 1.4 – Влияние газа-носителя на результат определения параметра S₂ [Behar et al., 2001]

Загрязнение породы углеводородами

Значения пиролитических параметров образцов керна и шлама, загрязненных сторонними углеводородами, могут быть существенно искажены. При этом не обязательно загрязнение происходит углеводородными компонентами бурового раствора на стадии бурения. Нередки случаи, когда причиной загрязнения становятся неправильные условия хранения или работа с

керном (шламом). Например, использование дизельного топлива для охлаждения алмазной коронки при выбуривании цилиндров для петрофизических исследований до того, как был проведен отбор образцов пород на геохимические исследования. Как правило, загрязнение пород сторонними углеводородами ведет к увеличению значений параметров S_1 , S_2 , HI , TOC , и снижению параметра T_{max} , но бывают случаи, когда этот параметр также увеличивается [Peters, 1986]. Загрязнение образцов пород мигрировавшей нефтью ведет к аналогичному изменению пиролитических параметров. Проведение экстракции органическим растворителем (например, хлороформом) в большинстве случаев помогает устранить влияние сторонних углеводородов, однако важно понимать, что в процессе экстракции удаляются и сингенетичные углеводороды (Рисунок 1.5).

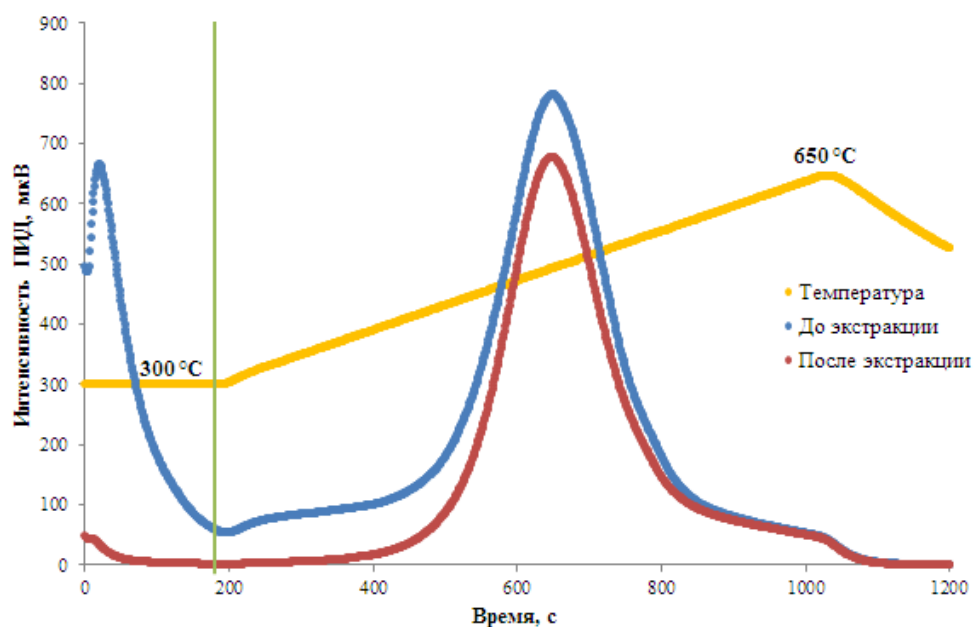


Рисунок 1.5 – Пирограммы образца баженовской свиты скважины № 1 Западно-Салымской площади до и после экстракции

Генерируемые органическим веществом в процессе термической эволюции углеводороды насыщают поровое пространство материнской породы, что на высоких стадиях катагенеза может исказить значения пиролитических параметров. Обычно это ведет к снижению параметра T_{max} . Вопрос о корректности определения значений параметров S_2 , HI и TOC является дискуссионным. С одной стороны, их можно считать завышенными, потому что

существенная часть пика S_2 представлена не керогеном, а асфальтосмолистыми компонентами. С другой стороны, эти компоненты в процессе дальнейшей термической эволюции будут подвергаться крекингу, что позволяет их отождествлять с керогеном. Чтобы избежать двойной интерпретации для таких образцов пиролитические исследования выполняют дважды – до и после экстракции, последующее сравнение значений пиролитических параметров позволяет оценить вклад асфальтосмолистых компонентов [Delvaux et al., 1990].

Минеральная матрица породы

Экспериментальное воспроизведение пиролиза органического вещества с использованием искусственных или природных ассоциаций осадочных минералов показало, что они могут существенно повлиять или не сказаться на выходе углеводородов. К примеру, монтмориллонит и каолинит являются активными катализаторами процесса дегидрогенизации, в результате чего при пиролизе алкановых углеводородов могут образоваться ареновые структуры и т.д. Другим проявлением воздействия минеральной матрицы породы на ход пиролиза органического вещества является сорбция углеводородов на активной поверхности зерен и агрегатов, что приводит к уменьшению выхода углеводородов пика S_2 . Дж. Эспиталье, М. Маде и Б. Тиссо [Espitalie et al., 1980] подтвердили, что наиболее ярко это свойство проявляется у иллита, в меньшей мере – у бентонита и незначительной – у кальцита.

В подобных пиролитических экспериментах необходимо учитывать, что выход высокомолекулярных углеводородов заметно выше при пиролизе изолированных керогенов, чем у их смесей с глинистыми минералами. Механизм этого явления объясняется тем, что углеводороды ряда C_{15+} образующиеся при крекинге, частично удерживаются на активной поверхности минералов в течение времени, достаточного для их повторного термкрекинга [Espitalie et al., 1985, 1986]. В результате в продуктах пиролиза увеличивается доля легких углеводородов, нарушается соотношение алифатических и ареновых компонентов [Tarafa et al., 1983].

Некоторые типы карбонатов, входящих в состав породы, также могут значительно исказить значения пиролитических параметров. Углекислый газ (CO_2), выделяющийся при разложении карбонатов, может вносить существенный вклад в площадь пика S_3 (см. рисунок 1.3), который обычно формируется за счет разложения карбоксильных групп ($-\text{COOH}$). В результате происходит завышение параметров S_3 , кислородного индекса (OI) и содержания органического углерода (TOC), содержание минерального углерода ($MinC$) занижается. Наибольшее влияние на значение пиролитических параметров оказывают карбонаты с температурой разложения до 400°C , особенно церуссит (Рисунок 1.6).

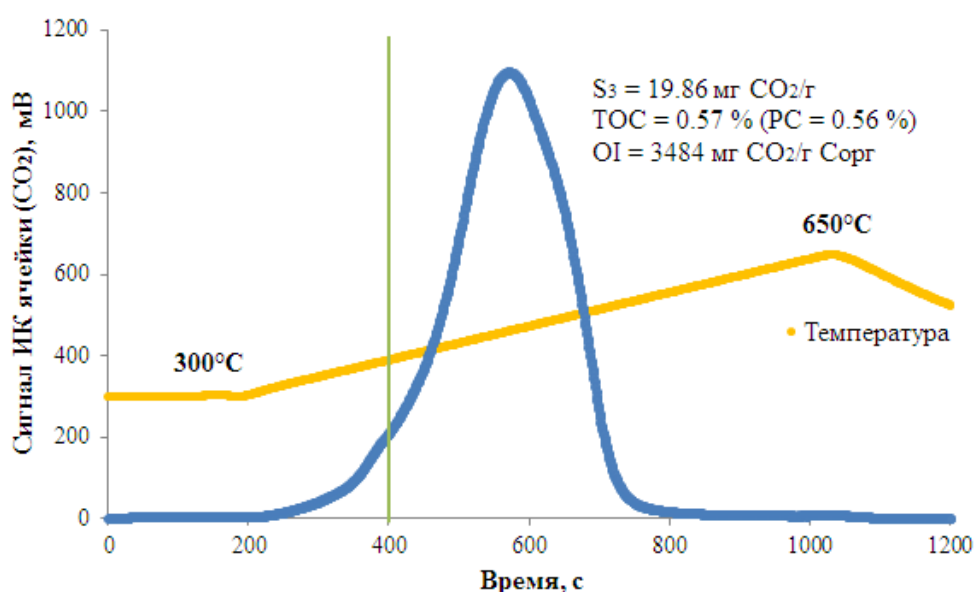


Рисунок 1.6 – График выхода CO_2 в процессе пиролиза церуссита

Высокое содержание минерального углерода ($> 9,0 \%$) совместно с низким содержанием органического ($< 2,0 \%$) может вести к неверному определению их количества. Связано это с тем, что органический углерод «запечатанный» в карбонатной матрице в процессе анализа Rock-Eval окисляется одновременно с разложением карбонатов. Выделяющийся CO_2 фиксируется как минеральный и на основе его количества определяется содержанием минерального углерода. Оно, очевидно, завышено, а органического углерода – занижено. Избежать данной проблемы позволяет пиролиз декарбонатизированных образцов пород.

Низкое содержание органического вещества в породе

Низкое содержание органического вещества в породе ($S_1 < 0,5$ мг УВ/г породы, $S_2 < 1,0$ мг УВ/г породы, $TOC < 1,0$ % масс.) ведет к существенному росту погрешности определения пиролитических параметров (более 50 %). В некоторых случаях параметр T_{peak} (T_{max}) может вовсе не определяться.

Существенно снизить погрешности измерения помогает увеличение массы анализируемой породы. Её нужно подбирать так, чтобы интенсивность сигналов S_1 , S_2 и ИК ячейки окисления по СО и СО₂ была больше 1 мВ. Это ведет к существенному увеличению точности измерений и приближает значения погрешностей измерения к значениям, приведенным в таблице 1.4 [Гончаров, Кашапов и др., 2015].

Размер зерна породы

Очевидно, что при дроблении происходит потеря части легких углеводородов, заключенных в поровом пространстве породы (пик S_1). Анализ цельного куска породы также может вести к искажению пиролитических параметров, если образующиеся в ходе пиролиза соединения не могут быстро покинуть поровое пространство. Из-за этого углеводороды с температурой кипения ниже 300 °С, которые должны формировать пик S_1 , попадают в пламенно-ионизационный детектор при более высоких температурах и формируют пик S_2 ; СО и СО₂, образующиеся в процессе разложения карбонильных и карбоксильных групп, учитываются не как органический углерод (TOC), а как минеральный ($MinC$). Наиболее чувствительным к размеру зерна породы является параметр T_{peak} (T_{max}).

В зависимости от целей исследования и типа анализируемой породы размер фракции может варьироваться. Обычно для пиролитических исследований используется фракция с размером зерна 0,25 мм и менее. При исследовании нефтенасыщенных песчаников (пород-коллекторов) допустим анализ небольшого цельного куска породы массой 100–200 мг.

1.3.4. Сопоставление результатов пиролиза по методу Rock-Eval с классическими методами анализа

В 2001 году французскими и бразильскими геохимиками была опубликована статья «Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments», в которой авторы подробно рассказывают о методе пиролиза и проводят сопоставление его результатов с другими методами анализа [Behar et al., 2001].

Содержание органического углерода в статье сравнивается с результатами элементного анализа и прибора LECO для осадочных пород. Содержание минерального углерода сопоставляется с расчетом на основе массового баланса между общим содержанием углерода в породе и содержанием органического углерода в керогене. Авторы отмечают хорошую корреляцию между результатами исследований (Рисунок 1.7).

На представительной выборке образцов керогена авторы показывают, что 83 % от общей массы углеводородов пика S_2 приходится на органический углерод независимо от типа органического вещества. Этот коэффициент используется в формуле для расчета содержания пиролизуемого углерода (см. таблицу 1.3).

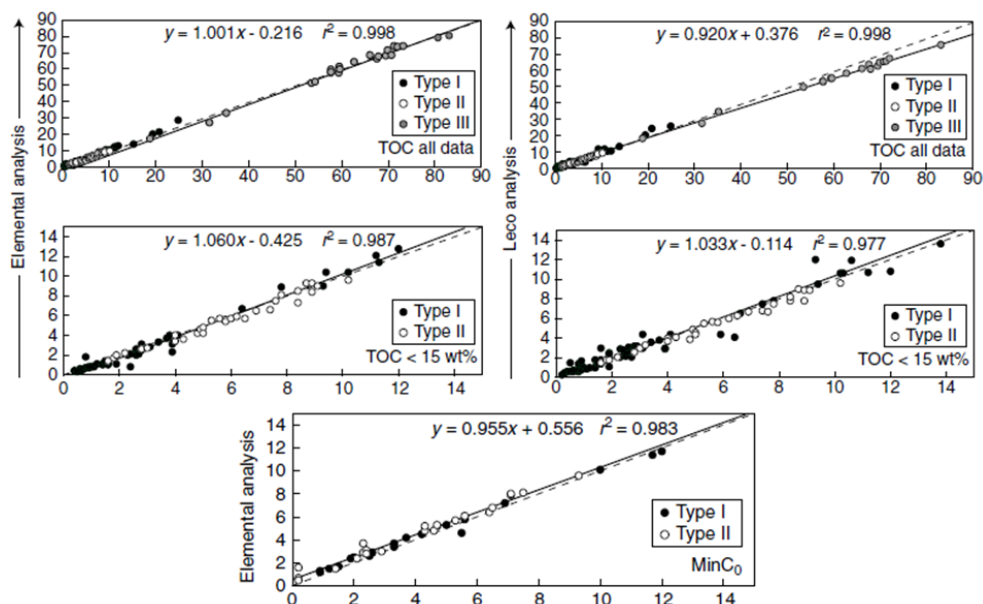


Рисунок 1.7 – Сравнение результатов определения содержания органического и минерального углерода методом Rock-Eval с другими методами анализа [Behar et al., 2001]

1.4. Другие температурные циклы пиролиза Rock-Eval

Pure Organic Matter (POM)

Цикл предназначен для анализа образцов пород, не содержащих карбонаты (декарбонатизированных). Специфика цикла заключается в более высоких температурах пиролиза (до 800 °C), и в том, что весь выделяющийся в виде CO и CO₂ углерод рассматривается как органический. Наиболее часто этот цикл используется для анализа керогенов и декарбонатизированных углей.

Reservoir

Цикл предназначен для анализа образцов пород-коллекторов. Специфика цикла заключается в низкой начальной температуре пиролиза (180 °C) благодаря чему происходит деление пика S_1 на два – S_{1r} (свободные легкие углеводороды состава C₁–C₁₅) и S_{2a} (свободные тяжелые углеводороды состава C₁₅–C₄₀).

Optkin

Цикл предназначен для анализа образцов пород при различных скоростях нагрева. Полученные пиролитические кривые и значения пиролитических параметров в дальнейшем могут быть использованы для расчета кинетических параметров.

Multi-Heating Rates

Цикл предназначен для составления пользовательской программы изменения температуры в процессе анализа. Он позволяет задать начальную и конечную температуру анализа, скорость нагрева, изотермические интервалы, их длительность.

Глава 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений. Предметом химической кинетики является изучение всех факторов, влияющих на скорость как суммарного процесса, так и всех промежуточных стадий.

Целью кинетического моделирования является математическое описание процесса пиролитической деструкции органического вещества в углеводороды, в основе которого лежит уравнение Аррениуса. В существующие программные комплексы (Temis, PetroMod и др.) закладываются основные кинетические параметры в виде предэкспоненциального множителя (частотного фактора) и относительного массового распределения генерационного потенциала по энергиям активации [Кашапов и др., 2019].

Результаты кинетического моделирования зависят как от условий проведения кинетического эксперимента, так и от математического алгоритма, используемого для его описания. Поэтому, даже применяя современные программные продукты (Optkin, Kinetics и др.), можно получить существенные вариации в значениях кинетических параметров [Кашапов и др., 2019].

Гомер Киссинджер одним из первых применил химико-кинетический подход к анализу процессов термической деструкции минеральных компонентов осадочных пород (каолинит, галлуазит, кальцит, магнезит, брусит). Он предложил способ расчета кинетических параметров на основе экспериментального определения смещения температуры максимальной скорости разложения минералов от скорости нагрева [Kissinger, 1956].

Николай Викторович Лопатин предположил, что процесс созревания органического вещества или углефикации можно приближенно описать единым реакционным уравнением. Скорость реакции удваивается всякий раз при возрастании температуры на 10 °С. На этой основе он разработал метод оценки степени зрелости органического вещества, который учитывал температуру и

время пребывания образца при этой температуре. Суть его метода сводится к вычислению температурно-временного индекса породы (ТВИ) по заданной температурно-временной истории образца [Лопатин, 1971].

Вероятно, идея Н.В. Лопатина была основана на практическом правиле химической кинетики (правило Ванг-Гоффа), согласно которому химические реакции протекают в 2–4 раза быстрее при повышении температуры на 10 °С. Это правило является эмпирической закономерностью, поэтому у него есть условия применимости. Обычно оно применимо для реакций с энергией активации 15–30 ккал/моль. Для реакций, характеризующихся более высокими значениями E_a , температурный коэффициент должен быть больше 4.

Реакции термической деструкции органического вещества характеризуются высокими значениями энергии активации (~46–60 ккал/моль), поэтому метод ТВИ оказывается слишком грубым в количественных оценках степени катагенеза органического вещества осадочных бассейнов. Ученые указывают на существенные ошибки метода ТВИ при низкотемпературных и высокотемпературных скоростях погружения осадков [Ungerer, 1990; Morrow, Issler, 1993; Welte et al., 1997].

Исследования геохимиков из Германии и Франции по пиролизу углей и осадочных пород различных бассейнов мира показали, что процесс созревания органического вещества при экспериментальном пиролизе материнских пород может быть описан набором независимых реакций первого порядка с соответствующими кинетическими параметрами [Jungten, 1964; Hanbaba et al., 1968; Tissot, 1969; Van Heek et al., 1971; Tissot, Espitalie, 1975].

В 1975 году Тиссо и Эспиталье предложили первую кинетическую модель созревания витринита, основанную на связи между степенью трансформации керогена III типа и отражательной способностью витринита (ОСВ) [Tissot, Espitalie, 1975]. В этой модели дно зоны генерации жидких углеводородов ($R_{vt}^{\circ} = 1,3\%$) соответствует примерно половине превращения керогена данного типа. Далее предложенные кинетические параметры были уточнены в работах [Tissot et al., 1987; Burnham, Sweeney, 1989; Sweeney, Burnham, 1990] путем детального

анализа химических реакций, контролирующих процессы созревания витринита. Результаты закрытого пиролиза образцов витринита, выполненные А. Бурхамом и Дж. Свини [Burnham, Sweeney, 1989], привели к предложению описывать изменения ОСВ 35 параллельными реакциями, связанными с выделением H_2O , CO_2 , CH_4 и более тяжелых углеводородов.

С тех пор как возможности экспериментальных геохимических исследований процессов пиролиза органического материала значительно расширились, было разработано большое количество моделей, описывающих термическое разрушение различных типов керогена. В настоящее время исследования кинетики органического вещества являются неотъемлемой частью моделирования осадочных бассейнов.

2.1. Теоретические основы

Как правило, кинетику химической реакции изучают при фиксированной температуре – в изотермических условиях, а для определения ее энергии активации кинетический эксперимент обычно проводят при нескольких температурах [Lewan et al., 2006]. Однако такой подход к исследованию химических реакций не является единственным, и весьма ценную информацию об их кинетике можно получить в случае, когда температура процесса непрерывно меняется [Бир, Белихмаер, 1985; Романовский, 2006]. Этот экспериментальный подход – метод политермической кинетики используется при исследовании в режиме линейного подъема температуры пиролитической деструкции органического вещества [Кашапов и др., 2019].

Пиролиз органического вещества – это система параллельных и последовательных реакций крекинга, синтеза, поликонденсации, дегидратации, декарбоксилирования и т.д. В рамках кинетического эксперимента рассматриваются процессы преимущественно первичного крекинга органического вещества, так как они требуют наибольшее количество энергии (времени), и их можно представить в виде серии параллельных реакций, каждая из которых имеет

свой предэкспоненциальный множитель и энергию активации. Здесь предполагается, что процесс генерации углеводородов протекает в открытой системе, образующиеся продукты деструкции сразу удаляются и не участвуют в дальнейших превращениях [Кашапов и др., 2019].

Продуктами первичного крекинга независимо от типа керогена являются преимущественно тяжелые углеводороды (C_{15+}). Поэтому некорректно отождествлять углеводороды, полученные в ходе кинетического эксперимента, с углеводородами, образующимися в осадочном бассейне и затем мигрирующими в ловушку. Дело в том, что в осадочном бассейне продукты первичного крекинга подвергаются вторичному крекингу, результатом которого является образование более легких и подвижных углеводородов. Здесь реализуется вариант полуоткрытой системы. В зависимости от типа органического вещества, его количества, состава, свойств минеральной матрицы, скорости нагрева и т.д., соотношение между покидающими место реакции продуктами и остающимися в зоне реакции может существенно изменяться [Кашапов и др., 2019].

Процесс вторичного крекинга также можно рассматривать как серию параллельных химических реакций со своими предэкспоненциальными множителями и энергиями активации. В результате процессов вторичного крекинга состав углеводородов, которые могут мигрировать в коллектор, меняется. Особенно это касается гумусового органического вещества (угли), с которым традиционно связывают газовые месторождения, хотя в процессе первичного крекинга оно генерирует большое количество асфальтосмолистых компонентов [Рогозина, 1967, 1983; Глебовская, 1974; Лопатин и др., 1979].

Более подробно состав продуктов пиролиза при проведении кинетических экспериментов с различными типами керогена описан в работах французских ученых [Behar et al., 1997, 2008]. Также необходимо отметить, что отдельные реакции, протекающие в природе (например, гидрирование продуктов крекинга), в ходе лабораторного эксперимента почти не имеют места. На это указывают результаты анализа образующихся продуктов, в которых присутствует огромное

количество непредельных соединений, отсутствующих в природных нефтях [Кашапов и др., 2019].

Кинетический эксперимент нефте- и газообразования из органического вещества пород подразумевает идентичность химических реакций при различных скоростях нагрева. С одной стороны, скорость нагрева не должны быть слишком большой. Это условие важно для линейности подъема температуры. С другой стороны, сильно низкие скорости нагрева будут способствовать процессам вторичного крекинга продуктов реакции. Это приведет к искажению формы пика S_2 и уже будет некорректно говорить о серии параллельных реакций. Поэтому обычно скорость нагрева находится в диапазоне от 2 до 40 °C/мин [Espitalie et al., 1993].

Неконтролируемый вклад в формирование формы пика S_2 дают и тяжелые органические соединения, сорбированные в поровом пространстве породы. Совместно с продуктами крекинга они будут испаряться и подаваться в ПИД, что приведет к искажению истинной картины разложения керогена. Обычно это искажение ведет к получению кинетического распределения с пиком в более низкой энергии активации и/или перераспределению генерационного потенциала таким образом, что часть его приходится на более низкие энергии активации. Поэтому предварительно кинетическому эксперименту рекомендуется проведение экстракции образца породы органическим растворителем [Espitalie et al., 1993]. Это требование справедливо, так как позволяет получить кинетические параметры, отражающие состав и свойства именно нерастворимого органического вещества. Мнение о том, что проведение экстракции не желательно, так как в ходе нее удаляется часть генерационного потенциала в виде тяжелых продуктов распада керогена (асфальтенов) и поэтому результат кинетического моделирования является не корректным, является заблуждением [Кашапов и др., 2019].

С учетом всего вышесказанного очевидно, что получаемые в лабораторных условиях кинетические параметры разложения керогена далеки от природных. Задача лабораторного кинетического эксперимента и последующей обработки

полученных результатов заключаются в том, чтобы максимально минимизировать эти расхождения и на основе полученных экспериментальных данных описать термическую эволюцию органического вещества в конкретных геологических условиях [Кашапов и др., 2019].

Также при выборе образцов пород для кинетических исследований необходимо руководствоваться следующими рекомендациями [Espitalie et al., 1993]:

1) Значение водородного индекса (HI) образца должно соответствовать среднему значению материнской породы. В пределах одной свиты может быть выделено несколько материнских пород, представленных различными типами керогена и обладающих различными кинетическими параметрами [Telnæs et al., 1994; Гончаров и др., 2016; Bulatov et al., 2022];

2) Зрелость органического вещества материнской породы должна соответствовать этапу вступления в зону нефтеобразования ($T_{\max} = 420\text{--}435\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R^{\circ}_{\text{vt}} = 0,50\text{--}0,65\%$). Важно отметить, что для первого типа керогена значения параметра $T_{\max}$, соответствующие вступлению материнской породы в зону нефтеобразования, могут быть значительно выше (до $440\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$);

3) Содержание органического углерода (TOC), предпочтительно, должно быть более 1,5 %.

2.2. Кинетические исследования Rock-Eval

Кинетические исследования пиролитической деструкции органического вещества на приборе Rock-Eval проводятся в цикле Optkin. Целью исследований является получение кривых генерации углеводородов в процессе пиролиза образца породы при различных скоростях нагрева. Обычно кинетические исследования проводят при трех (5, 15, 25 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) или пяти скоростях нагрева (5, 10, 15, 20, 25 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) (Таблица 2.1, Рисунок 2.1).

Таблица 2.1 – Температурные условия анализа, используемые для кинетических исследований

Стадия	Начальная температура, °C	Конечная температура, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Выдержка при начальной температуре, мин	Выдержка при конечной температуре, мин
Пиролиз	300	700	5, 10, 15, 20, 25	10	0
Окисление	300	850	20	1	5

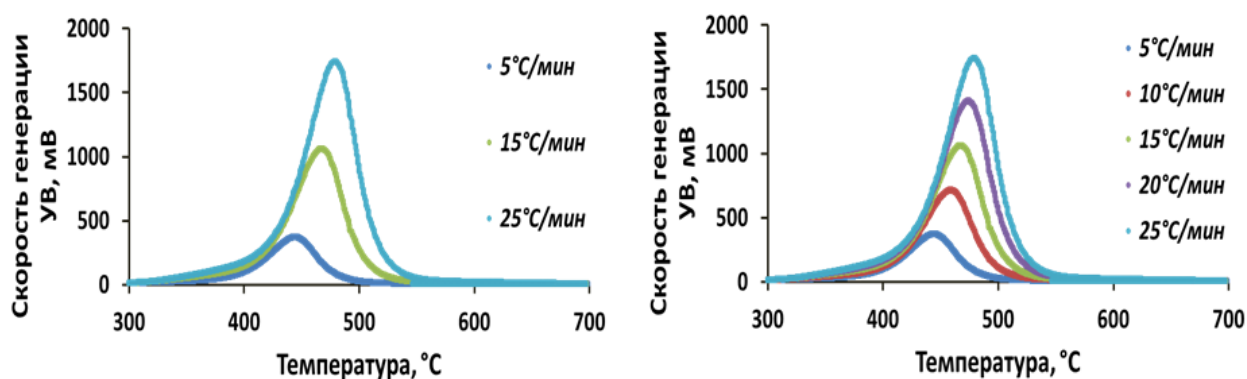


Рисунок 2.1 – Кривые пиролиза при трех и пяти скоростях нагрева

2.2.1. Обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных, вне зависимости от того при каких скоростях нагрева анализировался образец, ведется по одному и тому же алгоритму. Детальный разбор алгоритма очень важен для понимания корректности и приемлемости полученных результатов. В современных программных комплексах некоторые этапы обработки автоматизированы и происходят без участия оператора [Кашапов и др., 2019].

В данном разделе рассмотрен расчет кинетических параметров для образца, проанализированного при трех скоростях нагрева (Рисунок 2.2, а).

Обработка экспериментальных данных ведется в три этапа. На первом этапе идет работа с полученными пиролизическими кривыми и профилями температур (см. рисунок 2.2):

- коррективировка пиролитических кривых на фоновое значение ПИД (вычет фонового значения сигнала ПИД);
- перестроение кривых из координат *сигнал ПИД – время* в координаты *сигнал ПИД – температура*;
- перестроение кривых из координат *сигнал ПИД – температура* в координаты *скорость генерации УВ – температура*;
- определение температур максимума генерации углеводородов и скорректированных скоростей нагрева.

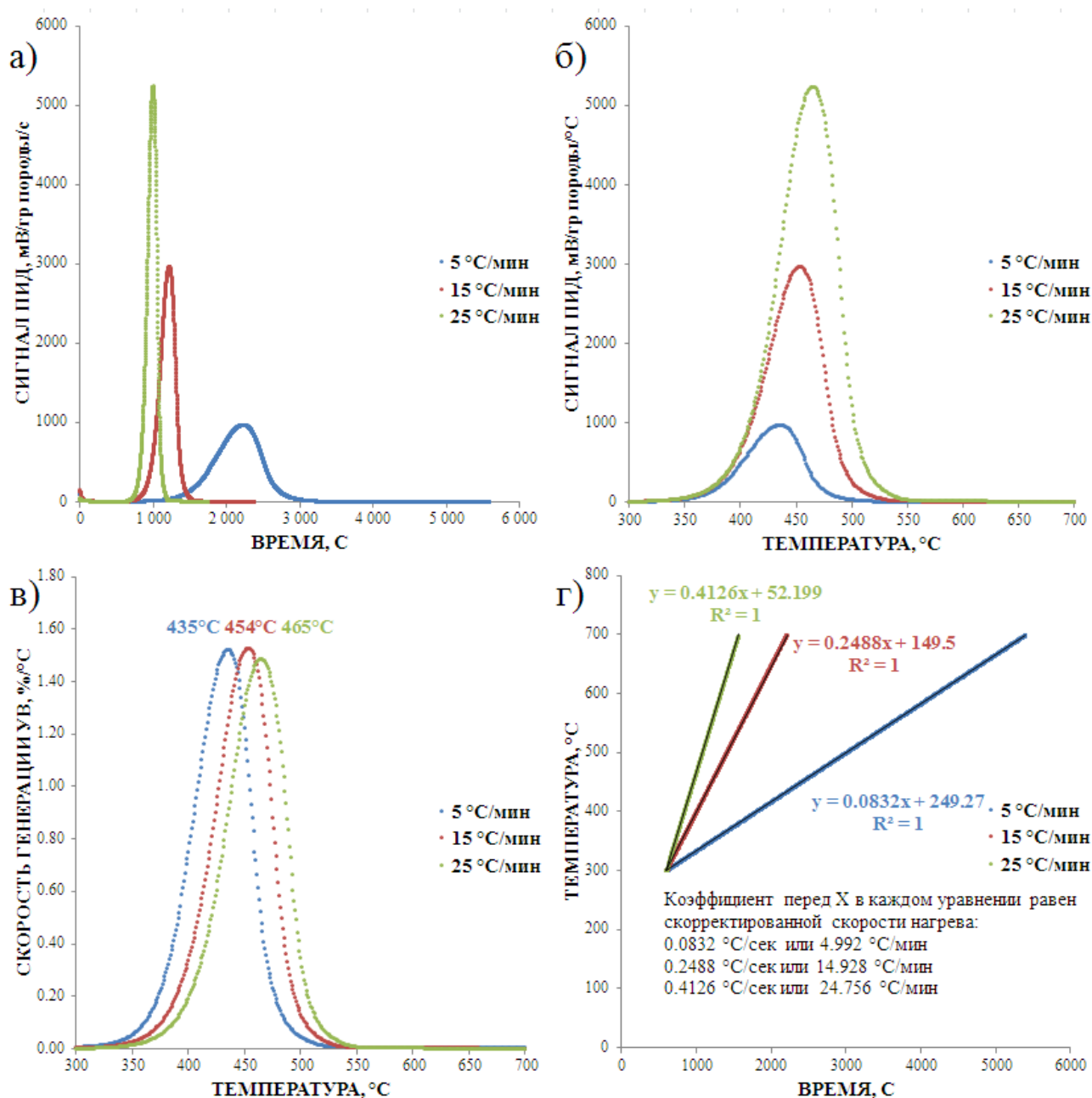


Рисунок 2.2 – Первый этап обработки экспериментальных данных [Кашапов и др., 2019]

На рисунке 2.2, б площади под кривыми не равны, так как в координатах *сигнал ПИД – температура* их величины зависят от скоростей нагрева. Чем выше скорость нагрева, тем больше площадь под кривой. Тем не менее каждая из этих площадей отражает 100 % реализацию генерационного потенциала, поэтому каждую из них можно пересчитать на 100 % [Кашапов и др., 2019].

На втором этапе определяется оптимальное значение предэкспоненциального множителя. Его поиск заключается в минимизации расхождения между экспериментальными и расчетными данными (регрессионный анализ). Обычно в качестве таких данных выступают степень конверсии или скорость генерации углеводородов как функции температуры.

В случае линейной регрессии в качестве уравнения вида $y = ax + b$ рассматривают уравнение [Kissinger, 1956]:

$$\ln\left(\frac{V}{T_{peak}^2}\right) = -\frac{E_a}{R \times T_{peak}} + \ln\left(\frac{A \times R}{E_a}\right), \quad (2.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), с^{-1} ; E_a – энергия активации, ккал/моль ; T_{peak} – температура максимума скорости генерации углеводородов, К ; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль/К ; V – скорость нагрева, К/с .

Скорости нагрева (см. рисунок 2.2, г) и температуры максимальных скоростей генерации углеводородов (см. рисунок 2.2, в) известны, поэтому методом наименьших квадратов можно определить значения коэффициентов a и b , а также коэффициент корреляции r^2 (Рисунок 2.3). Зная величины a и b , рассчитывают оптимальное значение предэкспоненциального множителя [Кашапов и др., 2019].

Определенную таким способом величину частотного фактора, как правило, используют для бассейнового моделирования только в случае, если коэффициент корреляции больше 0,997 [Burnham, 2017].

В случае нелинейной регрессии минимизируется функция разности между измеренными и рассчитанными скоростями генерации углеводородов, обычно в качестве этой функции выступает сумма квадратов разностей (СКР):

$$\text{СКР} = \sum (Y_{\text{эксперимент},i} - Y_{\text{расчет},i})^2 \quad (2.2)$$

Скорость генерации УВ при различной температуре и скорости нагрева рассчитываются по кинетическому уравнению реакции первого порядка для неизотермического режима:

$$Y_{\text{расчет}} = \frac{dx}{dT} = -\frac{A}{V} \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \times f(x), \quad (2.3)$$

где dx/dT – скорость генерации УВ, %/°C; A – частотный фактор, с⁻¹; E_a – энергия активации, ккал/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль/К; V – скорость нагрева, К/с; $f(x)$ – доля генерационного потенциала, %.

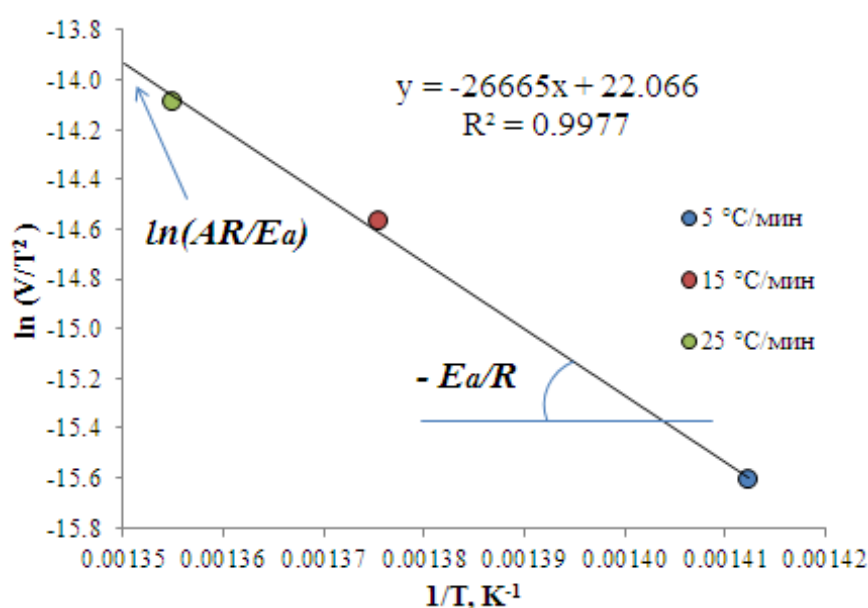


Рисунок 2.3 – Графическое отображение поиска оптимального значения предэкспоненциального множителя [Кашапов и др., 2019]

В отличие от линейной регрессии данный способ не имеет аналитического решения. Минимум функции может быть найден путем использования математического алгоритма, который, варьируя значениями энергии активации, частотного фактора и начального генерационного потенциала, минимизирует расхождение между расчетными и экспериментальными значениями скоростей генерации углеводородов при различных скоростях нагрева, и таким образом определяет оптимальное значение предэкспоненциального множителя. В качестве таких алгоритмов могут быть использованы методы Левенберга-Марквардта, Гаусса-Ньютона, градиентного спуска и другие [Кашапов и др., 2019].

При расчете оптимального значения частотного фактора методами нелинейной регрессии всегда существует вероятность нахождения локального минимума функции (2.2) раньше, чем глобального. Избежать данной проблемы позволяют корректно заданные начальные условия поиска или использование нескольких начальных условий поиска [Кашапов и др., 2019].

На третьем этапе рассчитывается распределение генерационного потенциала по энергиям активации.

Расчет ведется по кинетическому уравнению реакции первого порядка для неизотермического режима:

$$\frac{dx_i}{dT} = -\frac{A}{V} \times \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \times T}\right) \times f(x_i), \quad (2.4)$$

$$\sum f(x_i) = 100, \quad (2.5)$$

где dx_i/dT – скорость генерации УВ i -й реакции, %/°C; A – частотный фактор, с^{-1} ; E_{ai} – энергия активации i -й реакции, ккал/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль/К; V – скорость нагрева, К/с; $f(x_i)$ – доля генерационного потенциала, участвующая в i -й реакции, %.

Уравнение (2.4) при заданной скорости нагрева, частотном факторе, энергии активации и доле генерационного потенциала, соответствующей этой энергии активации, описывает «колоколообразную» кривую. Пример расчета такой кривой приведен в Таблице 2.2. На этом этапе обработки экспериментальных данных задача состоит в поиске оптимальных значений долей генерационного потенциала, соответствующих энергиям активации от 40 до 75 ккал/моль. Для органического вещества на этапе вступления материнской породы в зону нефтеобразования данного диапазона обычно достаточно для получения корректного распределения. Поиск необходимо осуществить таким способом, чтобы для каждой скорости нагрева сумма «колоколообразных» кривых максимально точно описывала экспериментальную кривую. Поставленная задача может быть решена несколькими путями. Наиболее простым, удобным и достаточно точным является способ с решением системы линейных уравнений [Кашапов и др., 2019].

Суть способа отражена на Рисунке 2.4 для случая, когда необходимо описать экспериментальную кривую при скорости нагрева 5 °С/мин тремя «колоколообразными» кривыми с энергиями активации 50, 52 и 54 ккал/моль. Площадь под каждой «колоколообразной» кривой – это доли генерационного потенциала, которые необходимо найти. Обозначим их через $X_{50(5)}$, $X_{52(5)}$, $X_{54(5)}$. Экспериментальная и каждая «колоколообразная» кривые состоят из 401 точки (диапазон температур 300–700 °С, шаг 1 °С) в координатах скорость генерации углеводородов – температура. Если через любую температуру провести вертикальную прямую и учесть, что отрезки a_i , b_i , c_i прямопропорциональны величинам $X_{50(5)}$, $X_{52(5)}$, $X_{54(5)}$, а величина d_i – экспериментальная, можно составить уравнение:

$$a_i \times X_{50(5)} + b_i \times X_{52(5)} + c_i \times X_{54(5)} = d_i \quad (2.6)$$

Таблица 2.2 – Пример расчета «колоколообразной» кривой, описываемой кинетическим уравнением реакции первого порядка для неизотермического режима [Кашапов и др., 2019]

Т, °С	Т, К	Формула расчета остаточного генерационного потенциала	Остаточный генерационный потенциал ($X_{ост}$), %	Формула для расчета скорости генерации УВ	Скорость генерации УВ, %/°С	Количество генерированных УВ ($X_{ген}$), %
300	573	На данном этапе $X_{ост}=X_{исх}$	100,0000	$A/V \times \exp(-E/RT) \times X_{ост}^*$	0,0013	0,0013
301	574	$X_{исх} - X_{ген}$	99,9987		0,0014	0,0026
302	575		99,9974		0,0015	0,0041
303	576		99,9959		0,0016	0,0057
304	577		99,9943		0,0017	0,0074
305	578		99,9926		0,0018	0,0092
...	...		...		...	...
432	705		42,1504		1,9740	59,8236
433	706		40,1764		1,9792	61,8027
434	707		38,1973		1,9790	63,7817
...	...		...		...	...
700	973		0,0000		0,0000	100,0000

*Примечание. Расчет выполнен для энергии активации, равной 50 ккал/моль, частотном факторе, равном $1,24 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$, скорости нагрева $5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ и доле генерационного потенциала, равной 100 %.

Произведя аналогичные действия с другими температурами можно составить систему уравнений (2.7). К этой системе необходимо добавить два условия: сумма долей генерационного потенциала должна равняться 100 %, а сами доли должны быть неотрицательными.

Очевидно, что система уравнений (2.7) не имеет обычного решения. В данном случае корректней говорить о псевдорешении, которое максимально удовлетворяет перечисленным условиям. Для его поиска можно использовать симплекс метод решения систем уравнений [Кашапов и др., 2019].

Аналогичным образом составляются системы уравнений и рассчитываются значения долей генерационного потенциала для пиролизических кривых при остальных скоростях нагрева. Оптимальным значением доли генерационного потенциала для каждой энергии активации является арифметическое среднее долей генерационного потенциала соответствующих этой энергии активации при разных скоростях нагрева.

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \times X_{50(5)} + b_1 \times X_{52(5)} + c_1 \times X_{54(5)} = d_1 \\ a_2 \times X_{50(5)} + b_2 \times X_{52(5)} + c_2 \times X_{54(5)} = d_2 \\ \dots \\ a_{401} \times X_{50(5)} + b_{401} \times X_{52(5)} + c_{401} \times X_{54(5)} = d_{401} \\ X_{50(5)} + X_{52(5)} + X_{54(5)} = 100 \\ X_{50(5)} \geq 0 \\ X_{52(5)} \geq 0 \\ X_{54(5)} \geq 0 \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Отличие расчета оптимальных значений долей генерационного потенциала для энергий активации в диапазоне от 40 до 75 ккал/моль состоит только в количестве переменных – вместо 3 их будет 36 [Кашапов и др., 2019].

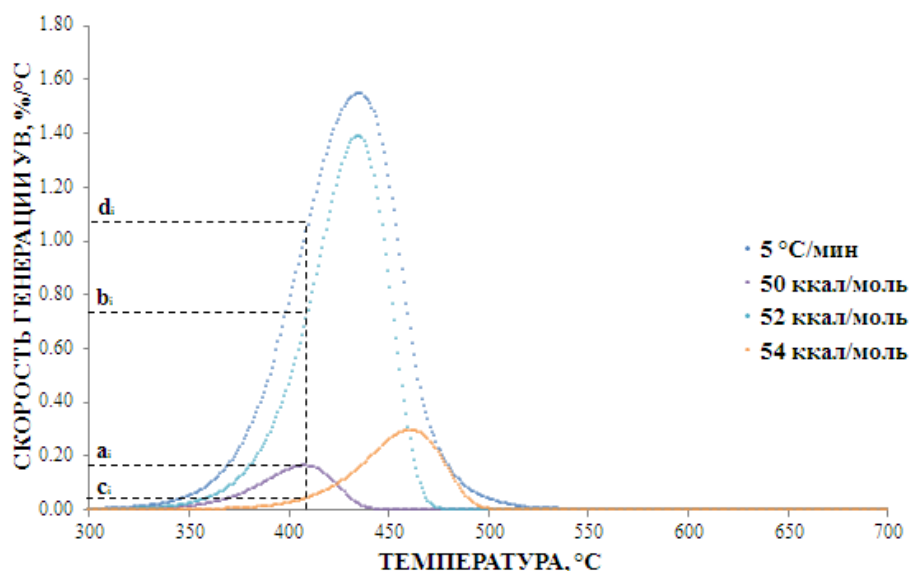


Рисунок 2.4 – Разложение экспериментальной пиролизической кривой при скорости нагрева 5 °C/мин на «колоколообразные» кривые, описываемые кинетическими уравнениями реакций первого порядка для неизотермического режима [Кашапов и др., 2019]

Произведя все описанные выше расчеты можно построить гистограмму распределения оптимальных значений долей генерационного потенциала от энергии активации (Рисунок 2.5):

а) Методом линейной регрессии ($1,02\text{E}+14 \text{ c}^{-1}$, пик распределения 53 ккал/моль);

б) Методом нелинейной регрессии ($2,44\text{E}+13 \text{ c}^{-1}$, пик распределения 51 ккал/моль).

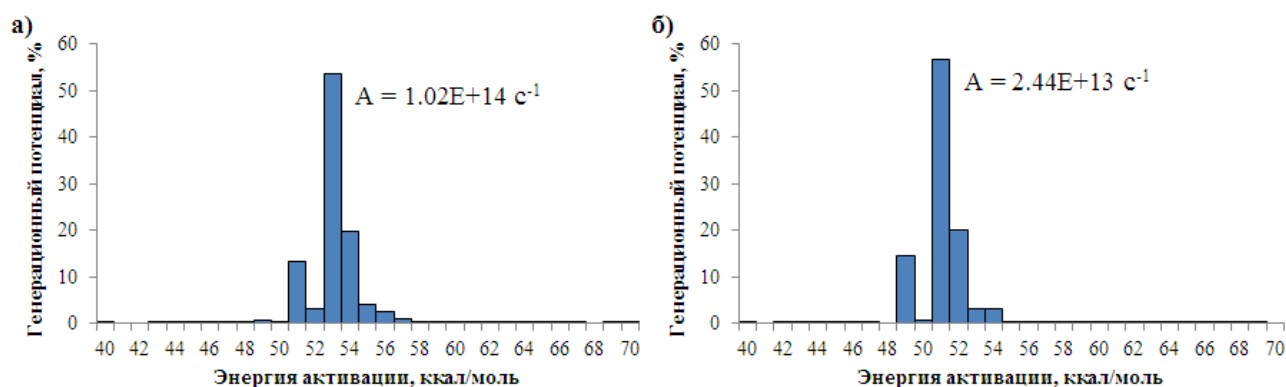


Рисунок 2.5 – Относительное массовое распределение долей генерационного потенциала по энергиям активации, полученное в ходе обработки экспериментальных данных методами линейной (а) и нелинейной (б) регрессии [Кашапов и др., 2019]

2.2.2. Сопоставление результатов обработки экспериментальных данных с программным продуктом Optkin

Предложенный автором алгоритм обработки пиролитических данных и получения кинетических моделей ни в коем случае не претендует на новизну или оригинальность, так как студентов профильных вузов знакомят с регрессионным анализом на 1–2 курсе обучения. Выполненная в программном продукте Microsoft Office Excel программа позволяет не только рассчитывать оптимальное значение предэкспоненциального множителя и строить кинетические модели, но и опционально менять любые из рассчитываемых и вводимых параметров (исходные экспериментальные данные, значения энергий активации, значения частотного фактора, доли генерационного потенциала). Это необходимо для создания альтернативных кинетических моделей, речь о которых идет в Главах 7 и 9.



Рисунок 2.6 – Экспериментальные и расчетные пиролитические кривые

Сходимость результатов между различными программами для расчета кинетических гистограмм в огромной степени зависит от начальной обработки экспериментальных данных (см. рисунок 2.2), так как на этом этапе осуществляется корректировка пиролитических кривых на фоновое значение ПИД и определяются истинные скорости нагрева. Авторская программа показывает отличную корреляцию с ПО Optkin, если обсчет ведется с использованием идентичных значений обозначенных выше параметров (Таблица 2.3). На Рисунке 2.6 приведено сопоставление экспериментальных и

рассчитанных в соответствии с данными таблицы 2.3 пиролитических кривых при скоростях нагрева 5, 15 и 25 °С/мин.

Таблица 2.3 – Сопоставление результатов кинетического моделирования

ПО Автора диссертации						ПО Optkin					
Е _a , ккал/моль	Частотный фактор, с ⁻¹	Доля генерационного потенциала, мг УВ/г С _{орг}	Е _a , ккал/моль	Частотный фактор, с ⁻¹	Доля генерационного потенциала, мг УВ/г С _{орг}	Е _a , ккал/моль	Частотный фактор, с ⁻¹	Доля генерационного потенциала, мг УВ/г С _{орг}	Е _a , ккал/моль	Частотный фактор, с ⁻¹	Доля генерационного потенциала, мг УВ/г С _{орг}
20	1,068E+13	0,00	56	1,068E+13	0,73	20	1,047E+13	0,00	56	1,047E+13	1,70
22	1,068E+13	0,00	58	1,068E+13	1,26	22	1,047E+13	0,00	58	1,047E+13	0,70
24	1,068E+13	0,00	60	1,068E+13	0,49	24	1,047E+13	0,00	60	1,047E+13	0,60
26	1,068E+13	0,00	62	1,068E+13	0,23	26	1,047E+13	0,00	62	1,047E+13	0,50
28	1,068E+13	0,00	64	1,068E+13	0,39	28	1,047E+13	0,00	64	1,047E+13	0,30
30	1,068E+13	0,00	66	1,068E+13	0,13	30	1,047E+13	0,00	66	1,047E+13	0,20
32	1,068E+13	0,00	68	1,068E+13	0,00	32	1,047E+13	0,00	68	1,047E+13	0,10
34	1,068E+13	0,00	70	1,068E+13	0,00	34	1,047E+13	0,00	70	1,047E+13	0,00
36	1,068E+13	0,00	72	1,068E+13	0,00	36	1,047E+13	0,00	72	1,047E+13	0,00
38	1,068E+13	0,00	74	1,068E+13	0,00	38	1,047E+13	0,00	74	1,047E+13	0,00
40	1,068E+13	0,13	76	1,068E+13	0,00	40	1,047E+13	0,00	76	1,047E+13	0,00
42	1,068E+13	0,56	78	1,068E+13	0,00	42	1,047E+13	0,10	78	1,047E+13	0,00
44	1,068E+13	0,90	80	1,068E+13	0,00	44	1,047E+13	0,10	80	1,047E+13	0,00
46	1,068E+13	5,46	82	1,068E+13	0,00	46	1,047E+13	0,00	82	1,047E+13	0,00
48	1,068E+13	22,98	84	1,068E+13	0,00	48	1,047E+13	25,29	84	1,047E+13	0,00
50	1,068E+13	490,60	86	1,068E+13	0,00	50	1,047E+13	498,16	86	1,047E+13	0,00
52	1,068E+13	88,17	88	1,068E+13	0,00	52	1,047E+13	87,86	88	1,047E+13	0,00
54	1,068E+13	12,98	90	1,068E+13	0,00	54	1,047E+13	9,40	90	1,047E+13	0,00

2.3. Методические вопросы

Погрешность определения кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества невозможно представить в виде процентного или числового отклонения от нормированного значения. Связано это с тем, что при кинетическом моделировании определяется ряд параметров (частотный фактор, энергии активации, значения долей генерационного потенциала для каждой энергии активации), которые связаны друг с другом через кинетическое

уравнение реакции первого порядка (2.3). Изменение одних параметров ведет к изменению других по принципу компенсации.

На результаты кинетического моделирования влияет большое число факторов. Все их можно разделить на две большие группы: факторы, связанные с условиями проведения эксперимента, и факторы, связанные с особенностями математического алгоритма расчета значений кинетических параметров.

Факторы, связанные с условиями проведения эксперимента

К данной группе относятся факторы, которые влияют на форму пика S_2 и/или на его смещение по температурам. Большинство из них перечислено в разделе «Теоретические основы».

Факторы, связанные с математическим алгоритмом обсчета

Главным фактором, определяющим результат математической обработки экспериментальных данных, является принцип компенсации. Его понимание – важнейший элемент кинетического моделирования.

После проведения кинетических экспериментов в уравнении (2.3) остается всего две неизвестных: предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Проблема заключается в том, что любой величине частотного фактора можно подобрать такое значение энергии активации, что равенство (2.3) будет выполняться (принцип компенсации). Можно сказать, что уравнение (2.3) имеет «бесконечное» множество решений. Задача состоит в том, чтобы из всего этого множества выбрать оптимальное. Для этого кинетические эксперименты проводят при нескольких скоростях нагрева. Неизвестных две, поэтому, проведя эксперимент при двух скоростях нагрева, можно составить два уравнения, которые позволят определить их значения. Увеличение количества экспериментов при различных скоростях нагрева теоретически должно обеспечивать поиск все более и более достоверных значений предэкспоненциального множителя и энергии активации, но, как показывает практика, трех скоростей нагрева обычно достаточно для надежного определения кинетических параметров [Эспиталье и др., 1994].

К настоящему моменту принцип компенсации более конкретно сформулирован в виде правила, в зарубежной литературе оно носит название **«Правило 1–2–3»**. Согласно ему, **увеличение/уменьшение энергии активации на 1 ккал/моль компенсируется 2-кратным увеличением/уменьшением значения частотного фактора в рамках лабораторных скоростей нагрева. Экстраполяция изменения энергии активации на 1 ккал/моль на геологические условия (скорость нагрева 3 °С/миллион лет) ведет к смещению кривой реализации генерационного потенциала на 3 °С при пятидесятипроцентной степени трансформации ОВ** [Peters et al., 2018]. Объясним это правило на конкретном примере.

Предположим, что для одного и того же образца породы в ходе серии экспериментов и расчета кинетических параметров было получено два относительных массовых распределения генерационного потенциала по энергиям активации, отраженных в виде гистограмм (Рисунок 2.7). Пик распределения генерационного потенциала на первой гистограмме приходится на 50 ккал/моль, на второй – 54 ккал/моль. Согласно «Правило 1–2–3» разница в 4 ккал/моль должна компенсироваться 16 кратным увеличением значения предэкспоненциального множителя. Действительно соотношение значений частотного фактора близко к этому значению и равно 17,7. При рассмотрении зависимости степени трансформации ОВ от температуры обе гистограммы показывают практически один и тот же результат в рамках лабораторного эксперимента, но при экстраполяции на геологические условия разница в энергиях активации должна привести к смещению кривой трансформации ОВ на 12 °С. В данном случае – 13 °С.

Значения кинетических параметров и погрешность их определения зависит от математического алгоритма расчета. В главе «Обработка экспериментальных данных» приведены расчеты оптимального значения предэкспоненциального множителя на основе линейной и нелинейной регрессии. Для случая линейной регрессии погрешность определения оптимального значения частотного фактора полностью обусловлена точностью определения температуры максимальной

скорости генерации УВ при различных скоростях нагрева. Согласно аттестованной методике измерений пиролитических параметров её точность определения составляет 4 °С (см. таблицу 1.4). Из-за этого погрешность в определении оптимального значения E_a , на которую приходится пик распределения генерационного потенциала, может достигать ± 6 ккал/моль.

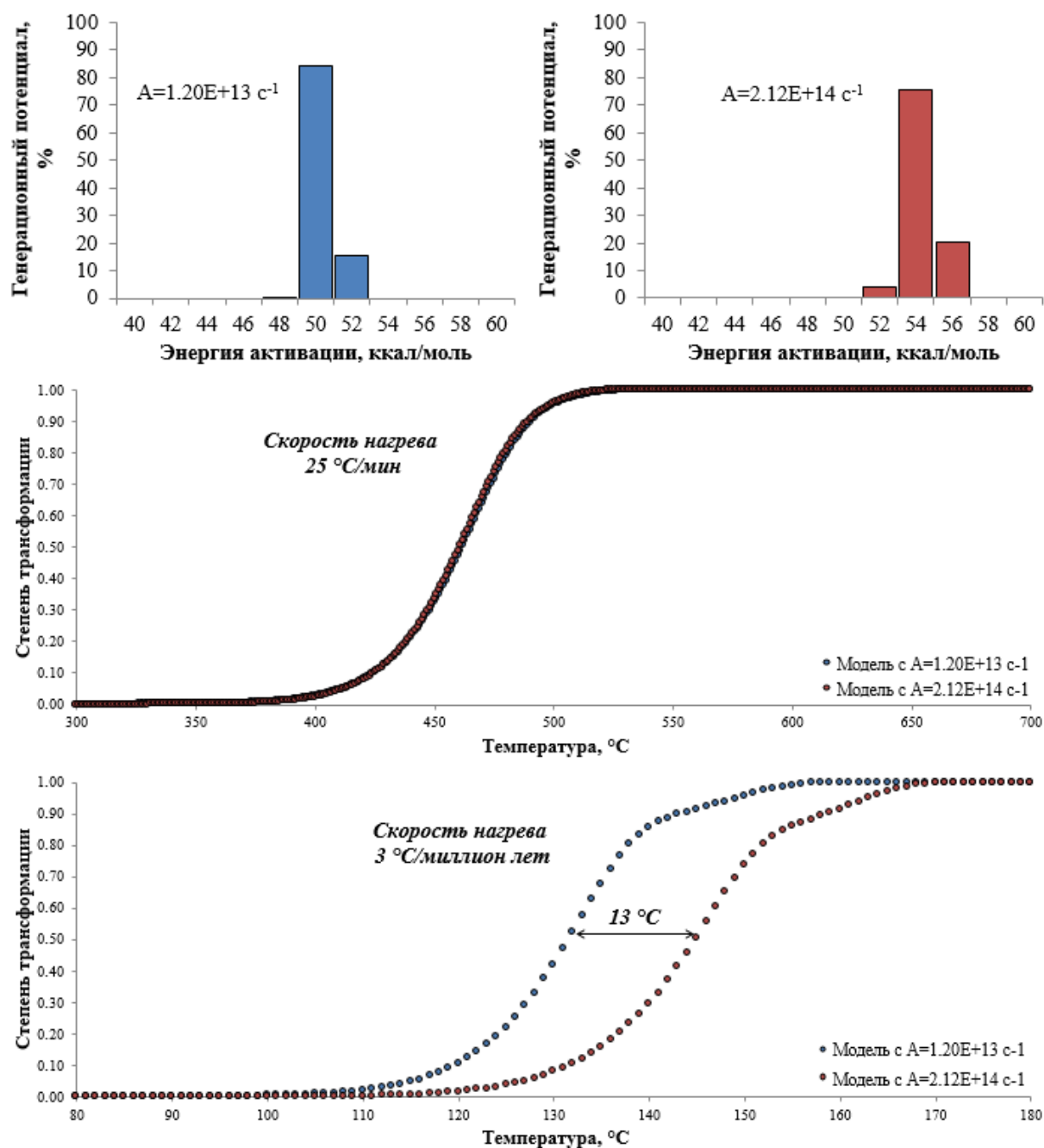


Рисунок 2.7 – Зависимость степени трансформации от температуры при различных скоростях нагрева для двух кинетических моделей, полученных для одного и того же образца материнской породы

Для нелинейной регрессии благодаря обсчету гораздо большего количества точек погрешность определения обычно не превышает ± 4 ккал/моль, значение предэкспоненциального множителя изменяется согласно компенсационному принципу. В статьях [Burnham et al., 1988; Espitalie et al., 1993] приводятся данные о возможной погрешности в определении оптимального значения энергии активации в 4 ккал/моль.

Необходимость в проведении экспериментов при различных скоростях нагрева отпадает, если заранее известно значение частотного фактора или энергии активации, на которую приходится пик распределения генерационного потенциала. В этом случае достаточно провести эксперимент при одной скорости нагрева. Таким упрощенным подходом пользуются некоторые исследователи, считая, что значение предэкспоненциального множителя для всех типов органического вещества можно принять равным $1 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($2 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) [Waples, 2010; Waples, Nowaczewski, 2016; Астахов, 2015]. В качестве аргументации выбранного значения приводятся результаты кинетических исследований 259 образцов материнских пород в виде зависимости значения частотного фактора от количества анализов (Рисунок 2.8).

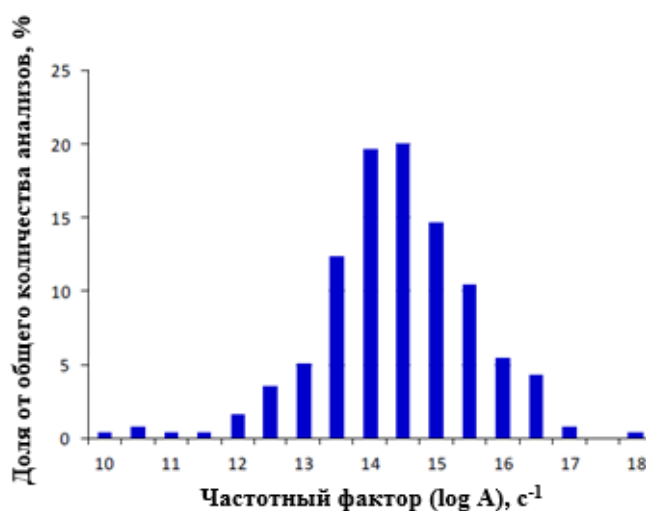


Рисунок 2.8 – Значение частотного фактора по результатам исследования 259 образцов пород [Waples, Nowaczewski, 2016]

Неправомерность такого подхода неоднократно служила предметом критики ведущих специалистов, занимающихся кинетикой разложения органического вещества [Burnham, 2017; Espitalie et al., 1993]. В частности, этот подход критикуется в статье [Peters et al., 2018]. В ней авторы сопоставляют результаты кинетических экспериментов при одной (частотный фактор равен $1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$) и нескольких скоростях нагрева. Они пишут о значительной разнице в рассчитанных значениях энергий активации. Результаты экстраполяции их экспериментов на условия, приближенные к геологическим (скорость нагрева $3^\circ\text{C}/\text{миллион лет}$), показывают большие расхождения в температурах, которых достигает ОВ при 50 % реализации генерационного потенциала (Рисунок 2.9).

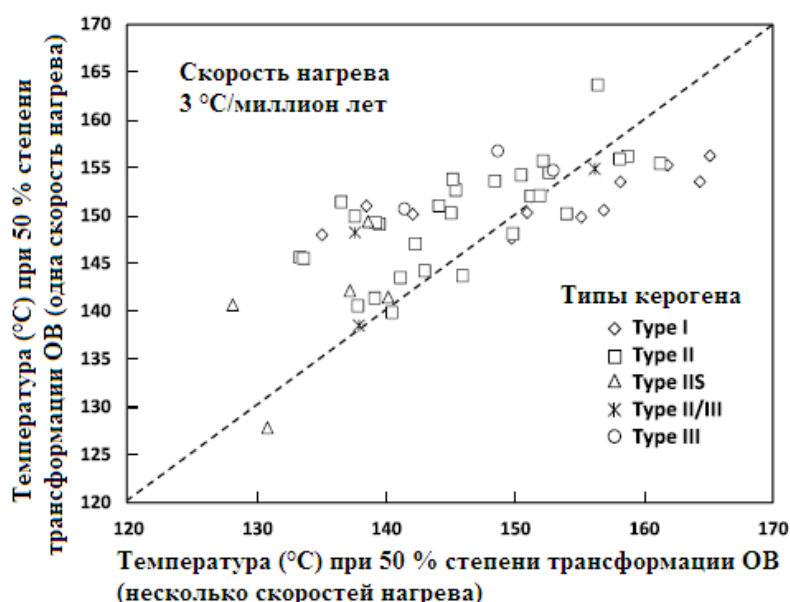


Рисунок 2.9 – Сопоставление температур 50 % степени трансформации ОВ по результатам кинетического моделирования при одной и нескольких скоростях нагрева [Peters et al., 2018]

2.4. Многокомпонентная кинетика

Кинетические модели могут быть представлены как однокомпонентные и многокомпонентные. Однокомпонентные модели характеризуют общее количество углеводородов, которое органическое вещество генерирует в процессе термической эволюции (Рисунок 2.10, а). В многокомпонентных моделях общее количество углеводородов представлено в виде суммы индивидуальных углеводородных соединений и/или их групп (см. рисунок 2.10, б).

Центральной проблемой при получении многокомпонентной кинетической модели является корректное разделение пиролитической кривой, характеризующей генерацию общего количества углеводородов, на сумму кривых, описывающих генерацию индивидуальных компонентов и/или их групп (Рисунок 2.11). Сделать это необходимо с соблюдением материального баланса.

Идея и способ получения пиролитических кривых выхода индивидуальных углеводородных соединений впервые описаны в статьях Танга и Стауффера в 1994 году [Tang, Stauffer, 1994]. В ней авторы совмещают метод пиролиза с многоканальной ловушкой, охлаждаемой жидким азотом, и газовым хроматографом. Суть метода заключается в том, чтобы в ходе кинетического эксперимента поймать в криоловушку продукты пиролиза, выделяющиеся через определенные интервалы времени или температуры. Таким образом, можно разделить кривую пиролиза (S_2) на несколько частей, и затем каждую из них проанализировать на хроматографе для определения компонентного состава (Рисунок 2.12). На основе этих данных строятся зависимости выхода индивидуальных углеводородов от времени или температуры пиролиза органического вещества.

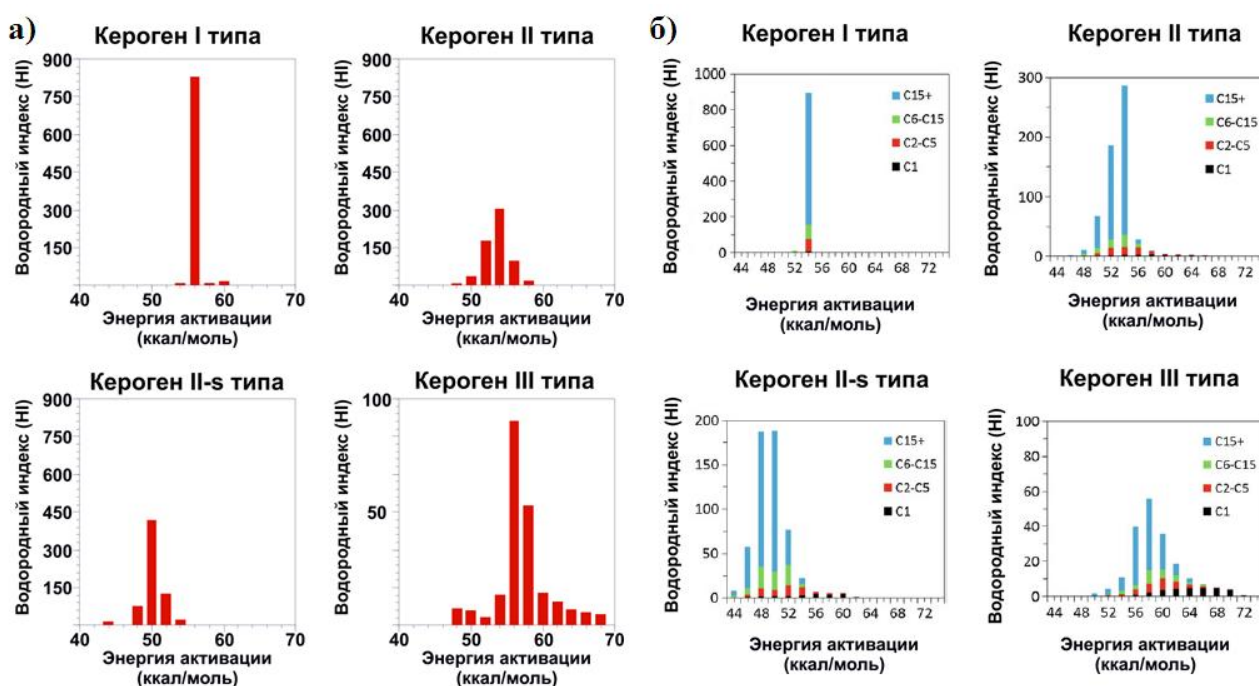


Рисунок 2.10 – Одно и многокомпонентные кинетические модели [Behar et al., 1997]

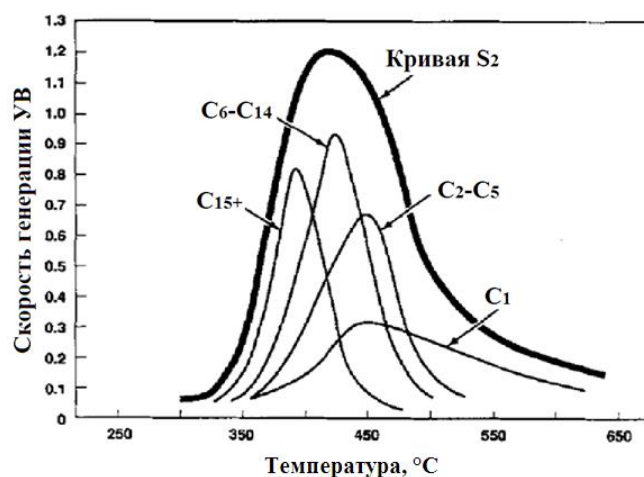


Рисунок 2.11 – Представление кривой S_2 в виде набора пиролитических кривых, описывающих генерацию групп углеводородов C_1 , C_2-C_5 , C_6-C_{14} и C_{15+} [Tang, Stauffer, 1994]

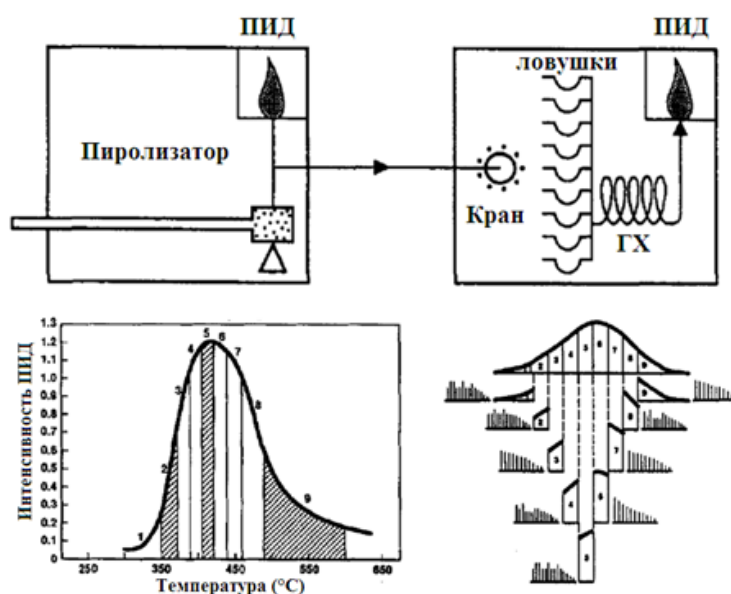


Рисунок 2.12 – Метод пиролиза с использованием многоканальной криоловушки и газового хроматографа [Tang, Stauffer, 1994]

В 1997 году французские и американские геохимики [Espitalie et al., 1988; Behar et al., 1997] разделили пиролитическую кривую S_2 на группы компонентов C_1 , C_2-C_5 , C_6-C_{14} и C_{15+} (см. рисунок 2.11). Сделать это позволила модификация пиролизатора Rock-Eval, в которой использованы молекулярные сита с различным размером пор и инфракрасная ячейка, определяющая содержание метана. Серия из трех экспериментов проводилась для образца керогена. В ходе первого эксперимента молекулярные сита задерживали углеводороды состава C_{6+} .

Фракция C_1-C_5 делилась таким образом, что одна часть направлялась в пламенно-ионизационный детектор, вторая – в инфракрасную ячейку. Вычитанием сигнала C_1 из сигнала C_1-C_5 был получен выход углеводородов состава C_2-C_5 . В ходе второго эксперимента молекулярные сита задерживали УВ состава C_{15+} . Далее все происходило по аналогии с первым экспериментом. Вычитание сигнала C_1-C_5 из C_1-C_{14} позволило определить выход углеводородов состава C_6-C_{14} . Третий, заключительный, эксперимент проводился без использования молекулярных сит. Выход углеводородов состава C_{15+} был получен вычитанием сигнала C_1-C_{14} из сигнала общего выхода углеводородов. Идентичность кривых выхода метана в ходе трех независимых экспериментов позволила сделать вывод о гомогенности образца керогена.

Определение значений кинетических параметров для индивидуальных углеводородных соединений или их групп происходит на основе значения предэкспоненциального множителя, рассчитанного для выхода общего количества углеводородов.

Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В настоящее время в связи с развитием технологий добычи нефти из нефтематеринских пород и прогнозированием дебитов скважин важно знать вязкость пластового флюида. Она зависит от многих факторов, основным среди которых является газонасыщенность. Эксперименты по моделированию генерации жидких и газообразных углеводородов в процессе пиролиза позволяют напрямую оценить газонасыщенность «сланцевой нефти».

В мировой литературе описано много экспериментальных исследований по нагреву керогена в лабораторных условиях [Галимов и др., 1990; Tomic et al., 1995; Бушнев и др., 2004; Бушнев, Бурдельная, 2013]. Часть из них проведена в промышленных лабораториях в поисках подходящего сырья для получения «сланцевой нефти» из горючих сланцев [Уров и др., 1976; Duvall, Bartke, 1978; Ефимов и др., 1979; Wang, 1984; Volkov, Stelmakh, 1999].

Превращения, происходящие с органическим веществом в течение геологического времени, не могут быть полностью воспроизведены опытным путем в лаборатории, поскольку невозможно ждать миллионы лет. Следовательно, необходимо использовать более высокие температуры для ускорения реакций и компенсации времени. В связи с этим очень важным является ответ на вопрос: «В какой степени лабораторные эксперименты способны охарактеризовать природные процессы?»

В поисках ответа на него проводились опыты по искусственной термической эволюции незрелых керогенов трех различных типов [Тиссо, Вельте, 1981]. В ходе экспериментов их структура и состав изменялись путем нагрева, а затем сравнивались с керогенами образцов с больших глубин того же бассейна, измененными в результате природных процессов. Данные эксперименты были основаны на термогравиметрическом анализе с температурным программированием (скорость повышения температуры 4 °С/мин) в инертной

атмосфере и являлись попыткой воссоздать условия постепенного погружения отложений. Через определенные отрезки времени при температурах 300, 350 и т. д. до 600 °С определялся элементный состав и физические свойства керогена (с помощью ИК-спектроскопии, дифракции электронов, электронного парамагнитного резонанса и измерения отражательной способности). Состав продуктов реакции изучался с помощью методов газовой хроматографии с использованием различных детекторов (катарометр, масс-селективный, пламенно-ионизационный).

Хотя разложение керогена, и связанная с ним потеря веса, происходят непрерывно и постепенно усиливаются, результаты лабораторного исследования незрелого керогена из района Фекокур (II тип) позволило выделить три последовательные стадии этого процесса:

1) При нагреве до 350 °С потеря веса сравнительно невелика и связана в основном с выделением воды и углекислого газа. При оптическом исследовании образцов обнаруживается постепенное потемнение цвета структурных элементов, сопровождающееся ослаблением ультрафиолетовой флуоресценции. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют об удалении кислорода (ослаблении интенсивности полосы $C=O$) (Рисунки 3.1 и 3.2). Степень упорядоченности ароматических структур, измеренная методом микродифракции электронов, остается такой же низкой, как в природных образцах с небольшой глубины. Отражательная способность керогена все еще небольшая.

Искусственная эволюция керогена при 350 °С может быть сопоставлена с заключительным этапом диагенеза в осадочных бассейнах. Следовательно, первая стадия нагрева в лабораторных условиях соответствует позднему диагенезу в природных условиях.

2) При температурах от 350 до 470–500 °С происходит основное разложение керогена с максимальными потерями веса на единицу времени или температуры. Продуктами реакции являются углеводороды, преимущественно алифатические. Элементный состав керогена быстро изменяется: отношение H/C приближается к 0,5, заметно уменьшается интенсивность полос поглощения

алифатических групп CH_2 и CH_3 и в тоже время появляются полосы ароматических связей CH (Рисунок 3.3). Полоса поглощения групп C=O постепенно исчезает: сначала удаляются кислоты, затем более устойчивые эфиры; удаление кетонов растянуто (см. рисунок 3.2). Отражательная способность постепенно повышается до 2 %, а парамагнитная восприимчивость — до $50\text{--}60 \times 10^{-9}$ ед. СГС/г $\text{C}_{\text{орг}}$.

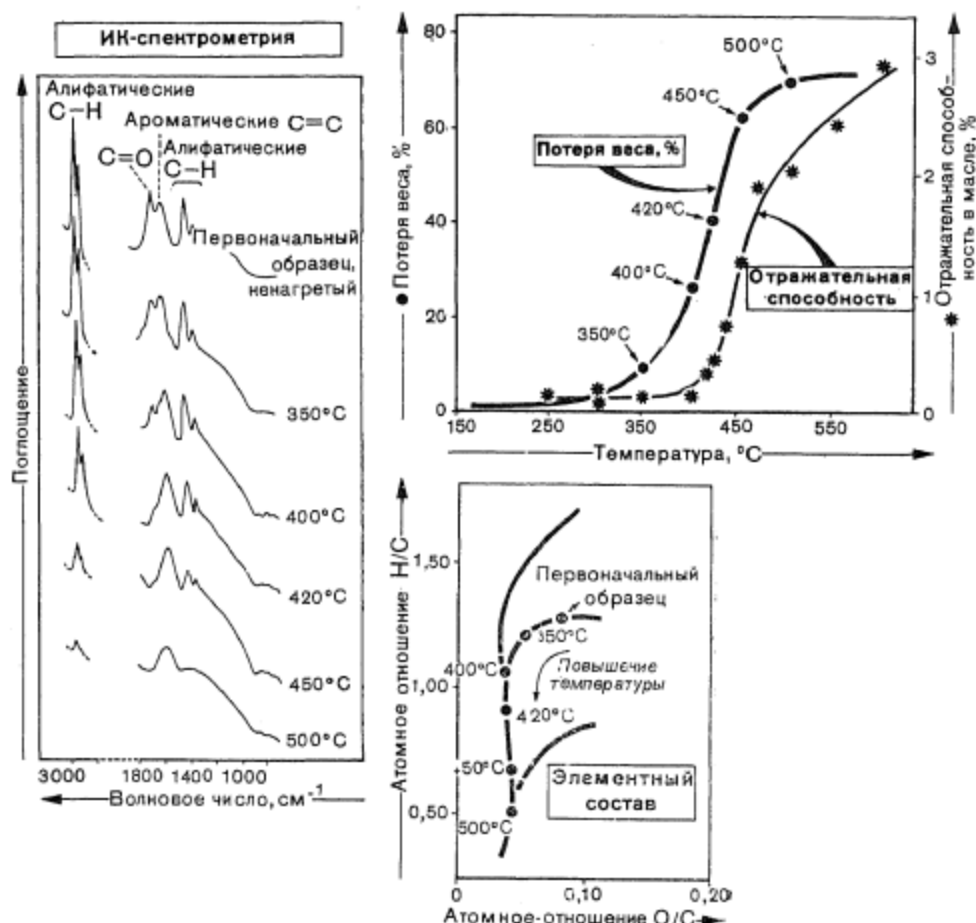


Рисунок 3.1 – Искусственная эволюция керогена II типа [Тиссо, Вельте, 1981]

Этот этап эволюции соответствует катагенезу в осадочных бассейнах, и результаты лабораторных экспериментов можно считать вполне показательными для изменений, происходящих с керогенами в природных условиях. Сложнее обстоит дело с битуминозными продуктами лабораторных опытов, соответствующими нефти и газу, которые образуются во время природного катагенеза. Так как температуры в лабораторных опытах гораздо выше, чем в осадочных бассейнах, лабораторные реакции диспропорционирования и крекинга

образующихся битуминозных веществ могут протекать по-разному, в зависимости от условий опыта (образующийся битумоид остается в реакционном сосудах или регенерируется в охлаждающей ловушке и др.). Следовательно, на одном и том же этапе разложения керогена выходы тяжелых компонентов и углеводородов со средним и низким молекулярными весами могут различаться в зависимости от условий эксперимента.

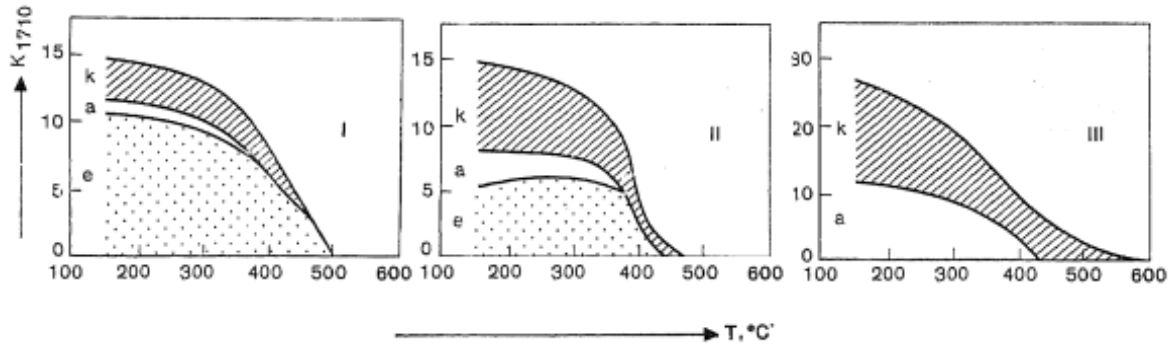


Рисунок 3.2 – Удаление различных функциональных групп, содержащих кислород (кетоны-k, кислоты-a, эфиры-e), во время искусственного разложения керогена [Тиссо, Вельте, 1981]

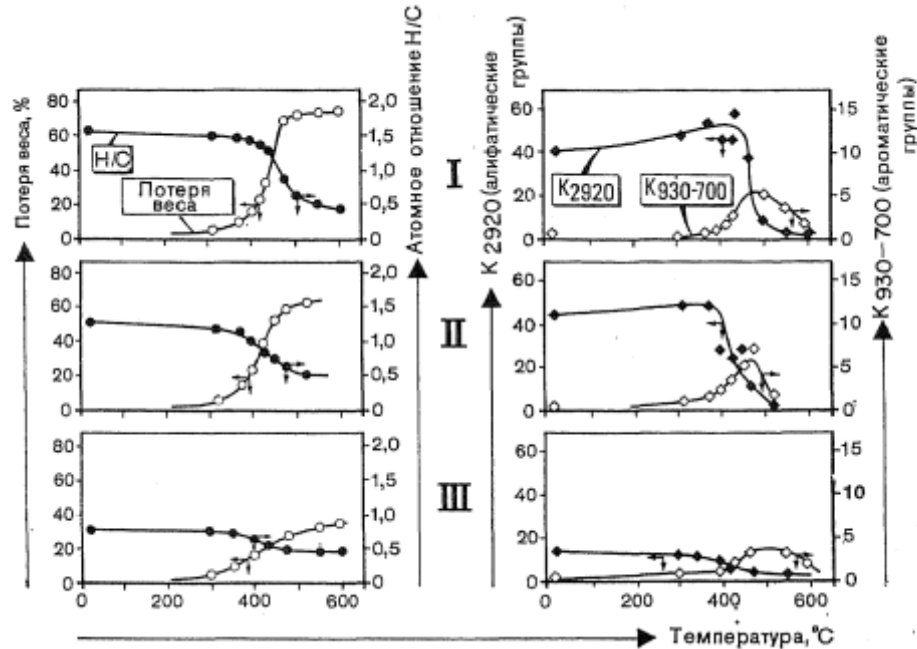


Рисунок 3.3 – Изменение состава керогена во время его искусственной эволюции при нагреве [Тиссо, Вельте, 1981]

3) При температурах от 470–500 до 600 °С кероген теряет вес очень медленно и незначительно. В это время происходят основная перестройка

структуры керогена. Пакеты ароматических слоев образуют скопления или агрегаты размером от 100 до 200 Å. В то же время интенсивность поглощения ароматических групп СН в ИК-спектрах и парамагнитная восприимчивость уменьшаются (см. рисунок 3.3), а отражательная способность повышается с 2 до 3 %. Все эти изменения наблюдаются и в природных образцах с очень больших глубин. Этот этап искусственной эволюции соответствует метагенезу.

Рисунки 3.2 и 3.3 позволяют сравнить некоторые результаты, полученные при искусственном нагреве керогенов типов I, II и III. Качественные изменения вполне сопоставимы, однако в количественном отношении эволюция керогенов различных типов зависит от первоначального состава. Как показывают измерения потери веса, наибольшее количество продуктов реакции при нагреве дают керогены I типа, наименьшее – керогены III типа. Отношение легких углеводородов к углеводородам со средним молекулярным весом (газ/нефть) для керогена I типа низкое, для керогена типа II – умеренное и для керогена III – высокое. Кроме того, преобразование керогена III типа происходит постепенно и растянуто на широкий диапазон температур, в то время как для керогена типа I этот диапазон узкий, а температура максимальной потери веса выше.

Очень важным результатом опытов по нагреву керогенов является поэтапное совпадение изменений их свойств при быстрой высокотемпературной эволюции в лабораторных условиях и медленной низкотемпературной эволюции в природе. Соответствующие данные элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и исследования методом микродифракции электронов схожи. Они доказывают идентичность состава и структуры сопоставляемых пар керогенов. Следовательно, исходный потенциал и характер поведения данного керогена в глубоких частях бассейна можно определить по образцам пород той же свиты с небольшой глубины от поверхности или из обнажений. Все это дает основание переносить результаты лабораторного моделирования на природные процессы.

Другие работы, связанные с нагревом керогена, больший акцент уделяют жидким продуктам пиролиза. При этом очевидно, что состав продуктов

пиролиза керогена отличен от состава углеводородов нефти хотя бы потому, что в продуктах пиролиза обычно в значительных количествах присутствуют олефины, в частности алкены-1, чего не наблюдается в нефтях. В общем состав высокотемпературного пиролиза керогена несколько напоминает состав продуктов пиролиза некоторых сланцев. В то же время при длительном низкотемпературном нагреве керогена углеводороды образуются постепенно. Здесь успевают происходить процессы перераспределения водорода, характерные для превращений органических соединений, адсорбированных на алюмосиликатах (глинах), и, как результат, образуются насыщенные и ароматические углеводороды, т.е. образуются углеводородные смеси, по составу более близкие к нефтяным [Петров, 1984].

Работ, в которых проводится анализ газовых продуктов пиролиза керогена, также много. Однако результаты экспериментов для одной и той же породы могут сильно варьироваться. Связано это с условиями проведения эксперимента.

Обычно пиролиз проводят в автоклаве, который является замкнутой системой, поэтому образовавшийся в результате первичного крекинга битумоид не может покинуть реакционный сосуд и подвергается вторичному крекингу с образованием большего количества низкомолекулярных углеводородов. Подобный эксперимент описан в статье [Савельев и др., 2016], где автор ставит перед собой цель выявить закономерности образования газообразных продуктов при термолизе нерастворимого органического вещества в среде растворителей (вода, бензол, изопропанол).

В случае on-line пиролиза (пирогазовая хроматография) образовавшиеся газообразные и жидкие углеводороды отводятся в специальную охлаждаемую ловушку, что препятствует процессам вторичного крекинга, а затем анализируются. Данным методом в работе [Бушнев, 2007] исследовано влияние термической зрелости керогена горючего сланца (возраст J_3V_2) на состав пиролитических газов. По результатам работы установлено, что выход газовых компонентов (без воды) исследованной выборки изменяется от 100 до 240 мг/г $C_{орг}$, а выход суммы УВ газов – от 15 до 100 мг/г $C_{орг}$.

Отдельного внимания заслуживает работа Рогозиной Елены Александровны (под редакцией С.Г. Неручева) [Рогозина, 1983], в которой приводятся результаты оценки масштабов генерации битумоидов и газов органическим веществом бажендовской свиты (БС), на основе выборки образцов различной степени катагенеза от ПК₃ до МК₃ (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Масштабы генерации битумоидов, УВ газов и эмиграции битумоидов при катагенезе органического вещества бажендовской свиты [Рогозина, 1983]

Градация катагенеза	Глубина погружения, км	Генерация газа, вес. % от исходного ОВ	Интенсивность генерации на 0.1 км	Генерация битумоида, вес. % от исходного ОВ	Интенсивность генерации на 0.1км	Эмиграция битумоида вес. % от исходного ОВ	Интенсивность эмиграции на 0.1 км
ПК ₃ (Б)	1,5	0,0					
	1,6	1,0	1,0				
	1,7	1,8	0,8				
	1,8	3,0	1,2				
	1,9	4,8	1,8	0,0		0,0	
МК ₁ (Д)	2,0	6,3	1,5	1,7	1,7	1,4	1,4
	2,1	6,4	0,1	3,3	1,6	1,6	0,2
	2,2	6,6	0,2	4,8	1,5	2,8	1,2
	2,3	6,8	0,2	14,0	9,2	13,1	10,3
	2,4	7,0	0,2	17,8	3,8	17,6	4,5
	2,5	7,1	0,1	17,8	0,0	15,8	0,0
МК ₂ (Г)	2,6	7,4	0,3	17,8	0,0	16,4	0,6
	2,7	8,8	1,4	17,8	0,0	16,7	0,3
	2,8	8,8	0,0	21,0	3,2	18,0	1,3
	2,9	8,8	0,0	22,3	1,3	19,0	1,0
	3,0	8,8	0,0	24,5	2,2	20,6	1,6
	3,1	10,1	1,3	25,1	0,6	21,0	0,4
	3,2	11,4	1,3				
МК ₃ (Ж)	3,3	12,37	1,3				
	3,4	14,0	1,3				

3.1. Постановка эксперимента по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза

Для проведения опытов создана экспериментальная установка (Рисунок 3.4), представляющая собой металлический реактор объемом 12 мл. Реактор через трубки и краны соединен со стеклянной емкостью для сбора выделившихся в ходе пиролиза жидких и газообразных продуктов. На емкости нанесена шкала для измерения объема, выделившегося газа. Также емкость соединена со стеклянным сосудом, в который заливается солевой раствор (насыщенный р-р NaCl).

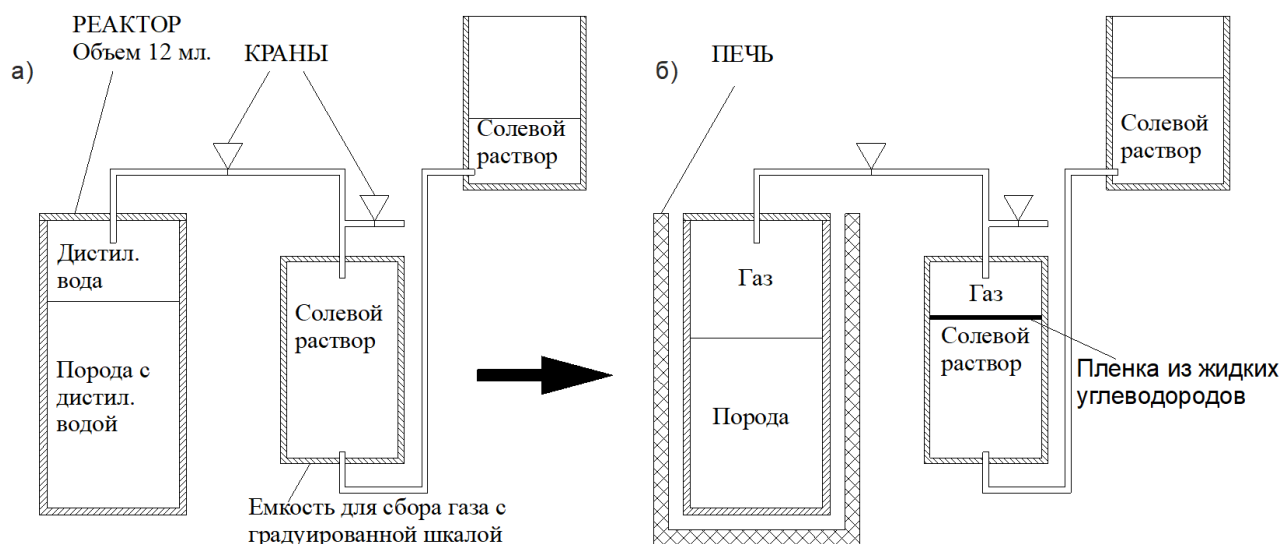


Рисунок 3.4 – Схема установки для моделирования генерации углеводородов в ходе пиролиза (а – на момент начала эксперимента, б – в ходе эксперимента)

Образец породы дробится в количестве достаточном для проведения серии экспериментов. Надробленная порода массой около 10–12 грамм засыпается в реактор и заливается дистиллированной водой. Реактор плотно закрывается. Стеклянный сосуд заполняется солевым раствором. Краны открываются так, чтобы солевой раствор из сосуда, вытесняя воздух, заполнил емкость для сбора газа, а также все трубки (см. рисунок 3.4, а). Реактор помещается в печь.

По мере увеличения температуры реактора происходят процессы испарения дистиллированной воды и углеводородов, насыщающих поровое пространство породы, затем крекинг органического вещества. Продукты пиролиза поступают в

емкость для сбора газа и постепенно вытесняют солевой раствор. При этом средние и высокомолекулярные углеводороды конденсируются в трубке или в емкости для сбора газа в виде тонкой пленки (см. рисунок 3.4, б). По завершении эксперимента с помощью системы кранов отбирают газ, определяют его количество и исследуют.

В ходе тестовых экспериментов было установлено, что оптимальная температура для проведения пиролиза составляет 400 °С. При более низких температурах (300–350 °С) процесс деструкции органического вещества идет очень медленно, что не позволяет добиться требуемой степени реализации генерационного потенциала за приемлемый временной интервал. При более высоких температурах (450–500 °С) деструкция органического вещества идет быстро, поэтому затруднительно добиться низкой степени реализации генерационного потенциала. Исследования выполняются в два этапа. На первом этапе проводится серия экспериментов, в ходе которых исходный образец породы выдерживается при 400 °С различные временные интервалы, по истечении которых отбирается проба газа. Это позволяет сопоставить объем газа и степень трансформации органического вещества. На втором этапе проводится один эксперимент. В ходе эксперимента порода выдерживается при 400 °С, а газ отбирается каждый раз, как только набирается определенный объем. Это позволяет проследить динамику генерации тех или иных газовых компонентов.

Глава 4. КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Область исследований охватывает южные районы Западной Сибири, включая центральные и восточные части Ханты-Мансийского автономного округа и западную часть Томской области (Рисунок 4.1). Далее представлен краткий обзор стратиграфии, палеогеографии и тектоники данной области на основе работ А.Э. Конторовича, В.А. Конторовича и Б.Н. Шурыгина [Конторович А.Э. и др., 1994; 2013; Шурыгин и др., 2000; Конторович В.А. и др., 2001].

4.1. Роль баженовской свиты в формировании нефтегазоносности Западной Сибири и ее стратиграфия

Впервые баженовская свита как самостоятельное геологическое тело была выделена Ф.Г. Гурами в 1959 году при изучении разреза скважины 1Р Большереченской площади. Она получила свое название по пос. Баженово Омской области. Толща хорошо выдержана по латерали и прослежена в южных, центральных и северных вплоть до Уренгоя районах Западной Сибири на площади около 1 млн км². Обычно свита трансгрессивно залегает на отложениях верхевасюганской подсвиты или согласно перекрывает аргиллиты георгиевской свиты.

В начале изучения Западно-Сибирской равнины предполагали, что битуминозные отложения имеют сравнительно однородное литологическое строение. Однако по мере накопления фактического материала оказалось, что это не так. В настоящее время принято считать, что на большей части Западной Сибири баженовский горизонт представлен битуминозными аргиллитами, включая баженовскую и частично марьяновскую, даниловскую, яновстанскую и другие свиты. Его нижняя граница проведена в нижней части нижневолжского подъяруса, верхняя – в низах нижнего берриаса. В качестве нефтеносного горизонта рассматривается как пласт Ю₀ [Решение 6-го МСС..., 2004].

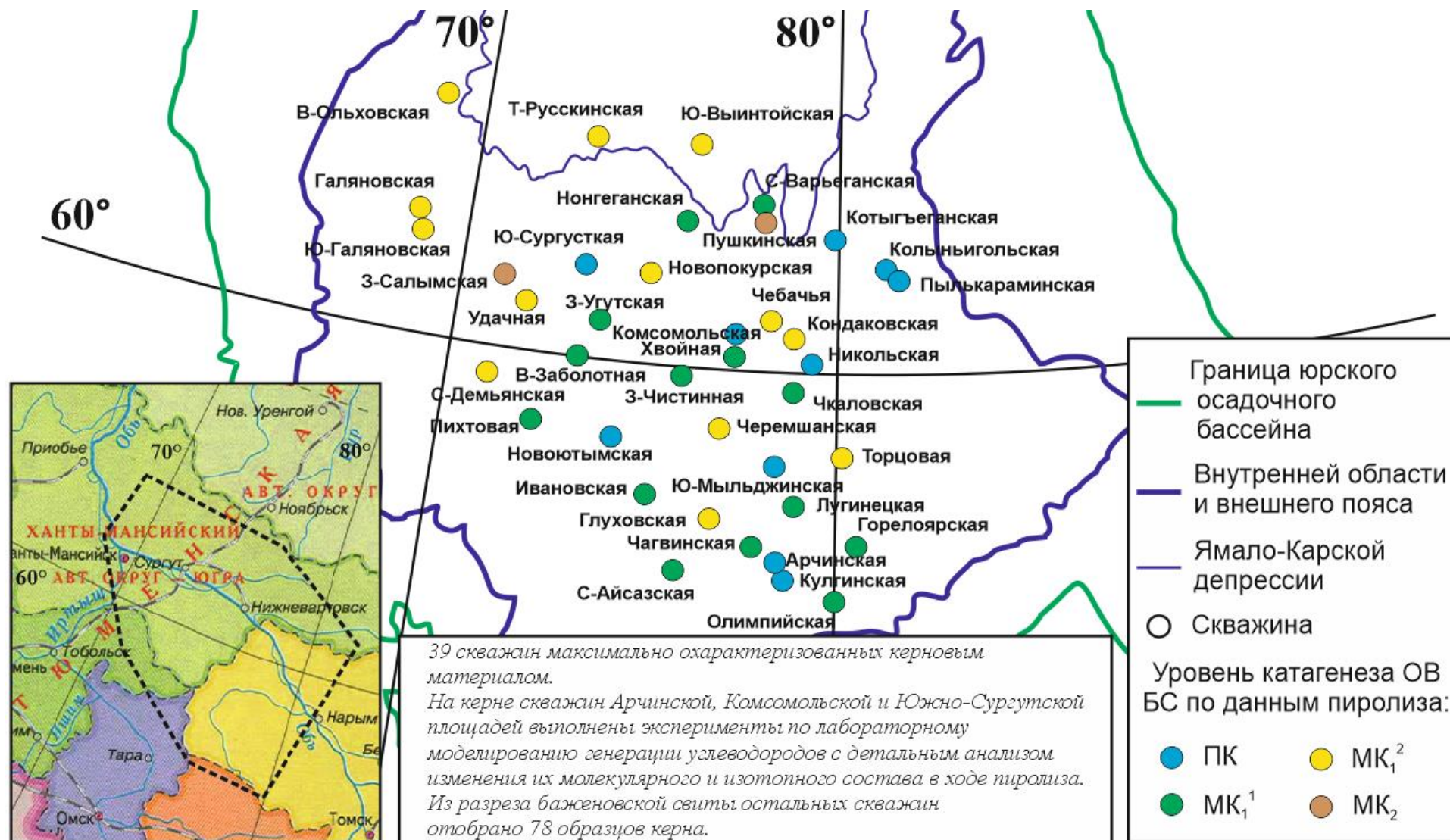


Рисунок 4.1 – Район исследований [Кашапов и др., 2020]

В рамках структурно-фациального районирования келловей и верхней юры Западной Сибири [Решения 6-го МСС..., 2004] исследуемая территория охватывает Обь-Ленскую область морского седиментогенеза и Омско-Чулымскую область переходного седиментогенеза (Рисунок 4.2, 4.3). Здесь баженовская свита представлена аргиллитами битуминозными черными с коричневатым оттенком, массивными, плитчатыми, листоватыми, с прослоями радиоляритов, глинистых известняков, остатками морских фоссилий. В аномальных разрезах она содержит прослой песчаников, алевролитов, небитуминозных аргиллитов. Мощность свиты около 30 м, иногда достигает 90 м.

Понимая специфичность баженовской свиты, ее отличие от доманикитов и нефтяных сланцев, Н.Б. Вассоевич назвал эти отложения «баженовитом» [Вассоевич, 1972]. Этот термин ряд исследователей не отличают от термина «баженит», что совсем не одно и то же. «Баженитом» И.И. Нестеров назвал преимущественно микрослоистые коллекторские разновидности пород в толще баженовской свиты [Нестеров и др., 1987].

В публикациях [Занин и др., 1997, 2008; Конторович и др., 1998] баженовская свита разделена на две группы. Первая – «баженовиты», включающая глинисто-кремнистые породы и силициты, а вторая – аргиллиты.

В работе [Панченко и др., 2016] описана последовательность слоев и пачек баженовского горизонта на основе самых представительных разрезов салымской группы месторождений и скоррелированной с другими площадями. По комплексу литологических, геохимических и палеонтологических данных, соотнесенных с ГИС, авторы расчленяют баженовский горизонт на два контрастных интервала: нижнюю и верхнюю толщи, каждая из которых состоит из трех пачек.

Баженовская свита богата органическим веществом, которое играет важную роль в ее формировании [Конторович и др., 1975]. Содержание органического углерода в аргиллитах иногда достигает 20 % и более. Накопление баженовской свиты происходило в восстановительных условиях глубоководного морского бассейна с периодичным сероводородным заражением наддонных вод. Эти

условия предопределили свойства органического вещества пород, которое по классификации Тиссо и Вельте ассоциируют с керогеном типа II.

В соответствии с классификационной системой Тиссо и Вельте кероген подразделяется на три типа (I, II и III) в зависимости от его элементного состава и эволюционного пути, определяемого диаграммой Ван Кревелена, связывающей отношение Н/С и О/С (в модифицированных видах связаны пиролитические параметры $HI-T_{max}$, $HI-OI$). Основные химические различия заключаются в том, что I тип керогена представлен в основном нормальными и разветвленными парафинами с небольшим содержанием нафтенных и ароматических соединений. В керогене типа II преобладают нафтенны и ароматические соединения. III тип керогена характеризуется высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов, кислородсодержащих функциональных групп и некоторых твердых парафинов.

Помимо особого литологического состава и высокой битуминозности баженовская свита характеризуется рядом уникальных свойств по сравнению с породами выше- и нижележащих горизонтов. В частности, она обладает высоким содержанием микроэлементов, таких как бор, ванадий, кобальт, марганец, медь, молибден и никель, а также сульфидного железа и фосфора. Ее породы характеризуются низкой плотностью, высокими значениями нейтронного гамма каротажа, низкими показаниями индукционного каротажа, низкими скоростями распространения продольных сейсмических волн, высокой естественной радиоактивностью и высоким значением кажущегося сопротивления [Гурари и др., 1988]. Эти свойства, а также широкое площадное распространение делают ее надежным стратиграфическим репером в разрезе мезозойских отложений Западной Сибири.

Баженовская свита на большей территории своего распространения вступила в главную фазу генерации нефти [Конторович, Фомин, 2009; Фомин, 2005]. В центральных районах Западной Сибири, где наблюдается высокая концентрация органического вещества и высокая степень его катагенетической преобразованности, плотность генерации жидких углеводородов достигает

5,0 млн т/км² [Ларичев и др., 1999; Лопатин и др., 1998, 2001]. Сотрудники ИНГГ СО РАН [Конторович и др., 1999] считают, что более 80 % общих запасов жидких углеводородов Западной Сибири являются продуктом нефтеобразования в баженовской свите.

Благодаря высокому содержанию органического вещества, высокой степени зрелости и широкому распространению, баженовская свита считается ключевым источником нефти в Западной Сибири.

Залежи углеводородов, связанные с баженовской свитой, имеют широкое стратиграфическое распространение. В Западной Сибири основные запасы сосредоточены в песчано-глинистых клиноформах неокома, которые являются проводником углеводородных флюидов в отложения апт-альб-сеномана. В районах, где песчано-глинистые отложения неокома замещаются глинистыми отложениями, миграция флюидов становится затрудненной, и в случае наличия коллектора флюиды могут мигрировать в подстилающие песчаные горизонты. При перекрытии и подстилании баженовской свиты глинистыми отложениями, под давлением формируется трещиноватый глинистый коллектор. На данный момент известно более 70 месторождений с промышленными запасами нефти в баженовской свите [Афанасьев и др., 2010]. Практически все они локализованы в центральных районах Широкого Приобья.

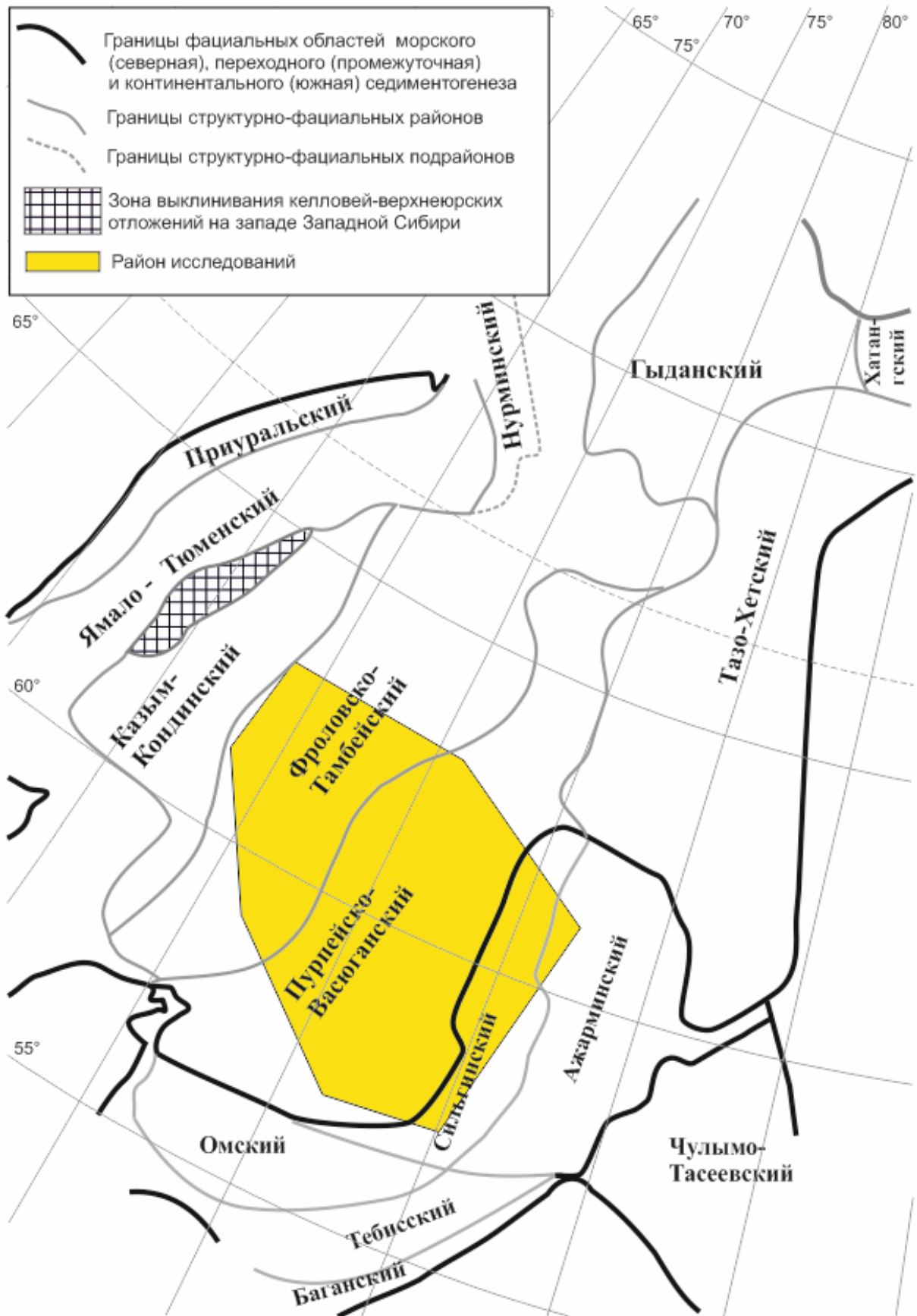


Рисунок 4.2 – Схема структурно-фациального районирования келловей и верхней юры Западной Сибири [Решение 6-го МСС..., 2004]

4.2. Палеогеография времени накопления баженовского горизонта

В волжско-берриасское время позднеюрская трансгрессия в Сибири достигла своего максимума. Морская акватория почти полностью покрыла Западно-Сибирскую плиту. Площадь бассейна достигала 2 млн км², причем около 1 млн км² занимали фации глубокой зоны. За время волжско-берриасского периода в осадочном бассейне накопилось около 170 трлн тонн осадков, включая 18 трлн тонн преимущественно планктоногенного органического вещества [Брадучан и др., 1986].

В глубоководных центральных участках отложений формировались черные и буровато-черные осадки баженовской и тутлеймской свит богатые углеродом, кремнием и глиной. К периферии осадочного бассейна они сменялись глинистыми и песчанисто-глинистыми отложениями гольчихинской, даниловской, марьяновской и яновстанской свит.

Минералогический состав баженовских пород включает аутигенный кремнезем, кероген, глинистый материал, кальцит, пирит. Основным источником кремнезема – радиолярии, карбонаты в основном также биогенного происхождения. Содержание пирита, образующийся в результате бактериальной сульфатредукции в диагенезе, достигает 15 %. Глинистый материал, единственный абиогенный компонент, поступал в осадочный бассейн в форме взвесей и коллоидов.

В центральной зоне баженовского палеобассейна можно выделить несколько ключевых этапов процесса накопления осадков, каждый из которых имеет свои особенности.

На начальном этапе развития бассейна основным процессом было накопление радиоляриевых кремнистых осадков, обусловленное высокой биологической активностью радиолярий при одновременно низком поступлении глинистых материалов. Доля аутигенного кремнезема в отложениях для этого периода равна примерно 80 %.

Второй этап характеризуется увеличением привноса глинистых материалов и повышением продуктивности фитопланктона, богатого углеродом и водородом, что привело к изменению состава накапливающихся осадков. В этот период глинистый материал и кремнистые остатки радиолярий составляли примерно 20 % и 50–60 % соответственно от объема осадков, доля органического вещества достигала 50 % [Конторович А.Э. и др., 2013].

На третьем этапе развития баженовской формации происходил активный процесс осадконакопления, в котором, наряду с радиоляриями, значительную роль играли кокколитофоридовые водоросли. Здесь вместе с аутигенным кремнеземом (20–30 %) отлагается кальцит (20–30 %) и увеличивается поступление глинистого материала (до 25–40 %). Содержание органического вещества, как и на предыдущем этапе, высоко.

Четвертый, заключительный этап формирования свиты характеризовался интенсификацией привноса глинистого материала, в результате чего основной массой осадков стали глинистые отложения. Это привело к изменению условий существования для зоопланктона и фитопланктона, снижению биогенной составляющей в отложениях.

4.3. Факторы, контролировавшие накопление органического вещества в баженовской свите

В исследованиях, проведенных авторами [Конторович, 1974, 1976; Бладучан, 1986; Гурари, 1988; Захаров, 2006], подробно рассмотрены и обобщены основные факторы, влияющие на накопление органического вещества в баженовской свите, а также условия его преобразования в осадках.

Первичная природа органического вещества

Обычно первичная природа органического вещества связывается с бесскелетными, кремнескелетными организмами и растительным материалом. Согласно предположениям С.И. Филиной [Филина и др., 1984] основными источниками органического вещества в баженовской свите были планктонные

организмы, радиолярии и водоросли. Другие исследователи [Дорофеева и др., 1983] отмечают прямую связь между содержанием органического вещества и органогенным кремнеземом, однако признают необязательность этой связи для некоторых районов. В работе [Брадучан и др., 1986] отмечается, что кремнистые организмы играли второстепенную роль в накоплении органического углерода в баженовской свите, в то время как основное количество органического вещества поступало в результате «смены поколений одноклеточных зеленых водорослей». В более поздних исследованиях [Занин и др., 2008] было показано, что органическое вещество баженовской свиты связано в основном с организмами без скелетов, при незначительном участии организмов с кремнистыми скелетами.

Темпы накопления осадков

В баженовском море скорость накопления осадков значительно варьировались в зависимости от ассиметричного рельефа дна. На востоке и юго-востоке дно было широким и пологим, в то время как на западе и юго-западе оно было значительно более узким и крутым. Терригенные осадки накапливались в широкой и мелководной зоне шельфа, выступающей в роли буфера между сушей и открытым морем. При этом западные источники сноса оказывали незначительное влияние на процесс осадконакопления в центральной части бассейна. В центральной зоне за счет медленного притока терригенного материала с суши на протяжении 5–6 миллионов лет существовал режим некомпенсированного накопления осадков, при котором средняя скорость прогибания дна составила 0,012–0,015 мм/год, а средний темп накопления осадков – 0,002–0,003 мм в год. Большая часть биогенного материала доставлялась на дно в форме сапропелевых отложений и сохранялась в анаэробных условиях.

В исследовании А.Э. Конторовича [Конторович, 1976] были изучены закономерности накопления терригенных и органических осадков в баженовском море, что привело к выявлению двух основных типов взаимосвязей. Первый тип наблюдается в батимальной зоне, где замедление скорости осадконакопления терригенного материала сопровождается ускорением захоронения органического

вещества. Второй тип охватывает остальные территории и отличается тем, что с увеличением скорости накопления терригенных осадков, скорость захоронения органического вещества сначала повышается медленно, достигает пика седиментации 120–130 т/км² в год, после чего идет на убыль. Предполагается, что это связано с интенсивным окислением органического вещества при низкой скорости накопления осадков и с разбавлением органики минеральной фракцией при высокой скорости осадконакопления.

Соленость

Большинство исследователей считают, что воды баженовского моря имели нормальный солевой режим. Это мнение подтверждается многочисленными находками остатков морских организмов различных групп: головоногих (аммонитов, белемнитов, теутид), планктона (радиолярий, птероспермелл и др.) и бентоса (бухий, иноцерамов). Слабое опреснение могло происходить только в краевых частях бассейна, преимущественно на юго-востоке [Брадучан и др., 1986].

Среднее содержание бора в изучаемых отложениях составляет 0,0070 %, а величина бор-галлиевого соотношения – 6,40, т.е. соленость вод бассейна седиментации была в целом близка к нормальной морской (2,5–3,0 %), но ниже современной океанической (3,5 %) [Нестеров и др., 1987].

Температура

Исследователи считают, что в волжском веке климат в баженовском море был субтропическим. Среднегодовые температуры поверхностных вод достигали +20–22 °С на юге и +14–16 °С на севере, в то время как придонные воды были более прохладными, не ниже +8–10 °С.

Глубина

Наиболее прогнутая часть баженовского моря имела глубины равные 300–400 м. Некоторые исследователи также допускают и более значительные величины глубин – до 600–700 м. Латеральные аналоги баженовской свиты на периферии бассейна формировались при меньших глубинах. Например,

отложения марьяновской виты на юго-востоке Западной Сибири происходило на глубине порядка 200 м.

Газовый режим придонных вод

Дискуссии относительно газового режима придонных вод баженовского моря вызваны разными точками зрения исследователей.

Большинство специалистов по органическому веществу и геохимии считают, что на дне баженовского моря безусловно присутствовало сероводородное заражение. Возможно, зона заражения сероводородом не была стабильной и могла перемещаться как по вертикали в водной массе, так и по площади [Гурари, Матвиенко, 1980]. Некоторые ученые предполагают, что иловые наддонные воды были либо обеднены кислородом, либо полностью лишены его [Конторович и др., 1974].

Широкое распространение бентоносных организмов на территории всего баженовского горизонта, свидетельствует против постоянного и повсеместного заражения придонных вод сероводородом. Они могли бы выжить в такой среде.

Таким образом, наиболее вероятным кажется предположение о том, что в придонных водах псевдоабиссальной впадины мог существовать переменный газовый режим: то кислородный, то бескислородный, вплоть до сероводородного заражения [Брадучан и др., 1986].

4.4. Тектоника

Западно-Сибирский осадочный бассейн представляет собой молодую эпигерцинскую платформу, которая характеризуется ассиметричной депрессией, заполненной отложениями мезозойско-кайнозойского возраста. Мощность отложений увеличивается от краев к центру и на север. Площадь депрессии составляет более 2,5 миллионов квадратных километров. Термин «геоснеклиза», предложенный Ю.А. Кузнецовым и Ю.А. Косыгиным, подчеркивает уникальные черты этой области по сравнению с типичными платформами.

Внутри Западно-Сибирской геосинеклизы выделяют Внешний пояс и Внутреннюю область. Внешний пояс характеризуется наличием крупных моноклинальных структур и небольшим развитием крупных замкнутых структур. Внутренняя область включает в себя Ямало-Карскую депрессию и Среднеобскую региональную ступень.

Среднеобская региональная ступень занимает южную часть Внутренней области Западно-Сибирской геосинеклизы. Кровля юрских отложений здесь находится на глубине от 2160 до 2800 метров. Район исследований охватывает все ее положительные и отрицательные надпорядковые структуры и структуры 0 порядка: Красноленинскую мегамоноклизу, Хантейскую гемиантеклизу, Обь-Васюганскую гряду, Куржинскую гряду, Верхневасюганскую антеклизу, Мансийскую синеклизу и Колтогорско-Нюрольский желоб (Рисунок 4.4).

Ямало-Карская депрессия располагается в северных районах Западно-Сибирской геосинеклизы. На юге этой депрессии выделяется Южно-Надымскую мегамоноклизу, в пределах которой наблюдается постепенное увеличение глубины залегания юрских отложений в северо-восточном направлении. Она входит в район исследований (см. рисунок 4.4).

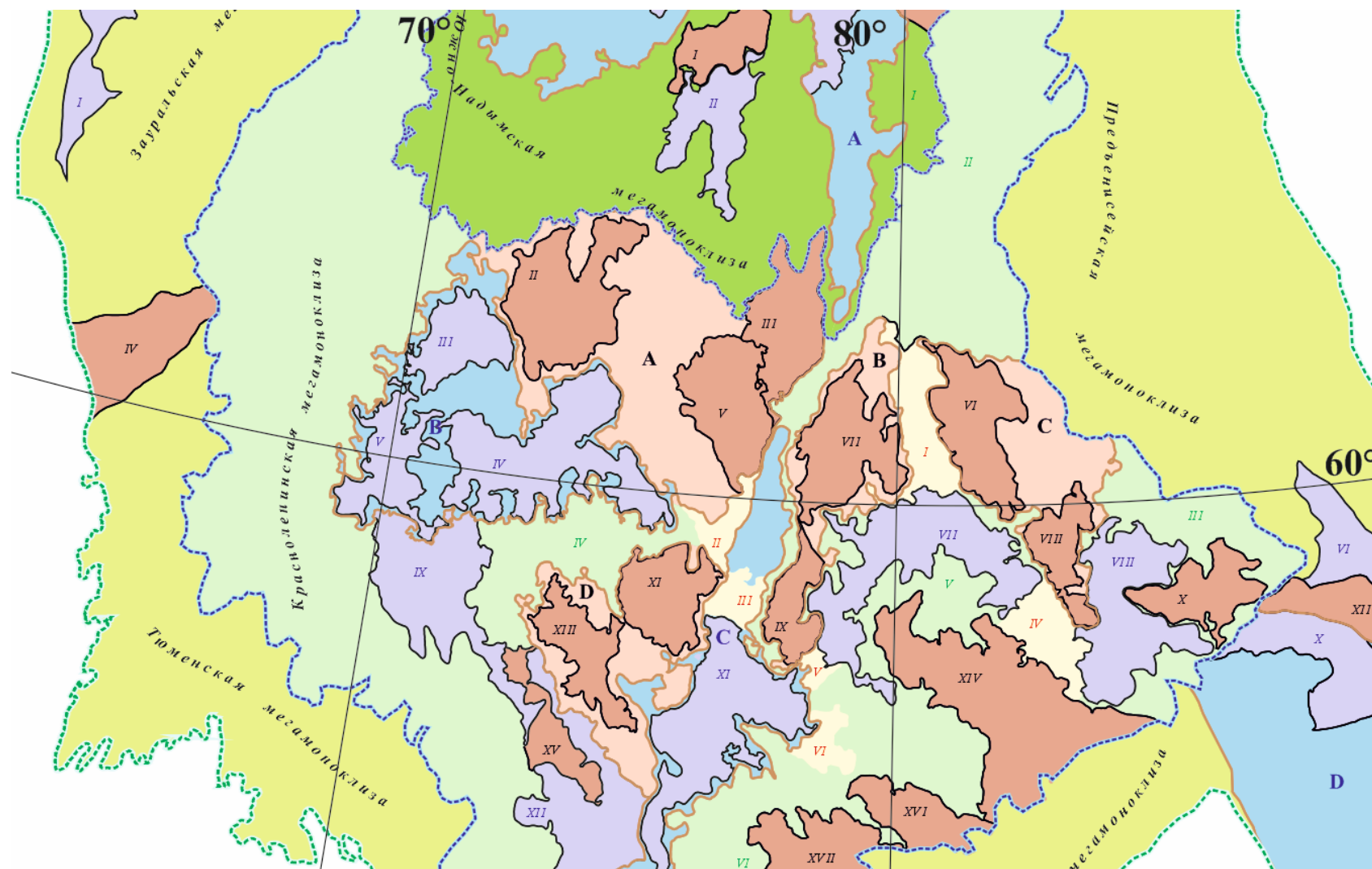
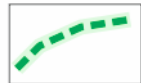


Рисунок 4.4 – Фрагмент тектонической карты юрского структурного яруса Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции [Конторович и др., 2001]

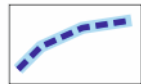
Условные обозначения к рисунку 4.4.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

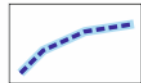
ГРАНИЦЫ



юрского осадочного бассейна



Внутренней области и
Внешнего пояса



Ямало-Карской депрессии



надпорядковых структур

ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ:

ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ

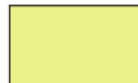


Надпорядковые,
0 порядка



I порядка

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ



мегамоноклизы
Внешнего пояса



мега-, мезо-,
моноклинали
Ямало-Карской
депрессии

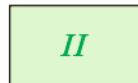
ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ



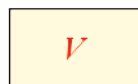
Надпорядковые,
0 порядка



I порядка



мега-, мезо-,
моноклинали
Обской ступени



мега-, мезо-,
седловины

ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

надпорядковые, 0, I, порядков

ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ

Надпорядковые структуры и структуры 0 порядка

- | | |
|---|-----------------------------|
| A | Хантейская гемиантеклиза |
| B | Обь-Васюганская гряда |
| C | Куржинская гряда |
| D | Верхневасюганская антеклиза |

Структуры I порядка

- | | |
|------|------------------------------------|
| I | Северный свод |
| II | Сургутский свод |
| III | Варьеганско-Тагринский мегавыступ |
| IV | Шаймский мегавыступ |
| V | Нижневартовский свод |
| VI | Пыль-Караминский мегавал |
| VII | Александровский свод |
| VIII | Пайдугинский мегавал |
| IX | Средневасюганский мегавал |
| X | Владимировский структурный мегамыс |
| XI | Каймысовский свод |
| XII | Казачинский мегавыступ |
| XIII | Верхнедьяновский мегавал |
| XIV | Парабельский наклонный мегавал |
| XV | Пологрудинский мегавал |
| XVI | Калгачский наклонный мегавал |
| XVII | Межовский структурный мегамыс |

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ

Надпорядковые структуры и структуры 0 порядка

- | | |
|---|-----------------------------------|
| A | Среднепурский наклонный мегажелоб |
| B | Мансийская синеклиза |
| C | Колтогорско-Нюрольский желоб |
| D | Тегульдская мегагемиантеклиза |

Структуры I порядка

- | | |
|------|--|
| I | Висимский наклонный мегапрогиб |
| II | Пякупурско-Ампутинский наклонный мегапрогиб |
| III | Тундринская мегавпадина |
| IV | Юганская мегавпадина |
| V | Нижнедьяновская мегавпадина |
| VI | Кетский мегаврез |
| VII | Усть-Тымская мегавпадина |
| VIII | Восточно-Пайдугинская мегавпадина |
| IX | Среднетобольский наклонный мегапрогиб |
| X | Киселевский структурный мегазалив |
| XI | Нюрольская мегавпадина |
| XII | Муромцевско-Седельниковский наклонный мегапрогиб |

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Мега-, мезо-, моноклинали

- | | |
|-----|-------------------------------------|
| I | Восточно-Пурская мегамоноклинали |
| II | Красноселькупская моноклиза |
| III | Владимировская мезоноклинали |
| IV | Северо-Дьяновская мегамоноклинали |
| V | Северо-Парабельская мегамоноклинали |
| VI | Северо-Межовская мегамоноклинали |

Мега-, мезо-, седловины

- | | |
|-----|----------------------------------|
| I | Караминская мегаседловина |
| II | Ледяная мезоседловина |
| III | Черемшанская мезоседловина |
| IV | Зайкинская мезоседловина |
| V | Шингинская мезоседловина |
| VI | Чузикско-Чижанская мезоседловина |

Глава 5. МАТЕРИАЛ, СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Баженовская свита является достаточно монофациальной толщей, однако при ближайшем рассмотрении в ней выделяются отдельные пачки сложенные различными литотипами пород. Эти пачки могут отличаться содержанием органического вещества [Панченко и др., 2016]. Результаты пиролитического анализа баженовской свиты свидетельствуют, что при вариациях в содержании органического углерода (*ТОС*) пиролитические параметры, характеризующие фациальные условия осадконакопления (водородный индекс *HI* и кислородный индекс *OI*), во всем разрезе сохраняют достаточно устойчивые значения, указывая на стабильные резковосстановительные условия осадконакопления (Рисунок 5.1). Изменение *ТОС* и *HI* всегда контрастно на контакте подошвы баженовской свиты и подстилающих отложений, что позволяет по пиролитическим данным уверенно проводить ее нижнюю границу. В верхней части свиты при переходе к глинистым породам перекрывающих отложений практически всегда выделяется зона монотонного снижения *ТОС*, сопровождающегося ухудшением качества *ОВ* (уменьшением *HI*) [Гончаров, Кашапов и др., 2016].

Для исследований выбирались скважины (см. рисунок 4.1), в которых более 70 % разреза баженовской свиты представлено керновым материалом. На основе данных пиролиза, полученных в ходе многолетней работы, были построены зависимости изменения пиролитических параметров с глубиной (см. рисунок 5.1). Из интервалов, в которых значения водородного и кислородного индексов имели стабильные значения, отбирались образцы пород на исследования.

Из скважины Западно-Угутской площади отобрано 9 образцов керна (см. рисунок 5.1, красные точки). Их кинетические исследования позволят проследить изменение значений кинетических параметров по разрезу баженовской свиты.

Из скважин Арчинской, Комсомольской и Южно-Сургутской площадей было отобрано по одному образцу керна баженовской свиты для экспериментального моделирования генерации углеводородов в ходе пиролиза. Целью здесь является построение зависимости выхода углеводородов состава C_1-C_5 от степени трансформации органического вещества, на ее основе будет выполнен расчет двухкомпонентной кинетической модели.

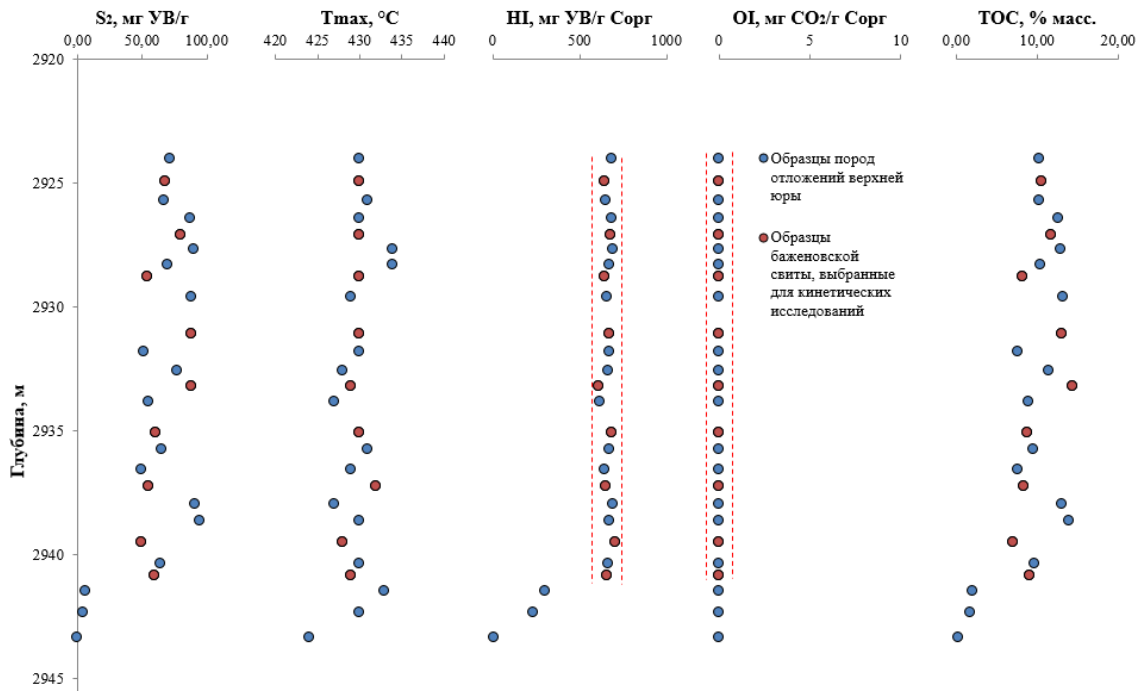


Рисунок 5.1 – Изменение пиролитических параметров для разреза баженовской свиты скважины Западно-Угутской площади

Из разреза баженовской свиты остальных скважин было отобрано по 2 образца керна, за исключением Северо-Айсазской площади – 1 образец. Скважины специально выбирались таким образом, чтобы органическое вещество баженовской свиты в них находилось на различных этапах естественной катагенетической преобразованности от ПК₃ до МК₂ (см. рисунок 4.1). Это позволит проследить изменение кинетических параметров органического вещества с ростом катагенеза, с ростом реализации генерационного потенциала.

Таким образом, всего на кинетические исследования органического вещества баженовской свиты был отобран 81 образец керна из 39 скважин. В

Приложении А указаны глубины отбора образцов и результаты их пиролиза в цикле Bulk Rock. Схема исследований образцов отражена на Рисунке 5.2.

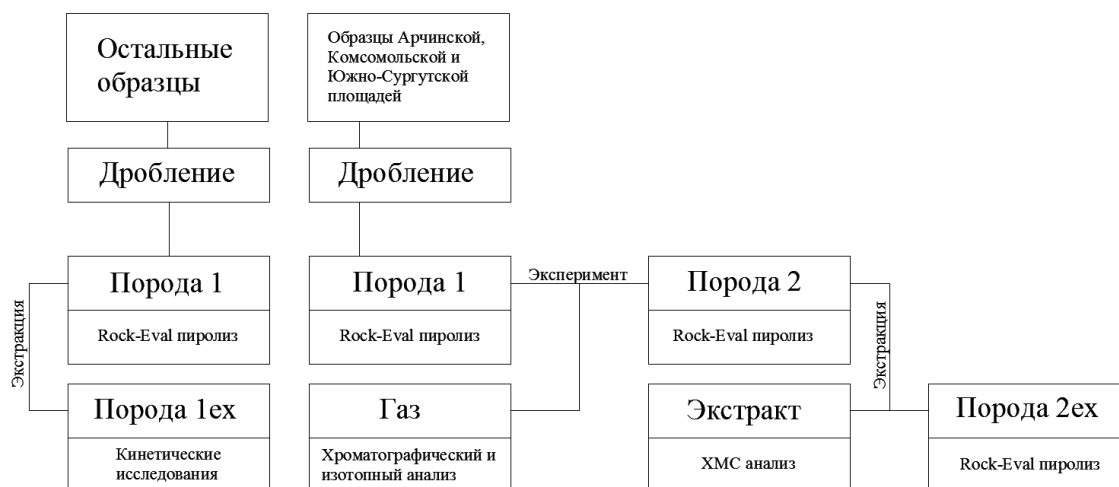


Рисунок 5.2 – Схема исследования образцов

Дробление

Все образцы пород при необходимости были очищены от внешних загрязнений. Измельчение породы осуществлялось в ступке вручную. На дальнейшие исследования отбиралась фракция с размером зерна 0,25 мм и менее.

Получение экстрактов и сушка образцов

Удаление битумоидов из порового пространства пород велось методом экстракции органическим растворителем – хлороформом – в аппарате Сокслета. Длительность этапа экстракции составляла около 40 часов. Экстракция считалась завершенной, если свежая порция растворителя в экстракционной колбе после 10 часов экстракции не меняла свой цвет или окрашивалась незначительно [Успенский, 1975]. Отгон хлороформа осуществлялся на ротационном испарителе при температуре водяной бани не более 40 °С. Сушка образцов пород после экстракции велась при температуре 80 °С в течение 24 часов.

Rock-Eval пиролиз

Исследования выполнялись на приборе Rock-Eval 6 Turbo в цикле Bulk Rock. В таблице 1.1 приведена его температурная программа. В таблицах 1.2 и 1.3 отражен список определяемых и расчетных параметров.

Кинетические исследования

Исследования выполнялись на приборе Rock-Eval 6 Turbo в цикле Optkin при трех скоростях нагрева. Температурная программа цикла приведена в таблице 2.1.

В главе 6 обработка экспериментальных данных осуществлялась в программном продукте Optkin французской фирмы Veicir-Franlab. Расчет оптимального значения частотного фактора и распределения значений долей генерационного потенциала по энергиям активации происходил в диапазоне от 40 до 70 ккал/моль с шагом 2 ккал/моль.

В главах 7 и 9 отражены альтернативные и многокомпонентные кинетические модели. Современными коммерческими программными продуктами не предусмотрен их расчет, поэтому обработка экспериментальных данных осуществлялась по авторской программе в соответствии с математическим алгоритмом, описанным в Главе 2.

Хроматографический анализ газов

Анализ проводился на газовых хроматографах Кристалл 5000.2 и Кристалл 2000 М. На хроматографе Кристалл 5000.2, оснащенный модулем 3 ДТП (3 детектора по теплопроводности), определяли следующие компоненты:

- H_2S , непредельные, состав углеводородной части C_2-C_5 и углекислый газ определяли с помощью насадочной колонки из нержавеющей стали ($L = 3$ м, $\varnothing_{внутр.} = 2$ мм), заполненной Haysep R 80/100 меш и ДТП №1.

- CO , Метан, азот и кислород идентифицировали с помощью ДТП-2 и стальной насадочной колонки с СаА 60/80 меш ($L = 4$ м, $\varnothing_{внутр.} = 3$ мм).

- водород и гелий отделялись от остальных компонентов на насадочной колонке, заполненной NaX 60/80 меш ($L = 2$ м, $\varnothing_{внутр.} = 3$ мм) и детектировались ДТП-3.

Условия проведения анализа газа:

Начальная температура программирования, °C	40
Конечная температура программирования, °C	200
Скорость программирования температуры (до 130 °C), °C /мин	9

Скорость программирования температуры (от 130 до 200 °С), °С /мин	15
Температура испарителя, °С	210
Температура детектора 1 (TCD1), °С	210
Температура детектора 2 (TCD2), °С	210
Температура детектора 3 (TCD3), °С	210
Газ-носитель 1 (анализ УВ, кислорода, азота, двуокиси углерода)	гелий
Скорость потока газа-носителя 1 через колонку, мл/мин	35
Газ-носитель 2 (анализ водорода и гелия)	аргон
Скорость потока газа-носителя 2 через колонку, мл/мин	15
Анализ состава углеводородной части C ₆ –C ₁₁ проводился на хроматографе Кристалл 2000М, оснащенном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой НР-1 (30 м × 0,319 мм × 3,00 мкм).	

Условия анализа для определения углеводородов C₆–C₁₀

Начальная температура программирования, °С	40
Конечная температура программирования, °С	150
Скорость программирования температуры, °С /мин	6
Температура испарителя, °С	160
Температура детектора, °С	180
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя через колонку, мл/мин	61,5

Количественный расчет хроматограмм проводился при помощи программы Хроматэк Аналитик (версия 2.5).

Хромато-масс-спектрометрический анализ

Образцы экстрактов из пород были проанализированы методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе «Hewlett Packard» 6890/5973 с колонкой НР-1-MS (30 м; 0.25 мм) в режиме линейного программирования температуры (3 мин 45 °С, от 45 °С до 310 °С скорость нагрева 3 °С /мин, время термостатирования при 310 °С – 20 мин). Сбор и обработка данных производилась с применением программного обеспечения системы ChemStation.

На основании данных хромато-масс-спектрометрии был установлен состав и молекулярно-массовое распределение ряда классов углеводородов, рассчитано их относительное содержание, а также ряд геохимических параметров, отражающих как генетические особенности образцов, так и влияние катагенеза. Перечень основных использованных молекулярных параметров приведён в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Список молекулярных параметров, расчет которых проводился в рамках работы для хлороформенных экстрактов из пород

Параметр	Формула расчета	Описание	Литературный источник
Pr/Ph	<i>Пристан/Фитан</i> (m/z 57)	Отношение содержания пристана и фитана	Тиссо, Вельте, 1981
Ki	$(Pr+Ph)/(n-C_{17}+n-C_{18})$ (m/z 57)	Изопреноидный коэффициент, соотношение содержания суммы изопреноидов пристана и фитана и суммы n-C ₁₇ и n-C ₁₈	Петров, 1984
4МДБТ/ 1МДБТ	$4МДБТ/1МДБТ$ (МДБТ-метилдибензотиофен, m/z 198)	Метилдибензотиофеновое отношение	Radke et al., 1986
MPI-1	$1,5 \times (3-MP+2-MP)/(0,67 \cdot P+9-MP+1-MP)$; MP - метилфенантрен	Метилфенантреновый индекс	Radke, 1986

Изотопные исследования

Определение изотопного состава углерода газовых компонентов проводили методом GC-C-IRMS на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель «Thermo Fisher Scientific», г. Бремен, ФРГ), к которому через интерфейсный блок ConFlo IV присоединяется газовой хроматограф TRACE GC ULTRA, оборудованный блоком GC Isolink. Разделение газовых компонентов в хроматографе происходит на капиллярной колонке PoraPlot Q (50м × 0.32

мм × 10 мкм). Температурный режим капиллярной колонки зависел от определяемого компонента.

При определении изотопного состава углерода метана и углекислого газа режим программирования температуры термостата капиллярной колонки были следующий:

Начальная температура программирования, °С	35 (изотерма 12 мин)
Конечная температура программирования, °С	200 (изотерма 10 мин)
Скорость программирования температуры °С /мин	20
Температура испарителя, °С	120
Скорость газа носителя, мл/мин	2

Режим программирования термостата капиллярной колонки при определении изотопного состава углерода C₂–C₅:

Начальная температура программирования, °С	40
Конечная температура программирования, °С	150 (изотерма 20 мин)
Скорость программирования температуры, °С /мин	10
Температура испарителя, °С	120
Скорость газа носителя, мл/мин	2

Объем пробы газа, вводимой в капиллярную колонку, зависел от концентрации определяемого компонента в анализируемом образце и определялся для каждого случая индивидуально на основании компонентного состава.

При определении изотопного состава минорных компонентов газовых смесей, в хроматографе предусмотрена система обратной продувки, которая исключает попадание больших количеств макрокомпонентов в ионный источник масс-спектрометра и тем самым исключает перегрузку электронных усилителей.

Определение величины $\delta^{13}\text{C}$ отдельного компонента возможно без каких-либо дополнительных операций, если его содержание в газовой смеси составляет 0,1 об. % и более.

Для каждого анализируемого компонента проводилось не менее 3 параллельных измерений. Результаты считались корректными, если расхождение между параллельными измерениями не превышало 0,3 ‰.

Глава 6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

6.1. Изменение кинетических параметров по разрезу баженовской свиты

Вариативность кинетических характеристик, получаемых при исследовании органического вещества материнских пород по разрезу одной скважины с близкими значениями глубин и пиролитических параметров ($T_{\max}$, HI , OI), часто вызывает большое количество вопросов. Действительно, в результатах моделирования очень часто сильно отличаются все рассчитываемые параметры: частотный фактор, энергии активации, вид распределения генерационного потенциала. Отсутствие в литературе подробного объяснения этого способствует тому, что к результатам кинетических исследований относятся с недоверием и скепсисом.

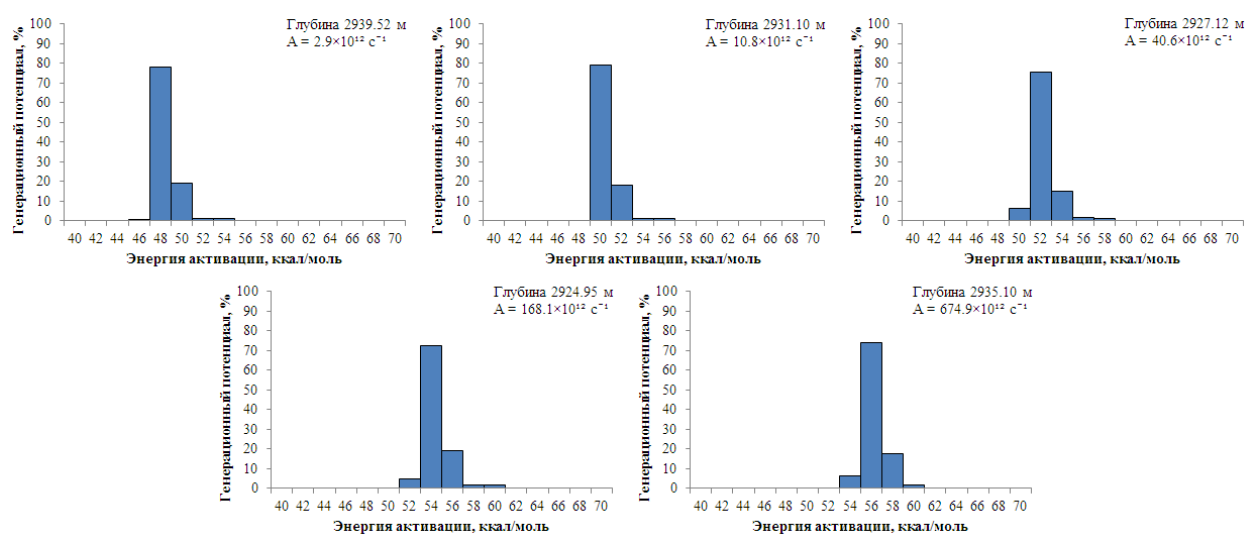


Рисунок 6.1 – Результаты кинетического исследования образцов баженовской свиты из скважины Западно-Угутской площади

На Рисунке 6.1 представлены наиболее контрастные результаты кинетического исследования девяти образцов баженовской свиты из скважины Западно-Угутской площади (Приложение Б). Гистограммы расположены слева направо по мере увеличения энергии активации, на которую приходится пик распределения генерационного потенциала, от 48 ккал/моль до 56 ккал/моль.

Пропорционально увеличению энергии активации увеличивается значение предэкспоненциального множителя (Рисунок 6.2). Примечательно, что отсутствует закономерность в расположении образцов по разрезу.

Важно отметить, что увеличение значения частотного фактора с ростом энергии активации подчиняется «Правило 1–2–3» (Глава 2, стр. 46), которое сформулировано для одного и того же образца породы. Предэкспоненциальный множитель увеличивается в 4 раза, когда энергия активации, на которую приходится пик распределения генерационного потенциала, увеличивается на 2 ккал/моль (см. рисунок 6.1). Т.е. несмотря на то что образцы отобраны с разных глубин, с точки зрения кинетического моделирования они ведут себя как один образец.

На этом этапе анализа полученных данных допустимо предположить, что образцы описываются единым набором кинетических параметров. Для его подтверждения необходимо рассмотреть модели, отражающие распределение генерационного потенциала по энергиям активации, для тех же образцов, но рассчитанных при близких значениях предэкспоненциального множителя и энергий активации. Если модели будут похожи, то это может служить подтверждением вышеизложенного предположения, в противном случае – опровержением.

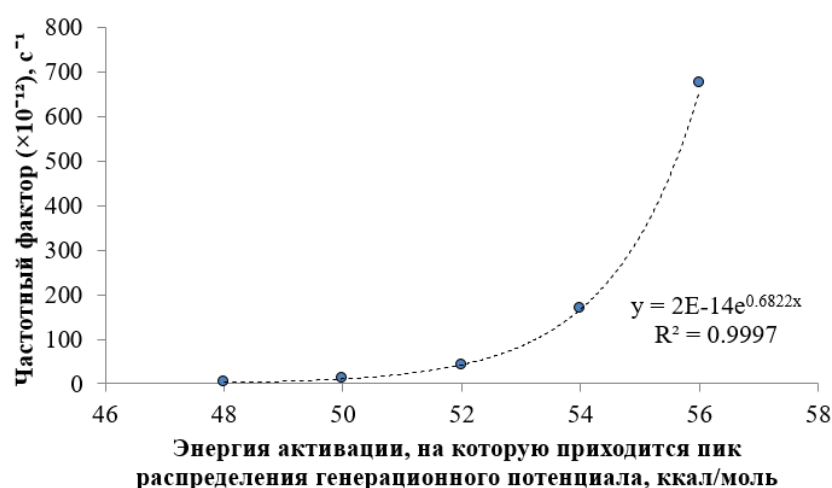


Рисунок 6.2 – Зависимость между частотным фактором и энергией активации, на которую приходится пик распределения генерационного потенциала для пород из скважины Западно-Угутской площади

Для сопоставления вида генерационного потенциала при одинаковых значениях энергий активации и предэкспоненциального множителя необходимо заново выполнить кинетический расчет, но при этом задать диапазон, в котором будет происходить выбор оптимального значения частотного фактора, или указать значение энергии активации, на которое приходится пик распределения генерационного потенциала.

В качестве кинетической модели, значение частотного фактора и энергии активации которой будут приняты как опорные, можно выбрать любой из приведенных на рисунке 6.1.

Возьмем в качестве примера кинетическую модель с предэкспоненциальным множителем равным $40,6 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и значением энергии активации, на которую приходится пик распределения генерационного потенциала, 52 ккал/моль (образец с глубины 2927,12 м). Задав диапазон изменения частотного фактора от 30×10^{12} до $50 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, или указав значение энергии активации 52 ккал/моль, можно заново выполнить кинетический расчет для остальных образцов. Его результаты отражены на Рисунке 6.3.

На рисунке 6.3 видно, что значение частотного фактора результатов моделирования сосредоточено в узком диапазоне от $40,6 \times 10^{12}$ до $44,5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, пик распределения везде приходится на 52 ккал/моль, а само распределение заключено в интервале между 50 и 60 ккал/моль. Более 95 % генерационного потенциала приходится на диапазон – 50–54 ккал/моль. Очевидно, что кинетические параметры очень схожи. Вариации в том, какая доля генерационного потенциала приходится на каждую энергию активации, в большей степени обусловлены типом исходных биопродуцентов, обстановкой осадконакопления, преобразованиями органического вещества в диагенезе и катагенезе, и в меньшей – условиями проведения эксперимента, математическим алгоритмом обсчета.

Для подтверждения факта того, что это не случайный результат, в Таблице 6.1 вместе с результатами моделирования для диапазона изменения частотного фактора от 30×10^{12} до $50 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (пик E_a 52 ккал/моль) отражены

результаты моделирования для диапазонов 5×10^{12} до $15 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (пик E_a 50 ккал/моль), 150×10^{12} до $180 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (пик E_a 54 ккал/моль).

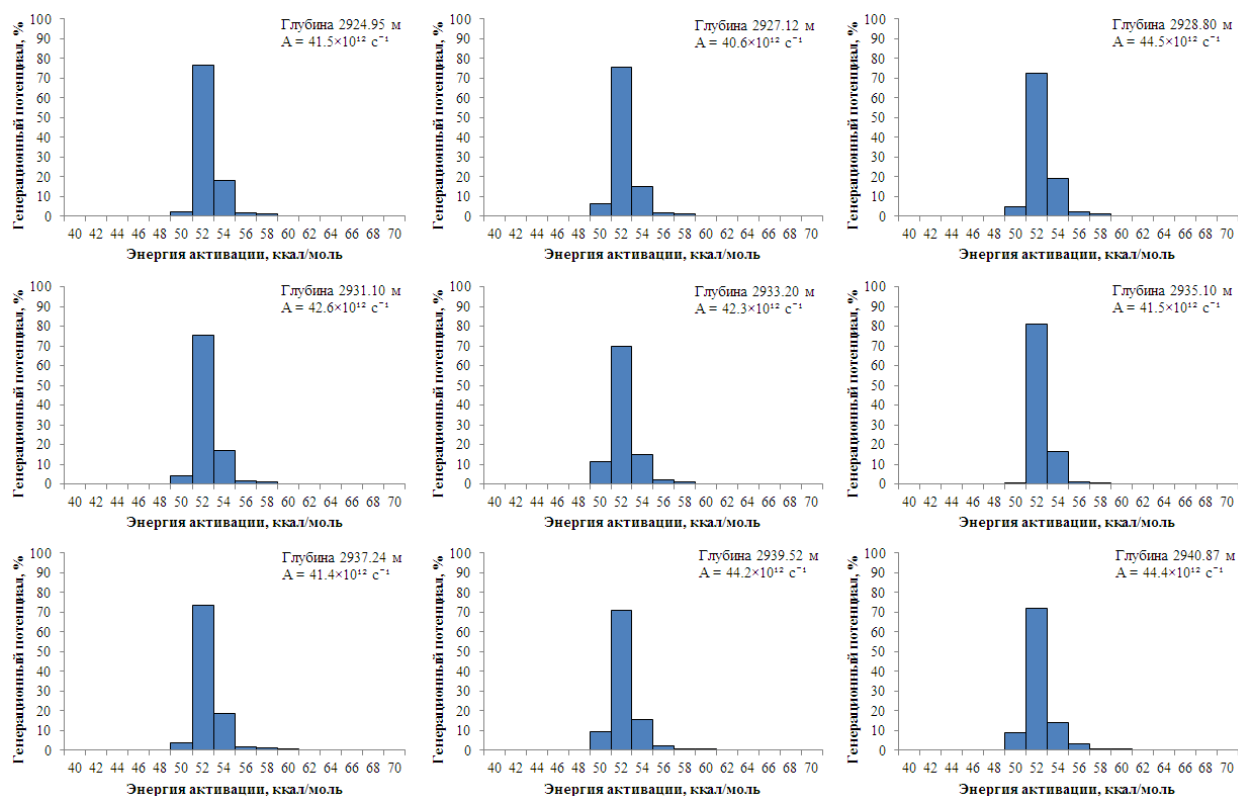


Рисунок 6.3 – Результаты кинетического исследования образцов баженовской свиты скважины Западно-Угутской площади при заданном диапазоне изменения частотного фактора от 30×10^{12} до $50 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$

Таким образом, на основании результатов кинетических исследований (см. рисунок 6.3, таблица 6.1) можно утверждать, что разрез баженовской свиты со стабильными значениями пиролитических параметров ($T_{\max}$, HI , OI) нужно рассматривать в качестве материнской породы, реализация генерационного потенциала которой описывается одной кинетической моделью. Без ответа пока остается вопрос о виде этой модели о том, при каком значении предэкспоненциального множителя она должна рассчитываться. Для того чтобы приблизиться к ответу на него, необходимо проследить как меняются кинетические параметры органического вещества баженовской свиты с ростом катагенеза (с увеличением степени трансформации). Это сделано в следующем разделе.

Таблица 6.1 – Результаты кинетического исследования образцов баженовской свиты скважины Западно-Угутской площади в зависимости от заданного начального диапазона изменения частотного фактора

Глубина отбора, м	Доля генерационного потенциала, соответствующая энергии активации, %							Частотный фактор (×10 ⁻¹²), с ⁻¹
	Энергия активации, ккал/моль							
	48	50	52	54	56	58	60	
2924,95	0,0	79,6	17,5	1,7	1,2	0,0	0,0	10,2
	0,0	2,2	76,5	18,1	1,9	1,3	0,0	41,5
	0,0	0,0	4,9	72,6	19,0	1,9	1,6	168,1
2927,12	3,3	79,5	14,4	2,0	0,9	0,0	0,0	10,1
	0,0	6,4	75,6	15,0	2,0	1,1	0,0	40,6
	0,0	0,0	9,1	72,1	15,6	2,1	1,1	163,5
2928,80	0,9	76,3	19,8	1,8	1,2	0,0	0,0	11,2
	0,0	4,6	72,7	19,3	2,2	1,2	0,0	44,5
	0,0	0,0	8,7	69,4	18,2	2,7	1,1	173,5
2931,10	0,0	79,2	18,2	1,2	1,4	0,0	0,0	10,8
	0,0	4,1	75,7	17,3	1,8	1,2	0,0	42,6
	0,0	0,0	8,7	72,3	15,6	2,3	1,1	163,7
2933,20	7,8	73,7	15,5	1,8	1,3	0,0	0,0	10,7
	0,0	11,5	69,9	15,3	2,0	1,3	0,0	42,3
	0,0	0,0	15,1	66,4	14,9	2,1	1,4	165,5
2935,10	0,0	83,0	15,4	1,0	0,6	0,0	0,0	10,0
	0,0	0,4	81,1	16,5	1,4	0,7	0,0	41,5
	0,0	0,0	2,8	77,2	17,7	1,4	0,9	169,5
2937,24	0,5	77,3	18,6	1,6	1,3	0,4	0,3	10,3
	0,0	3,9	73,6	18,8	1,8	1,5	0,3	41,4
	0,0	0,0	6,7	69,9	19,9	2,0	1,5	168,5
2939,52	4,1	74,4	18,9	1,6	0,9	0,0	0,0	11,8
	0,0	9,7	71,2	15,8	2,3	0,7	0,3	44,2
	0,0	0,0	13,2	67,3	16,2	2,4	0,8	176,5
2940,87	3,7	75,2	16,6	2,8	1,0	0,4	0,3	11,7
	0,0	8,9	72,2	14,2	3,4	0,9	0,45	44,4
	0,0	0,0	12,1	68,5	14,8	3,5	1,0	178,4

6.2. Кинетические исследования органического вещества баженовской свиты различной термической зрелости (степени трансформации)

В процессе природной эволюции керогена сочетаются два необратимых явления: разложение с образованием продуктов меньшей молекулярной массы и полимеризация, которая приводит к увеличению плотности и ароматичности остающейся органической части. Термическая устойчивость или нестабильность органических веществ определяются их составом и структурой, то есть типом и энергией химических связей, присутствующих в молекулярной структуре

вещества. В Таблице 6.2 приведены основные химические связи, которые присутствуют во всех природных керогенах – C–C, C–H, C–S, C=O, C–O, C–N. Обычно связи углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом являются наиболее слабыми в алифатических структурах [Гурвич и др., 1974]. Однако важно учитывать влияние на длину, энергию и прочие характеристики химических связей количества и природы заместителей в окружении, пространственное строение молекулы и т.д. [Джоуль, Миллс, 2004].

Таблица 6.2 – Энергии разрыва некоторых химических связей в органических молекулах [Гурвич и др., 1974; Камнева, Платонов, 1990]

Связь	Группа соединений	Энергия разрыва связи, кДж/моль	Энергия разрыва связи, ккал/моль
O-O	Пероксиды	131,8	31,5
S-S	Дисульфиды	234,3	56,0
C-S	Сульфиды	292,9	70,0
C-C	Парафины	340,0	81,2
C-N	Амины	355,9	85,0
C-O	Эфиры	376,8	90,0
C _{алк} -C _{ар}	Алкилзамещенные арены	384,4	91,8
C-C	Нафтенy	385,2	92,0
C-H	Парафины	413,2	98,7
C _{ар} -H	Арены	434,2	103,7
C=O	Альдегиды, кетоны	460,6	110,0
C _{ар} -C _{ар}	Арены сочлененного типа строения (бифенильная связь)	523,4	125,0
C-OH	Спирты	540,1	129,0
C _{ар} -C _{ар}	Арены (Связь между атомами в цикле)	610,4	145,8

Согласно классическим представлениям о кинетике химических реакций, учтенным в работах Б. Тиссо [Tissot, 1969; Tissot, Espitalie, 1975], реализация генерационного потенциала органического вещества (керогена) начинается с разрыва химических связей, обладающих наименьшими энергиями, и сопровождается разрывом связей с все более и более высокими энергиями. Это не значит, что пока не разорвутся все слабые связи более прочные остаются не тронутыми. Они тоже рвутся, но с гораздо меньшей скоростью. Важно отметить,

что в процессе термической эволюции предэкспоненциальный множитель и энергии активации имеют фиксированные значения, изменяется (уменьшается) только генерационный потенциал органического вещества (Рисунок 6.4). На пирограммах реализация генерационного потенциала сопровождается уменьшением площади пика S_2 и смещением его в сторону более высоких температур T_{max} , T_{peak} (см. рисунок 6.4).

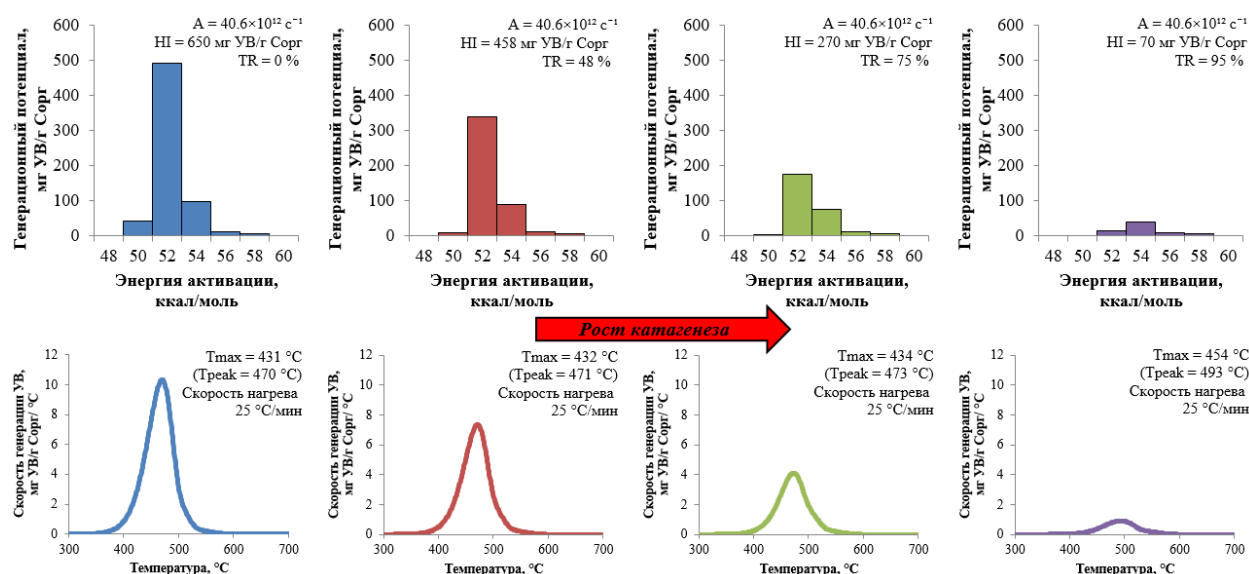


Рисунок 6.4 – Общепринятая модель термической эволюции керогена [Tissot et al., 1987]

Результаты кинетического моделирования органического вещества баженовской свиты различной степени термической зрелости (Приложение В) показывают, что классические представления не полностью учитывают природные процессы. На Рисунке 6.5 видно, что с ростом катагенеза (параметра T_{max}) происходит смещение пика распределения генерационного потенциала в сторону более высоких энергий активации (красные точки). На это обращают внимание в своих работах [Jarvie, 1991; Гончаров и др., 2006; Галушкин, 2007]. Однако имеет право на существование и альтернативная точка зрения, согласно которой энергия активации остается постоянной (зеленые точки), а ее кажущийся рост полностью обеспечен погрешностью измерений. Она больше соответствует классическим представлениям. Рассмотрим каждое из этих утверждений подробно.

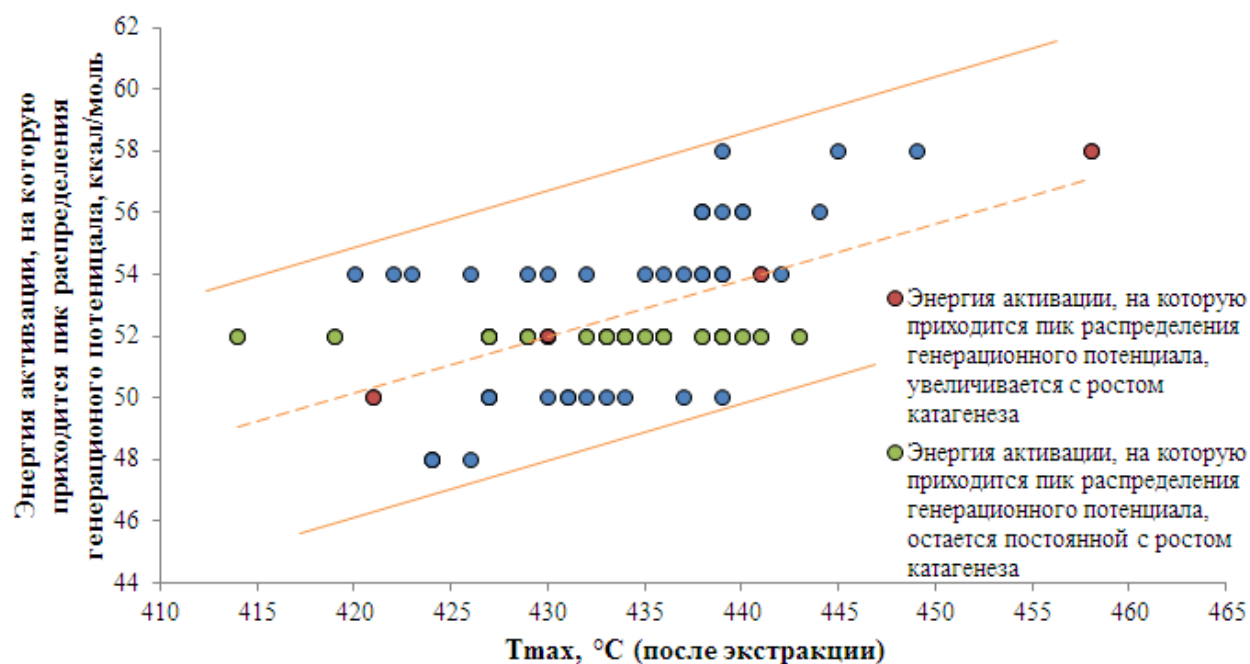


Рисунок 6.5 – Зависимость между энергией активации и параметром T_{max} для образцов баженовской свиты различной термической зрелости

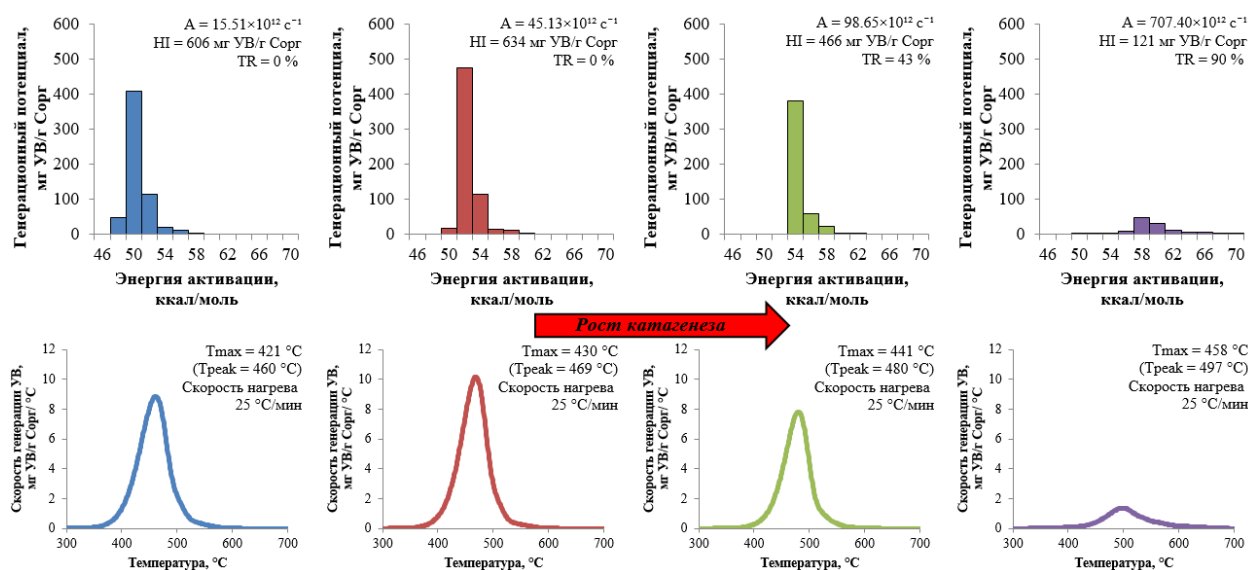


Рисунок 6.6 – Термическая эволюция органического вещества баженовской свиты со смещением пика распределения генерационного потенциала в сторону более высоких энергий активации с ростом катагенеза

Анализируя изменения в кинетических моделях, соответствующие первому утверждению (Рисунок 6.6), важно обратить внимание на то, что сдвиг пика распределения генерационного потенциала в сторону более высоких энергий активации, сопровождается увеличением частотного фактора. Это увеличение не

четырёхкратное при смещении на 2 ккал/моль каким должно быть согласно «Правило 1–2–3», а значительно меньше. Недостаток увеличения предэкспоненциального множителя ведет к замедлению скорости реакции (2.3). Т.е. в осадочном бассейне реализация генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты идет медленнее, чем по существующим кинетическим моделям. Связано это с процессами поликонденсации, которые идут на протяжении всей эволюции и ведут к увеличению термической устойчивости органического вещества [Гончаров, Харин, 1982; Бурштейн, 1997]. К сожалению, существующие кинетические модели влияние этого фактора не учитывают.

Рассмотрение альтернативной точки зрения ведет к аналогичному заключению (Рисунок 6.7). Очевидно, что с ростом катагенеза ($T_{\max}$) значение предэкспоненциального множителя уменьшается, на какую бы энергию активации не приходился пик распределения генерационного потенциала.

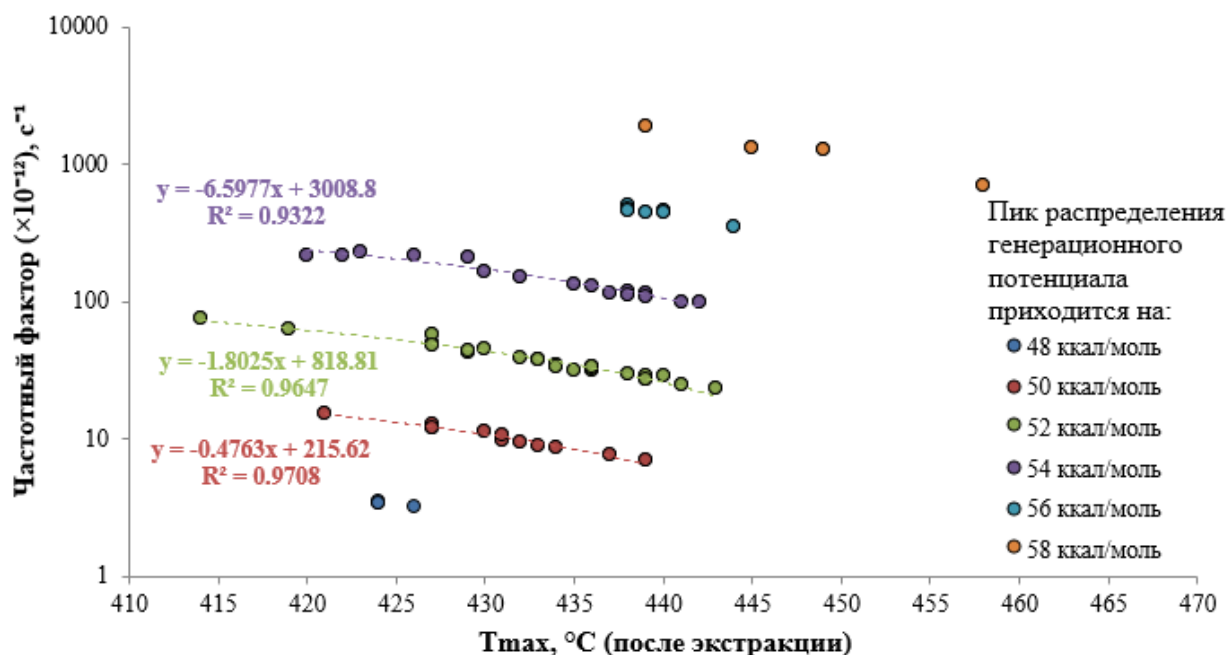


Рисунок 6.7 – Изменение значения частотного фактора органического вещества баженовской свиты с ростом катагенеза

Анализируя рисунок 6.5 можно сделать еще один очень важный вывод о том, что значительная часть результатов кинетических исследований органического вещества баженовской свиты, имеет пик распределения

генерационного потенциала в 50, 52 и 54 ккал/моль. С высокой долей вероятности можно предположить, что истинный пик приходится на 52 (± 2) ккал/моль. Ориентировочное значение частотного фактора в зависимости от уровня катагенеза ($T_{\max}$) рассчитывается по уравнениям на рисунке 6.7. При этом следует помнить, что в соответствии с рекомендациями раздела «Глава 2. Теоретические основы» данные уравнения актуальны для $T_{\max}$ в диапазоне 420–435 °С.

Таким образом, на основании результатов кинетических исследований органического вещества баженовской свиты различной термической зрелости можно построить несколько кинетических моделей, отражающих различные сценарии реализации генерационного потенциала в процессе эволюции (Рисунок 6.8).

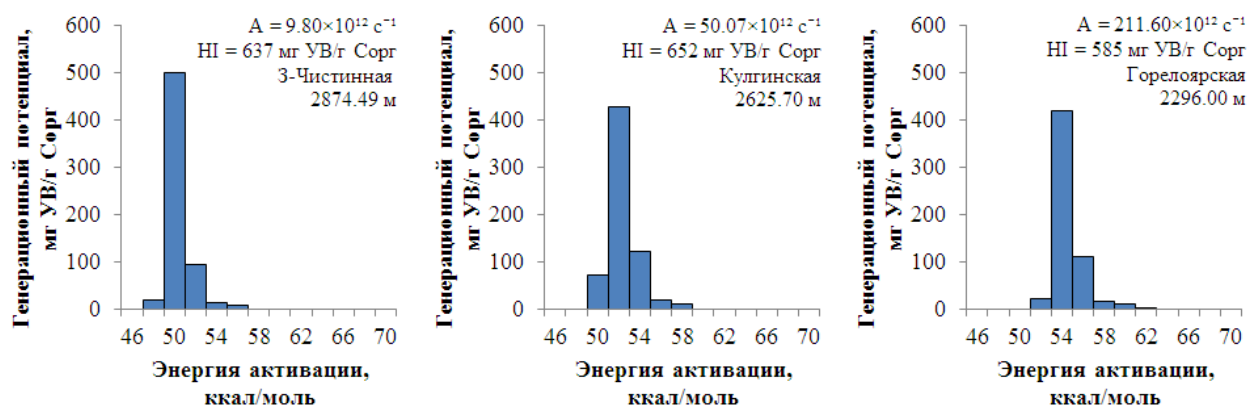


Рисунок 6.8 – Кинетические модели органического вещества баженовской свиты

6.3. Сопоставление реализации генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты в ходе естественной термической эволюции с его реализацией по кинетическим моделям

Для изображения реализации генерационного потенциала с ростом катагенеза органического вещества различных типов керогена или материнских пород обычно используется диаграмма $HI - T_{\max}$ [Espitalie et al., 1985]. В настоящей работе она построена на основе результатов пиролитических исследований 5248 пород баженовской свиты на различных стадиях катагенеза (Рисунок 6.9). Исследования проводились в лаборатории геохимии и пластовых нефтей АО «ТомскНИПИнефть» в 2007–2017 годах.

Широкий разброс начальных значений водородного индекса (HI) на рисунке 6.9 обусловлен тем, что образцы баженовской свиты отбирались из различных фациальных районов Западно-Сибирского осадочного бассейна. Естественно, что в зависимости от первичной продуктивности фотического слоя и окислительно-восстановительного режима осадконакопления качество органического вещества может существенно отличаться. Тем не менее по значению величины HI образцы баженовской свиты относятся ко II типу керогена [Espitalie et al., 1985], что позволяет их рассматривать в качестве единого объекта исследований.

Совместно с данными пиролиза на диаграмму $HI - T_{max}$ (см. рисунок 6.9) нанесена реализация генерационного потенциала по кинетическим моделям, отображенным на рисунке 6.8. Анализ рисунка 6.9 позволяет утверждать, что реализация генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты в осадочном бассейне и по кинетическим моделям (см. рисунок 6.8) отличаются.

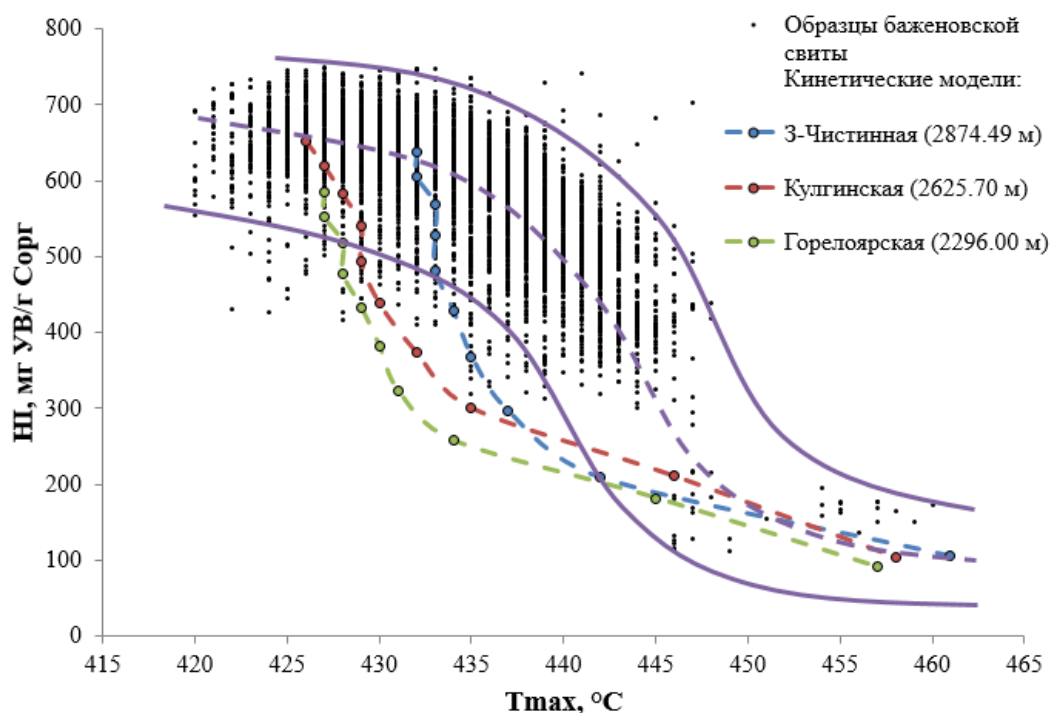


Рисунок 6.9 – Сопоставление реализации генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты в ходе естественной термической эволюции с его реализацией по кинетическим моделям

6.4. Корректировка расхождений между кинетической моделью и природными данными

Корректировка кинетических моделей должна осуществляться в соответствии с геологическими, геохимическими и т.д. данными. Конечной целью корректировки является совпадение степени трансформации органического вещества материнской породы в осадочном бассейне со степенью трансформации по кинетической модели на различных этапах термической эволюции.

Согласно уравнению (2.3) корректировку можно осуществить тремя способами [Кашапов и др., 2019]:

- 1) варьируя значение частотного фактора, что ведет к линейному увеличению/уменьшению скорости всех параллельных химических реакций;
- 2) смещая реализацию генерационного потенциала в сторону более высоких/низких энергий активации, что ведет к экспоненциальному уменьшению/увеличению скорости всех параллельных химических реакций;
- 3) меняя вид распределения долей генерационного потенциала по энергиям активации, что ведет к увеличению/уменьшению скоростей реакций с определенными энергиями активации.

Очевидно, что первый и второй способ являются аналогами, так как влияют на скорости всех параллельных химических реакций, поэтому на практике предэкспоненциальный множитель обычно оставляют неизменным, а изменяют только энергии активации (E_a).

Метод корректировки кинетической модели, основанный на изменении вида распределения генерационного потенциала по энергиям активации, описан в [Chen et al., 2017]. Результатом расчета становится перераспределение общего генерационного потенциала по энергиям активации, значения энергий активации при этом остаются неизменными. Данный метод ограничен в случае большого расхождения между экспериментальными и расчетными данными, особенно для образцов с $T_{\max}$ около 410–425 °C [Кашапов и др., 2019].

В дополнение к перечисленным способам можно воспользоваться корректировкой распределения опираясь на расчет значения частотного фактора методом нелинейной регрессии. Как было отмечено в Главе 2, при поиске минимума функции разности между измеренными и рассчитанными скоростями генерации углеводородов математический алгоритм варьирует значениями энергии активации, предэкспоненциального множителя и начального генерационного потенциала. Если есть серьезные основания считать, что пик распределения должен приходиться на какое-то конкретное значение энергии активации, то можно заложить в математический алгоритм именно это значение. Результатом расчетов станет частотный фактор и вид распределения генерационного потенциала, которые соответствуют пику в запрограммированной энергии активации. Однако важно понимать, что полученное распределение соответствует локальному минимуму функции (2.2). В качестве таких оснований могут выступать [Кашапов и др., 2019]:

- 1) предыдущий успешный опыт моделирования подобного осадочного бассейна со схожей нефтематеринской породой;
- 2) комплексный анализ геологических, геохимических и других данных, который ведет к пониманию временных интервалов вступления органического вещества породы в зону «oil window», степени его трансформации и объемов генерации углеводородов.

Из всех перечисленных способов корректировки кинетической модели наиболее простым и удобным, но, в тоже время, очень эффективным, является смещение распределения генерационного потенциала по энергиям активации в сторону увеличения или уменьшения [Кашапов и др., 2019].

Сдвиг кинетического распределения для образца бажендовской свиты Западно-Чистинной площади (см. рисунок 6.8) на +0,6 ккал/моль позволяет добиться гораздо лучшей корреляции между реализацией генерационного потенциала в ходе естественной термической эволюции и по кинетической модели (Рисунок 6.10). Однако, так как диаграмма $HI - T_{max}$ строится на основе данных лабораторного пиролиза (скорость нагрева 25 °C/мин), она не отображает

влияние компенсационного эффекта (рисунок 2.6), поэтому ее можно использовать только для начальной корректировки. Важно отметить, что скорректированные кинетические модели хорошо описывают реализацию генерационного потенциала при $T_{\max}$ более 435–440 °С, когда степень трансформации органического вещества больше 15–20 %. В противном случае наблюдается большое расхождение (см. рисунок 6.10). Из-за этого моделирование осадочных бассейнов с низкой степенью трансформации органического вещества (до 15–20 %, $T_{\max} < 435$ °С) сопряжено с большими рисками получить недостоверные результаты [Кашапов и др., 2019].

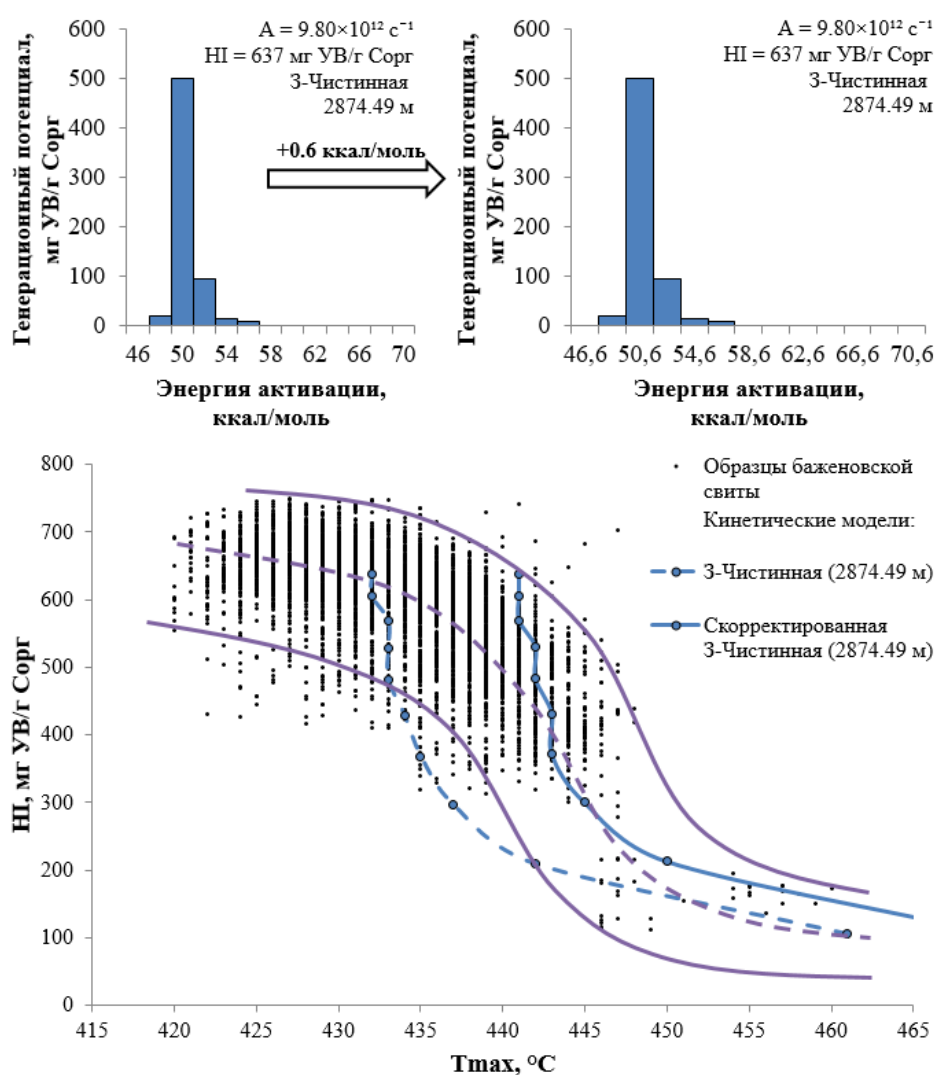


Рисунок 6.10 – Сопоставление реализации генерационного потенциала исходной и скорректированной кинетических моделей органического вещества баженовской свиты Западно-Чистинной площади

Глава 7. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОДХОДА К КИНЕТИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

Развитие представлений и изучение кинетики серий однотипных химических реакций привело исследователей [Рогинский, Хаит, 1960] к выявлению корреляционной зависимости между значением частотного фактора и энергии активации:

$$E_a = \alpha + \beta \times \log A, \quad (7.1)$$

где E_a – энергия активации, ккал/моль; α и β – положительные константы; A – частотный фактор, с⁻¹.

Данная зависимость часто встречается для реакций самого разного типа (например, реакции в различных растворителях или реагенты, отличающиеся только одним заместителем), однако пока она не получила теоретического объяснения [Романовский, 2006].

В классическом подходе к кинетическим исследованиям [Tissot, 1969; Tissot, Espitalie, 1975] пиролизическая деструкция органического вещества рассматривается как серия однотипных химических реакций первого порядка с одинаковым значением частотного фактора для всех энергий активации. О том, что этот подход игнорирует (7.1), отмечали многие исследователи [Tang, Stauffer, 1994; Burnham, 2017].

В литературе отсутствует информация о том, каким образом зависимость (7.1) может быть получена для процесса пиролизической деструкции органического вещества, но полученные нами результаты кинетического моделирования пород баженовской свиты различной степени термической зрелости (Приложение Б) позволяют ее установить (Рисунок 7.1):

$$E_a = 1,569756 \times \ln A + 2,957029 \quad (7.2)$$

Пиролизические исследования единичных образцов баженовской свиты неспособны полноценно имитировать природный процесс, так как не в полной мере учитывают процессы поликонденсации. Поэтому не имеет смысла пытаться

построить полноценную кинетическую модель, основываясь на исследовании одного образца [Кашапов и др., 2020].

Для выбора образцов различной термической зрелости была использована диаграмма $HI - T_{\max}$ (Рисунок 7.2). По ней очень легко проследить реализацию генерационного потенциала с ростом катагенетической преобразованности (пунктирная линия) и оценить степень трансформации органического вещества (TR – transformation ratio), рассчитывая ее по формуле (7.3) [Espitalie et al., 1985]:

$$TR = \left(1 - \frac{HI}{HI_0}\right) / \left(1 - \frac{HI}{1200}\right) \times 100, \quad (7.3)$$

где TR – степень трансформации органического вещества, %; HI – современное значение водородного индекса, мг УВ/г $C_{\text{орг}}$; HI_0 – начальное значение водородного индекса, мг УВ/г $C_{\text{орг}}$.

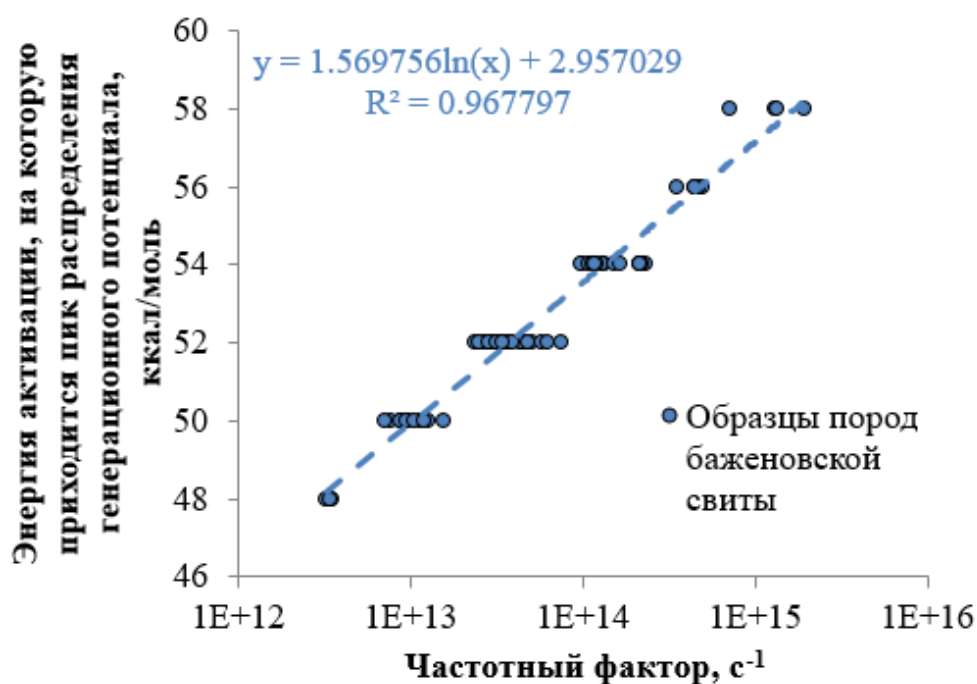


Рисунок 7.1 – Зависимость энергии активации от значения частотного фактора для образцов пород баженовской свиты различной термической зрелости [Кашапов и др., 2020]

Для исследований выбраны образцы, отмеченные оранжевыми кругами. Перед тем как приступить к расчетам на основе (7.2), важно определиться в каком интервале энергий активации их проводить.

Диапазона 40–75 ккал/моль (Глава 2, Раздел «Обработка экспериментальных данных») не достаточно для получения корректной кинетической модели органического вещества. Связано это с тем, что энергиям активации около 75 ккал/моль в контексте уравнения (7.2) соответствуют температуры пиролиза около 500 °С при скорости нагрева 25 °С/мин. Фактически же кинетические исследования ведутся до 700 °С. Поэтому интервал энергий активации расширен с 20 до 90 ккал/моль. Применимость уравнения (7.2) ограничена 48–58 ккал/моль. Энергиям менее 48 ккал/моль и более 58 ккал/моль соответствуют значения частотного фактора, вычисленные по (7.2) при 48 и 58 ккал/моль соответственно [Кашапов и др., 2020].

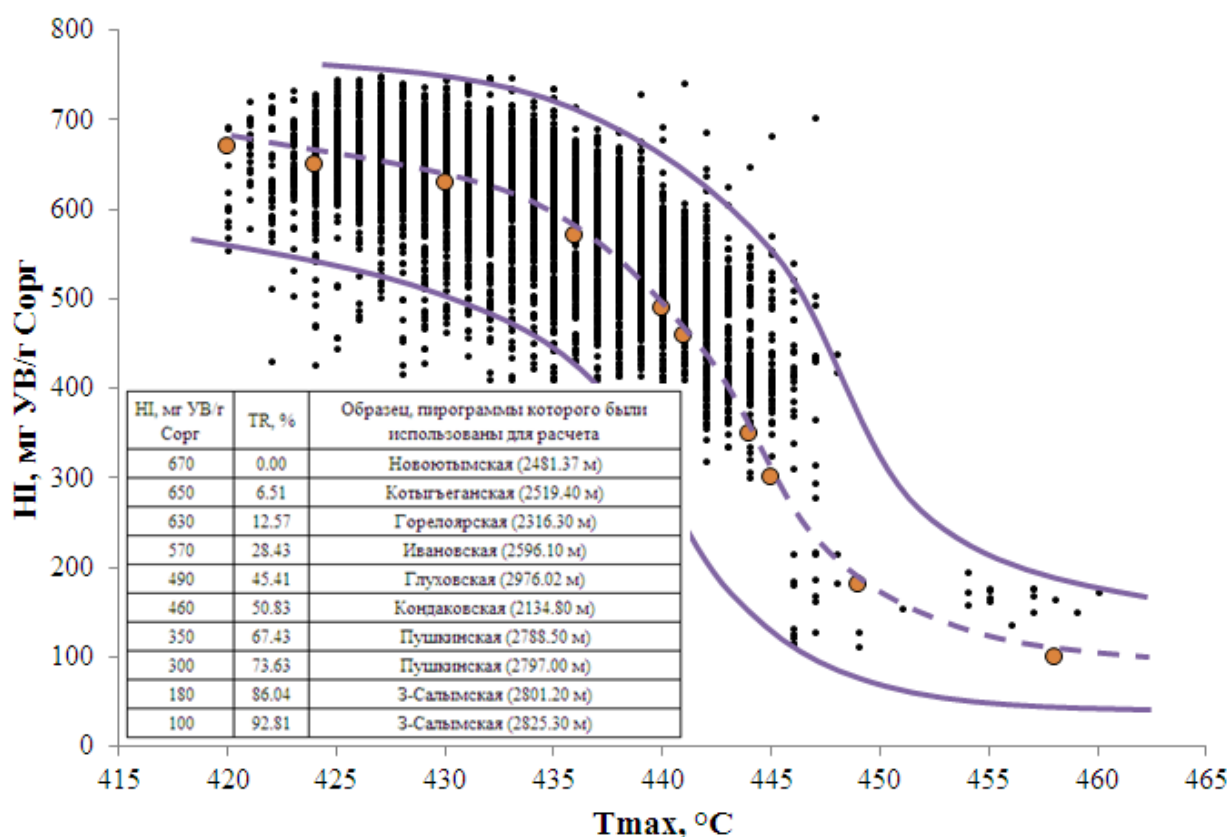


Рисунок 7.2 – Выбор образцов баженовской свиты различной термической зрелости для расчета композиционной кинетической модели № 1 [Кашапов и др., 2020]

Набор из трех пирогамм при скоростях нагрева 5, 15 и 25 °С/мин для каждого образца баженовской свиты был пересчитан под соответствующую степень трансформации (Рисунок 7.3). Отметим, что на рисунке хорошо видно,

как кривая реализации генерационного потенциала каждого более зрелого образца немного выходит за пределы кривой менее зрелого образца.

Далее, в соответствии с вышеописанными условиями и математическим алгоритмом, изложенным в Главе 2, производился расчет кинетических параметров для каждого из образцов. Несмотря на то что результаты (Таблица 7.1) получились достаточно разными, важно понимать, что каждый из них отображает усредненную энергетическую схему органического вещества на определенной стадии термической эволюции. Следующей не тривиальной задачей, которую нужно решить, является их объединение в одну общую кинетическую модель [Кашапов и др., 2020].

Так как величины предэкспоненциальных множителей и энергий активации являются общими для всех кинетических моделей (см. таблицу 7.1), то появляется возможность математически оперировать (складывать, вычитать, выбирать большее или меньшее и т.д.) с долями генерационного потенциала разных образцов с одинаковыми значениями обозначенных выше параметров. Этого нельзя делать в рамках классического подхода к кинетическим исследованиям [Tissot, 1969; Tissot, Espitalie, 1975], так как оптимальное значение частотного фактора для образцов разной степени зрелости неодинаково.

С ростом катагенеза реализация генерационного потенциала подразумевает его уменьшение. Доли генерационного потенциала, соответствующие каждой энергии активации, также только уменьшаются. Поэтому в рамках нового подхода предлагается отбрасывать все промежуточные и выделять только максимальные значения долей генерационного потенциала для каждой энергии активации. Естественно, что в полученной таким образом кинетической модели сумма долей будет больше, чем 100 %, поэтому необходимо осуществить ее пересчет. Итоговая кинетическая модель отражена на Рисунке 7.4, а в таблице 7.1 (крайний правый столбец) даны ее подробные характеристики [Кашапов и др., 2020].

При выборе образцов баженовской свиты различной термической зрелости (рисунок 7.2) не учитывались незрелые породы с $T_{\max} < 420$ °С. Сделано это в соответствии с рекомендациями по проведению кинетических исследований

(Глава 2). Однако в рамках нового подхода к кинетическим исследованиям можно выполнить расчет кинетической модели с учетом таких образцов (Рисунок 7.5). Это позволит оценить и сопоставить изменение распределения генерационного потенциала по энергиям активации.

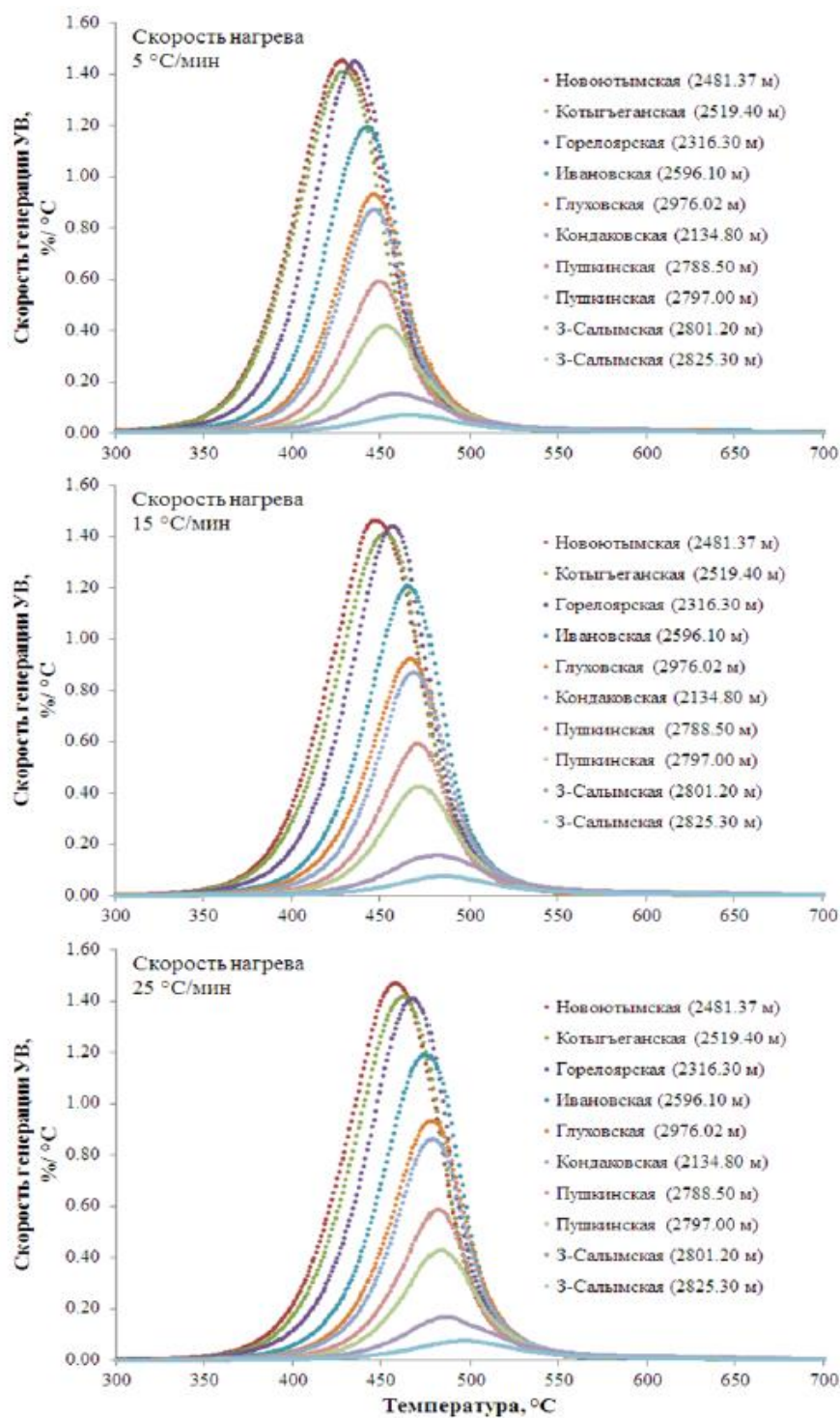


Рисунок 7.3 – Пирограммы образцов баженовской свиты, пересчитанные под соответствующую степень трансформации органического вещества [Кашапов и др., 2020]

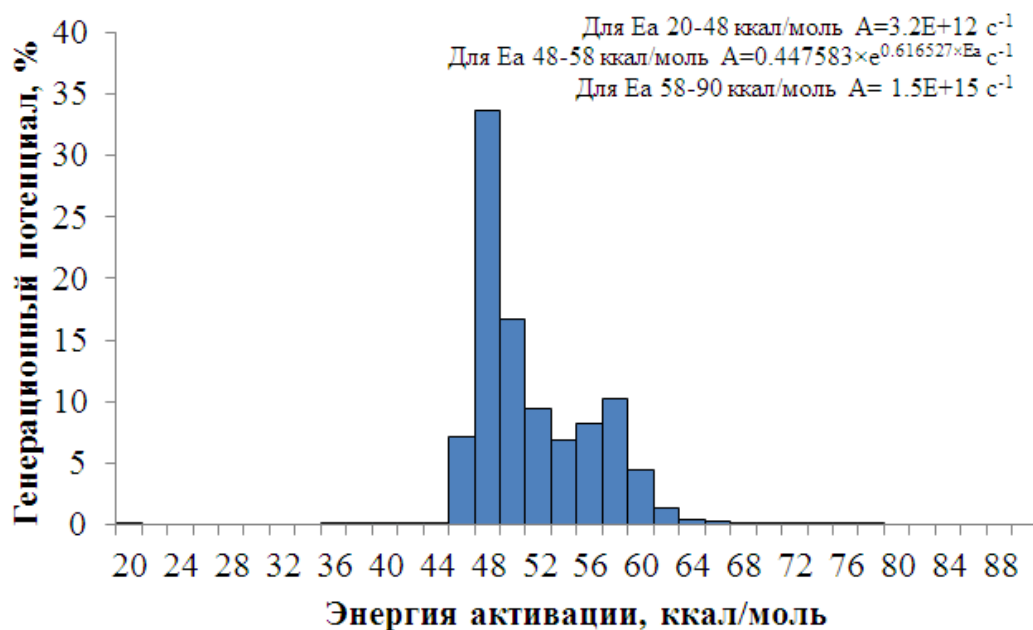


Рисунок 7.4 – Кинетическая модель, отражающая реализацию генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты в процессе термической эволюции (Композиционная кинетическая модель № 1) [Кашапов и др., 2020]

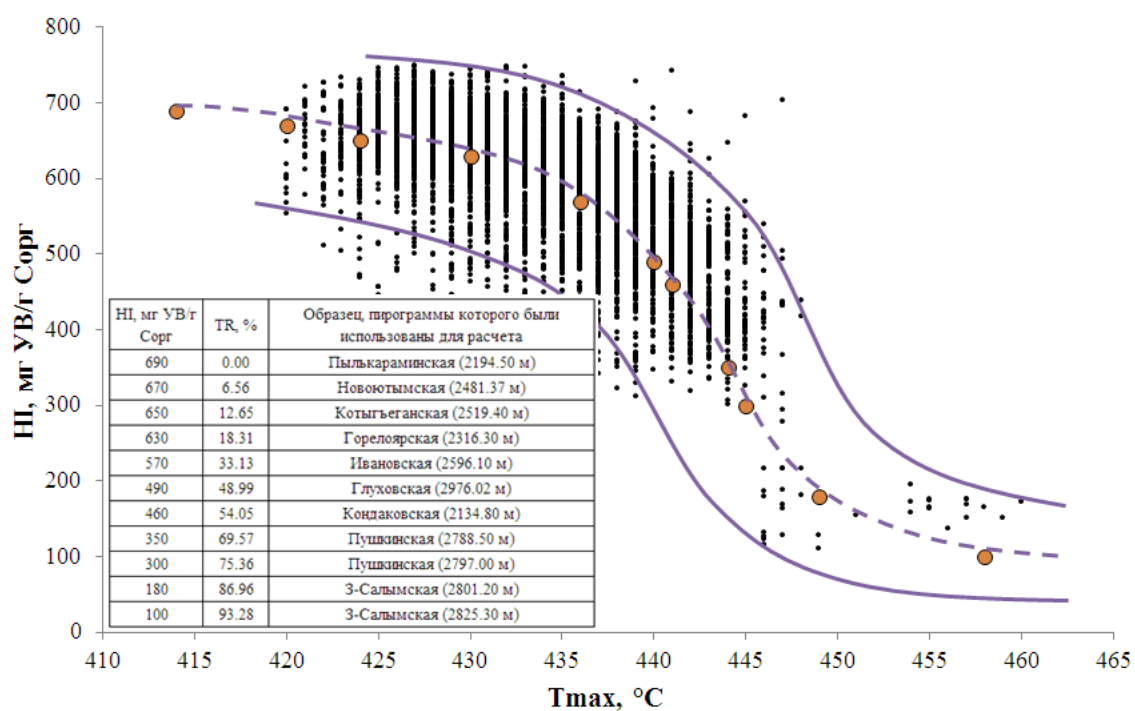


Рисунок 7.5 – Выбор образцов баженовской свиты различной термической зрелости с учетом незрелых пород для расчета композиционной кинетической модели № 2

Таблица 7.1 – Результаты кинетического исследования образцов баженовской свиты разного катагенеза [Кашапов и др., 2020]

Частотный фактор, с ⁻¹	Энергия активации, ккал/моль	Доля генерационного потенциала, соответствующая энергии активации, %										Максимальное значение	Пересчитанные доли, %
		Новокутская (2481,37 м)	Котлыгетанская (2519,40 м)	Горелозарская (2316,30 м)	Ивановская (2596,10 м)	Глуховская (2976,02 м)	Кондаковская (2134,80 м)	Пушкинская (2788,50 м)	Пушкинская (2797,00 м)	3-Салымская (2801,20 м)	3-Салымская (2825,30 м)		
3,2E+12	20	0,0011	0,0011	0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0007	0,0001	0,0005	0,0011	0,0006
3,2E+12	22	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	24	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	26	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	30	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	32	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	34	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	36	0,0000	0,0000	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009	0,0004	0,0005	0,0000	0,0035	0,0018
3,2E+12	38	0,0285	0,0153	0,0220	0,0283	0,0265	0,0215	0,0200	0,0112	0,0143	0,0090	0,0285	0,0142
3,2E+12	40	0,1549	0,1588	0,1317	0,1061	0,0981	0,0725	0,0614	0,0604	0,0399	0,0450	0,1588	0,0794
3,2E+12	42	0,0029	0,0231	0,3965	0,3308	0,2209	0,2218	0,1487	0,1063	0,0712	0,0827	0,3965	0,1981
3,2E+12	44	0,0000	0,0000	0,0000	0,2398	0,3904	0,3811	0,1604	0,1426	0,1150	0,1112	0,3904	0,1951
3,2E+12	46	14,2655	9,8687	0,4727	0,0000	0,0193	0,0000	0,0000	0,0000	0,2355	0,2209	14,2655	7,1289
3,2E+12	48	67,4799	66,5155	32,2765	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2211	0,0658	67,4799	33,7218
1,1E+13	50	0,0000	0,0000	33,4179	9,0627	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	33,4179	16,6999
3,8E+13	52	0,0000	0,0000	0,0000	18,8511	9,0745	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	18,8511	9,4205
1,3E+14	54	0,0000	0,0000	0,0000	13,7525	5,4179	5,7198	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	13,7525	6,8726
4,4E+14	56	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	11,1363	16,5358	5,8445	0,0000	0,0000	0,0000	16,5358	8,2634
1,5E+15	58	7,3521	5,8874	10,0851	17,4446	16,8729	16,7487	20,4536	18,3491	4,6177	1,4822	20,4536	10,2213
1,5E+15	60	8,1755	8,8875	8,0191	8,3289	7,8483	6,2249	3,2605	4,2930	4,4310	2,6357	8,8875	4,4413
1,5E+15	62	1,2659	1,3650	1,5992	2,0372	2,2105	2,5828	1,5537	2,2230	1,6688	0,9636	2,5828	1,2907
1,5E+15	64	0,7599	0,2647	0,2952	0,6193	0,2514	0,2998	0,2674	0,3627	0,8322	0,5770	0,8322	0,4159
1,5E+15	66	0,2216	0,1587	0,2473	0,1289	0,3026	0,1246	0,3158	0,4346	0,5254	0,2482	0,5254	0,2625
1,5E+15	68	0,0987	0,2135	0,1098	0,1191	0,1304	0,0721	0,1303	0,1816	0,1899	0,2550	0,2550	0,1274
1,5E+15	70	0,1935	0,1306	0,3534	0,3381	0,2091	0,1644	0,0890	0,0695	0,3971	0,1744	0,3971	0,1984
1,5E+15	72	0,0000	0,0000	0,0000	0,0425	0,1361	0,0000	0,0723	0,0426	0,2841	0,1663	0,2841	0,1420
1,5E+15	74	0,0000	0,0000	0,0000	0,1397	0,0604	0,0000	0,0646	0,0921	0,3163	0,1524	0,3163	0,1581
1,5E+15	76	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1842	0,0000	0,0186	0,0000	0,0000	0,0000	0,1842	0,0921
1,5E+15	78	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1081	0,0000	0,0000	0,0000	0,1081	0,0540
1,5E+15	80	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	82	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	84	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	86	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	88	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	90	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сумма		100,00	93,49	87,43	71,57	54,59	49,17	32,57	26,37	13,96	7,19	200,11	100,00

Расчет кинетических параметров для реализации генерационного потенциала с учетом пород низкой зрелости велся в полной аналогии с предыдущим. Результаты расчета отображены в Таблице 7.2 и Рисунке 7.6.

Сопоставляя кинетические модели на рисунках 7.4 и 7.6 можно отметить, что учет незрелого образца баженовской свиты привел к перераспределению генерационного потенциала от связей с высокой энергией активации к связям с низкой энергией активации, это является вполне закономерным и ожидаемым.

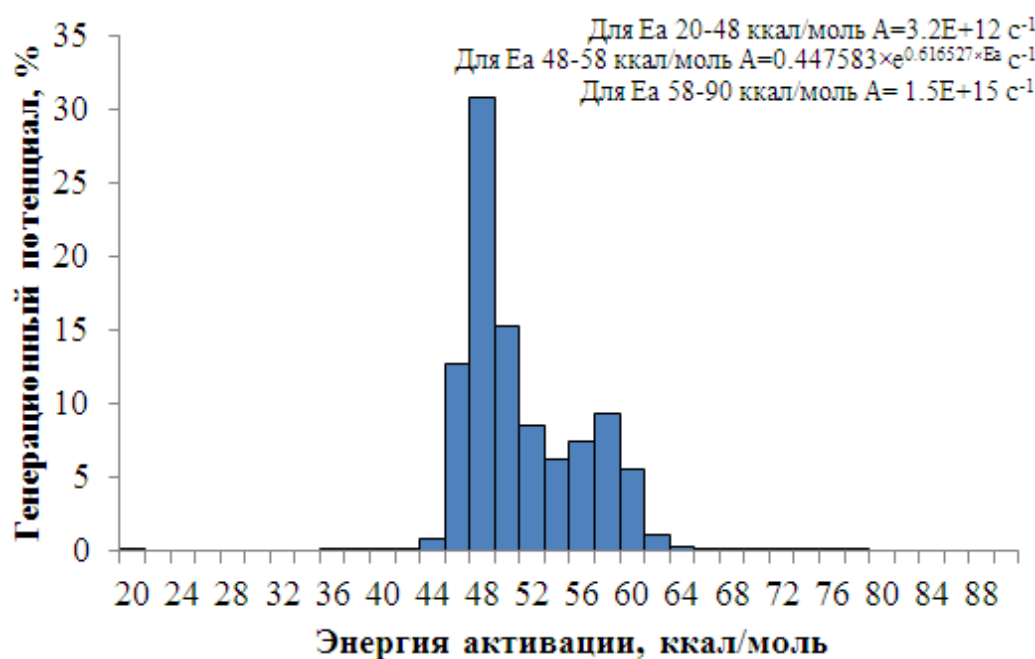


Рисунок 7.6 – Кинетическая модель, отражающая реализацию генерационного потенциала органического вещества баженовской свиты в процессе термической эволюции и учитывающий породы с $T_{\max} < 420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Композиционная кинетическая модель № 2)

Таблица 7.2 – Результаты кинетического исследования образцов баженовской свиты разного катагенеза

Частотный фактор, с ⁻¹	Энергия активации, ккал/моль	Доля генерационного потенциала, соответствующая энергии активации, %											Максимальное значение	Пересчитанные доли, %
		Пылькарминская (2194,50 м)	Новоутымская (2481,37 м)	Котлыгетанская (2519,40 м)	Горелоярская (2316,30 м)	Ивановская (2596,10 м)	Глуховская (2976,02 м)	Кондаковская (2134,80 м)	Пушкинская (2788,50 м)	Пушкинская (2797,00 м)	3-Салымская (2801,20 м)	3-Салымская (2825,30 м)		
3,2E+12	20	0,0037	0,0011	0,0010	0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0007	0,0001	0,0005	0,0037	0,0018
3,2E+12	22	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	24	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	26	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	30	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	32	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	34	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,2E+12	36	0,0000	0,0000	0,0000	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009	0,0004	0,0004	0,0000	0,0033	0,0016
3,2E+12	38	0,0123	0,0266	0,0143	0,0205	0,0264	0,0248	0,0201	0,0187	0,0105	0,0134	0,0084	0,0266	0,0130
3,2E+12	40	0,3641	0,1447	0,1484	0,1230	0,0992	0,0916	0,0677	0,0573	0,0564	0,0373	0,0420	0,3641	0,1779
3,2E+12	42	0,5080	0,0027	0,0216	0,3704	0,3091	0,2064	0,2074	0,1390	0,0994	0,0665	0,0772	0,5080	0,2482
3,2E+12	44	1,6741	0,0000	0,0000	0,0000	0,2241	0,3648	0,3556	0,1496	0,1333	0,1074	0,1039	1,6741	0,8179
3,2E+12	46	26,2126	13,3294	9,2249	0,4458	0,0000	0,0181	0,0000	0,0000	0,0000	0,2201	0,2064	26,2126	12,8065
3,2E+12	48	49,6877	63,0533	62,1419	30,1123	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2066	0,0615	63,0533	30,8055
1,1E+13	50	0,0000	0,0000	0,0000	31,2705	8,4679	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	31,2705	15,2776
3,8E+13	52	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	17,6201	8,4404	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	17,6201	8,6085
1,3E+14	54	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	12,8392	5,1266	5,3985	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	12,8392	6,2728
4,4E+14	56	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	10,4054	15,3914	5,4555	0,0000	0,0000	0,0000	15,3914	7,5197
1,5E+15	58	6,9341	6,8696	5,5031	9,4172	16,3055	15,7379	15,6507	19,1296	17,1397	4,3147	1,3854	19,1296	9,3460
1,5E+15	60	11,3513	7,6382	8,3048	7,4941	7,7785	7,3360	5,8343	3,0315	4,0172	4,1400	2,4583	11,3513	5,5458
1,5E+15	62	1,7150	1,1851	1,2729	1,4930	1,9118	2,0654	2,4016	1,4525	2,0760	1,5600	0,9142	2,4016	1,1733
1,5E+15	64	0,5258	0,7064	0,2473	0,2758	0,5722	0,2348	0,2851	0,2496	0,3395	0,7754	0,5257	0,7754	0,3788
1,5E+15	66	0,3043	0,2099	0,1483	0,2311	0,1205	0,2827	0,1164	0,2961	0,4061	0,4967	0,2292	0,4967	0,2427
1,5E+15	68	0,3549	0,0922	0,1994	0,1026	0,1110	0,1229	0,0673	0,1201	0,1695	0,1689	0,2752	0,3549	0,1734
1,5E+15	70	0,3088	0,1808	0,1220	0,3302	0,3159	0,1953	0,1536	0,0832	0,0656	0,3716	0,1202	0,3716	0,1815
1,5E+15	72	0,0432	0,0000	0,0000	0,0000	0,0378	0,1281	0,0000	0,0675	0,0398	0,2654	0,2214	0,2654	0,1296
1,5E+15	74	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1305	0,0565	0,0000	0,0603	0,0861	0,2956	0,0904	0,2956	0,1444
1,5E+15	76	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1721	0,0000	0,0174	0,0000	0,0000	0,0000	0,1721	0,0841
1,5E+15	78	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1010	0,0000	0,0000	0,0000	0,1010	0,0494
1,5E+15	80	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	82	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	84	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	86	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	88	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,5E+15	90	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сумма		100,00	93,44	87,35	81,69	66,87	51,01	45,95	30,43	24,64	13,04	6,72	204,68	100,00

Глава 8. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕАЛИЗАЦИИ ГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Заключение о корректности полученных кинетических моделей может быть сделано только в ходе сопоставления результатов бассейнового моделирования с фактическими данными о степени трансформации органического вещества пород, изъятых в процессе бурения [Ungerer, Pelet, 1987; Дифференцированная оценка перспектив..., 2016].

Важнейшей составляющей, позволяющей оценить степень трансформации органического вещества по кинетическим параметрам, является тепловая модель погружения осадочных пород. Восстановление тепловой модели для скважины является непростой задачей с большим количеством неопределенностей и допущений, поэтому разные исследователи для одной и той же скважины могут получить разные результаты [Курчиков, Ставицкий, 1987; Лобова и др., 2014]. Естественным, что применение одних результатов к кинетическим параметрам позволяет добиться лучшей сходимости в степени трансформации органического вещества между моделью и природными данными, чем других [Кашапов и др., 2020].

Изменение степени трансформации органического вещества по площади осадочного бассейна часто имеет «мозаичный» характер. Авторами [Гончаров и др., 2016] установлены случаи, когда на расстоянии всего 20 км плотность генерации углеводородов породами баженовской свиты изменяется в несколько раз.

Существует простой, но достаточно эффективный в первом приближении способ оценить скорость изменения температуры осадочных пород по мере их погружения со временем. Отложения баженовской свиты сформировались 150–145 миллионов лет назад. В районе исследований максимальные современные температуры достигают 135 °С (Западно-Салымская площадь) [Волков и др., 2017]. Важно учесть вековой ход температур на поверхности

Земли, в соответствии с которым на момент формирования отложений баженовской свиты температура составляла около 20 °С [Лобова и др., 2014]. Таким образом, условная средняя скорость увеличения пластовой температуры для Западно-Салымской площади может быть принята (при равномерном погружении) примерно 0,77 °С за миллион лет [Кашапов и др., 2020].

Рассуждая аналогичным образом, можно прийти к скоростям нагрева 0,40 °С/млн лет для скважин с современной температурой около 80 °С и 0,50 °С/млн лет – для 95 °С.

После определения начальной температуры и скоростей нагрева можно выполнить расчет, определяющий зависимость между изменением пластовой температуры и степенью трансформации органического вещества (Рисунок 8.1).

Сопоставляя современные пластовые температуры баженовской свиты из базы данных по скважинам АО «ТомскНИПИнефть» и степень трансформации органического вещества по результатам Rock-Eval пиролиза можно сделать следующие выводы:

1) Скважины с температурами баженовской свиты менее 80 °С содержат незрелое органическое вещество (см. рисунок 8.1, а). Степень трансформации его составляет около 5–10 % (на основе анализа данных по скважинам Арчинской, Лугинецкой, Чагвинской и Южно-Мыльджинской площадей).

2) Скважины с температурами баженовской свиты около 95 °С содержат зрелое органическое вещество (см. рисунок 8.1, б). Степень трансформации его варьируется в диапазоне 40–50 % (на основе анализа данных по скважинам Глуховской, Галяновской, Кондаковской, Южно-Галяновской площадей).

3) Скважины с температурами баженовской свиты около 135 °С содержат зрелое органическое вещество (см. рисунок 8.1, в). Степень трансформации его составляет около 90 % (на основе анализа данных по скважине Западно-Салымской площади).

Сопоставлять сделанные выше выводы с рисунком 8.1 следует с определенной долей условности, так как максимальные палеотемпературы могли быть на 15–20 °С больше современных [Волков и др., 2017]. Если это

действительно так, то необходимо рассмотреть еще и реализацию генерационного потенциала по кинетическим моделям в соответствии с этим замечанием (Рисунок 8.2), предположив, что во всех скважинах максимальные значения палеотемператур были на 20 °С больше современных. В этом случае скорости нагрева увеличатся и составят 0,53, 0,63 и 0,90 °С/млн лет.

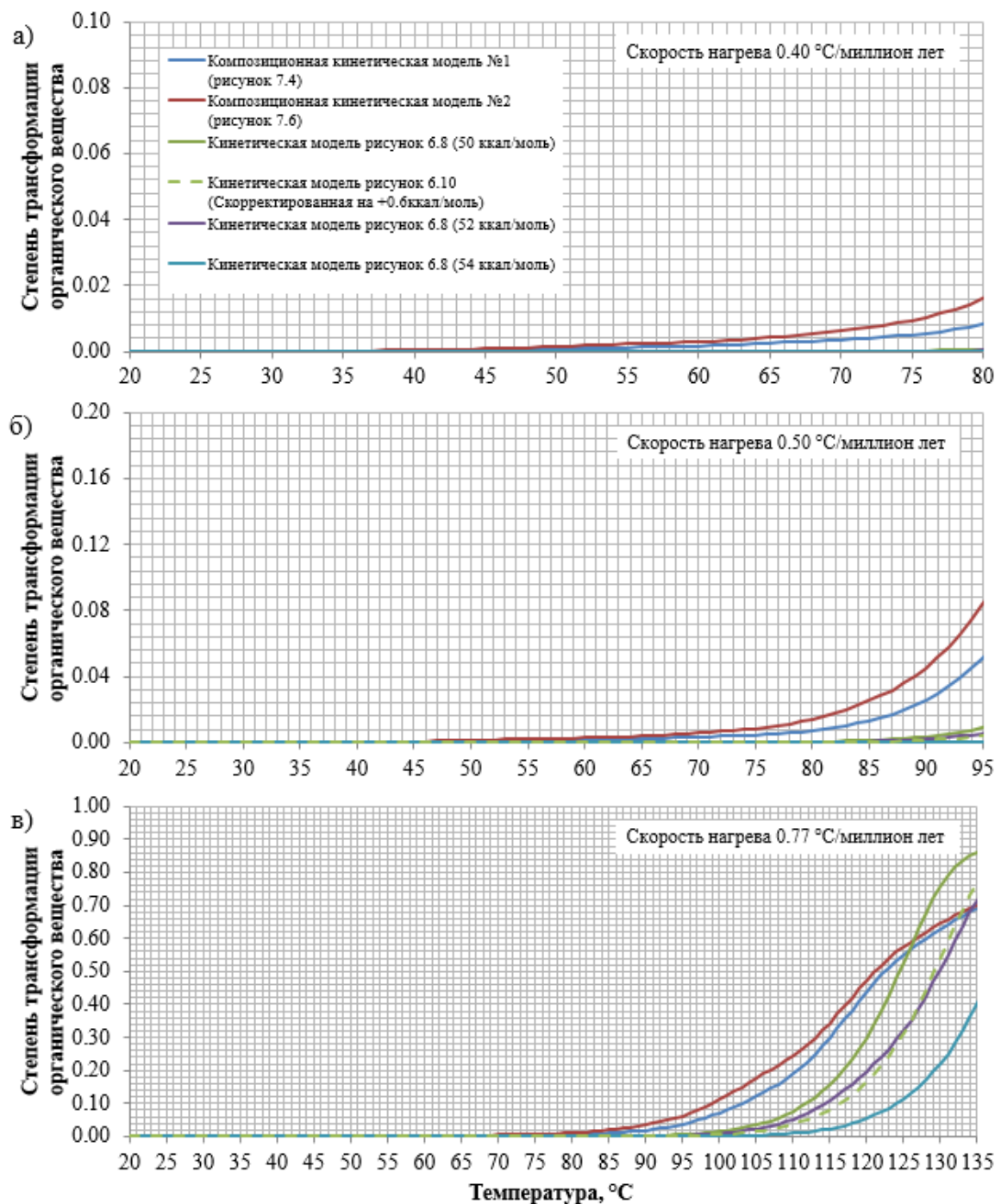


Рисунок 8.1 – Реализация генерационного потенциала в соответствии с различными кинетическими моделями

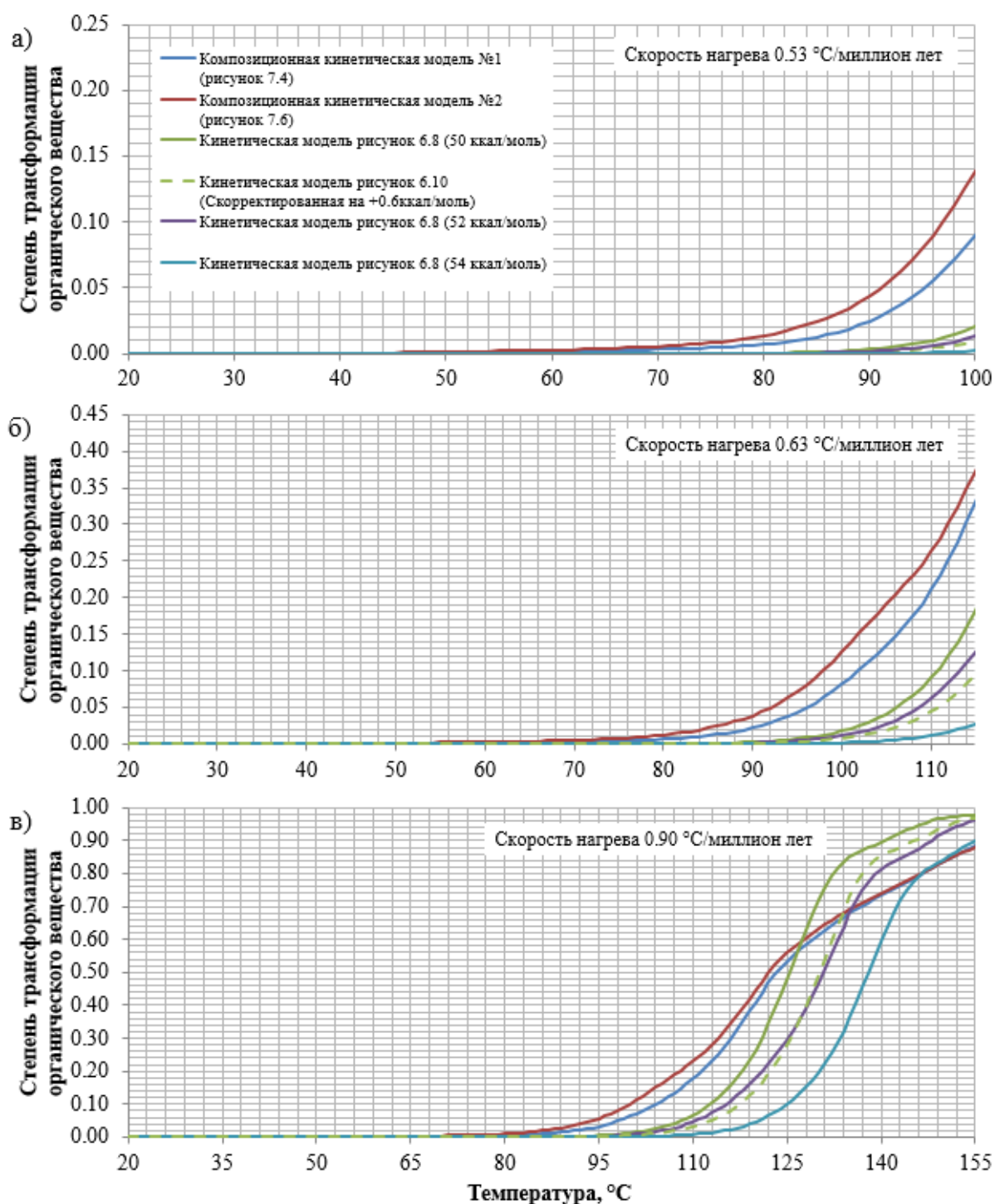


Рисунок 8.2 – Реализация генерационного потенциала в соответствии с различными кинетическими моделями (с учетом максимальных значений палеотемператур)

Если учитывать максимальные значения палеотемператур, то очень хорошо со сделанными выводами коррелирует кинетическая модель на рисунке 7.6, в противном случае ни одна из предложенных кинетических схем не может претендовать на высокую достоверность.

Не менее интересным выглядит сопоставление кинетических параметров для органического вещества баженовской свиты, II и IIS типов керогена, которые предложены их авторами в различных работах геохимической тематики [Астахов, 2018; Behar et al., 1997; Burnham, 2017]. В данном случае нас интересует сопоставление реализации генерационного потенциала с ростом пластовой температуры. Предположим, что она будет увеличиваться с 20 до 155 °C за 150 миллионов лет, по аналогии с рисунком 8.2, в. Итоги расчетов отражены на Рисунке 8.3, из которого следует, что крайне оптимистическими моделями реализации генерационного потенциала являются схемы С.М. Астахова [Астахов, 2018]. Остальные кривые по-разному отражают реализацию генерационного потенциала, и в отношении к баженовской свите одни модели можно отнести к оптимистичным, другие – пессимистичным.

Важно понимать, что представленные выше расчеты носят условный характер, так как скорость изменения температуры осадочных пород по мере погружения была выбрана линейной. На самом деле такой она практически никогда не бывает. Тем не менее расчеты наглядно демонстрируют реализацию генерационного потенциала различными кинетическими моделями в идентичных температурных режимах погружения осадочных пород.

В бассейновом моделировании широко применяется практика калибровки тепловой модели на отражательную способность витринита. Суть калибровки заключается в том, что на основе данных по отражательной способности витринита и некоторой кинетической модели созревания витринита происходит количественная оценка теплового воздействия (скорости нагрева) на органическое вещество породы. Далее это количественно оцененное тепловое воздействие можно применять к кинетическим схемам различных типов керогена и рассчитывать степень трансформации для заданной материнской породы. Таким образом можно строить зависимости степени трансформации органического вещества по кинетическим моделям для различных типов керогена (материнских пород) от отражательной способности витринита.

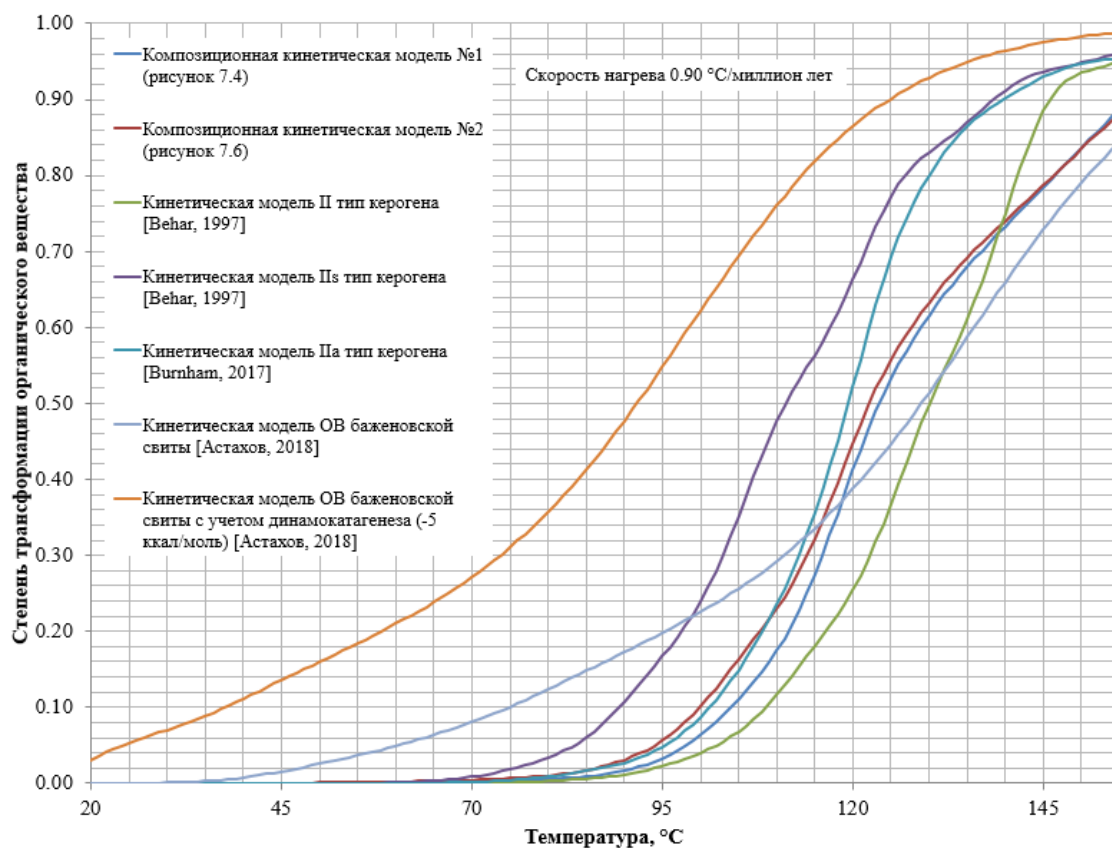


Рисунок 8.3 – Реализация генерационного потенциала в соответствии с кинетическими моделями из литературных данных

В данной работе такие зависимости построены для кинетических моделей органического вещества баженовской свиты, с использованием кинетических моделей созревания витринита, предложенных в 1987 [Tissot et al., 1987] и 1990 годах [Sweeney, Burnham, 1990] (Рисунок 8.4). Для каждой модели их авторами установлены зависимости изменения отражательной способности витринита от степени трансформации (Рисунок 8.5).

Информации представленной на рисунке 8.4 достаточно, чтобы оценить тепловое воздействие, которое за определенный промежуток времени приведет к тому или иному значению отражательной способности витринита (см. рисунок 8.5). В качестве такого значения принято 1,15 %. Оно соответствует баженовскому горизонту Западно-Салымской скважины № 1 [Самойленко, 2011]. Если учесть, что возраст баженовской свиты составляет 150 миллионов лет и что температура на поверхности Земли на момент формирования отложений

баженовской свиты составляла около 20 °С [Лобова и др., 2014], то можно рассчитать скорости нагрева, соответствующие каждой из моделей созревания витринита, и максимальные значения температур, которых достигало органическое вещество в процессе катагенеза. Они составили 0,893 °С/млн лет, 154 °С для модели [Tissot et al., 1987] и 0,873 °С/млн лет, 151 °С для модели [Sweeney, Burnham, 1990].

Примечательно, что рассчитанные значения скоростей нагрева и максимальных температур на основе двух кинетических моделей созревания витринита близки как между собой, так и с максимальными значениями палеотемператур и скоростей нагрева на основе литературных данных [Волков и др., 2017; Лобова и др., 2014] (см. рисунки 8.2, в, 8.3).

Tissot, 1987			Sweeney, 1990		
Частотный фактор, с ⁻¹	Энергия активации, ккал/моль	Доля генерационного потенциала, мг УВ/г Сорг	Частотный фактор, с ⁻¹	Энергия активации, ккал/моль	Доля генерационного потенциала, мг УВ/г Сорг
$5,964 \times 10^{14}$	46	2.1	10^{13}	34	3
$5,964 \times 10^{14}$	48	2.8	10^{13}	36	3
$5,964 \times 10^{14}$	50	3.5	10^{13}	38	4
$5,964 \times 10^{14}$	52	4.8	10^{13}	40	4
$5,964 \times 10^{14}$	54	9.3	10^{13}	42	5
$5,964 \times 10^{14}$	56	27.5	10^{13}	44	5
$5,964 \times 10^{14}$	58	19.2	10^{13}	46	6
$5,964 \times 10^{14}$	60	12.4	10^{13}	48	4
$5,964 \times 10^{14}$	62	8.3	10^{13}	50	4
$5,964 \times 10^{14}$	64	6.3	10^{13}	52	7
$5,964 \times 10^{14}$	66	4.9	10^{13}	54	6
$5,964 \times 10^{14}$	68	3.8	10^{13}	56	6
$5,964 \times 10^{14}$	70	3.0	10^{13}	58	6
$5,964 \times 10^{14}$	72	2.7	10^{13}	60	5
$5,964 \times 10^{14}$	74	2.4	10^{13}	62	5
			10^{13}	64	4
			10^{13}	66	3
			10^{13}	68	2
			10^{13}	70	2
			10^{13}	72	1

Рисунок 8.4 – Кинетические модели созревания витринита [Tissot et al, 1987] и [Sweeney, Burnham, 1990]

Теперь, когда произведена оценка теплового воздействия, можно перейти к расчету зависимости степени трансформации органического вещества баженовской свиты по различным кинетическим моделям от отражательной способности витринита. В качестве моделей для расчета выбраны кинетические гистограммы на рисунках 6.8, 6.10, 7.4 и 7.6. Результаты отражены на Рисунках 8.6 и 8.7.

Tissot, 1987		Sweeney, 1990	
Степень трансформации, %	R_{vt}° , %	Степень трансформации, %	R_{vt}° , %
5	0.550	5	0.243
10	0.680	10	0.292
15	0.760	15	0.352
20	0.830	20	0.423
25	0.880	25	0.509
30	0.930	30	0.613
35	0.990	35	0.737
40	1.040	40	0.887
45	1.100	45	1.067
48	1.150	47	1.150
50	1.180	50	1.284
55	1.300	55	1.545
60	1.450	60	1.859

Рисунок 8.5 – Зависимость между значением отражательной способности витринита и степенью трансформации по кинетическим моделям [Tissot et al, 1987] и [Sweeney, Burnham, 1990]

Полученные результаты (см. рисунки 8.6, 8.7) отлично коррелируют с данными, приведенными на Рисунке 8.8 [Самойленко, 2011; Гончаров и др., 2013]. При степени отражательной способности витринита равной 0,65 % молекулярный параметр 4МДБТ/1МДБТ равен 1,5 и ему соответствует степень трансформации ОВ БС на уровне 20–25 % для Пурпейско-Васюганского фациального района (см. рисунок 8.8). На рисунках 8.6 и 8.7 этому же значению отражательной способности витринита соответствует степень трансформации ОВ БС равная 18–26 %, рассчитанная по авторским кинетическим моделям (см. рисунки 7.4 и 7.6). Другие кинетические схемы (см. рисунки 6.8, 6.10) показывают существенно более низкие значения степени трансформации.

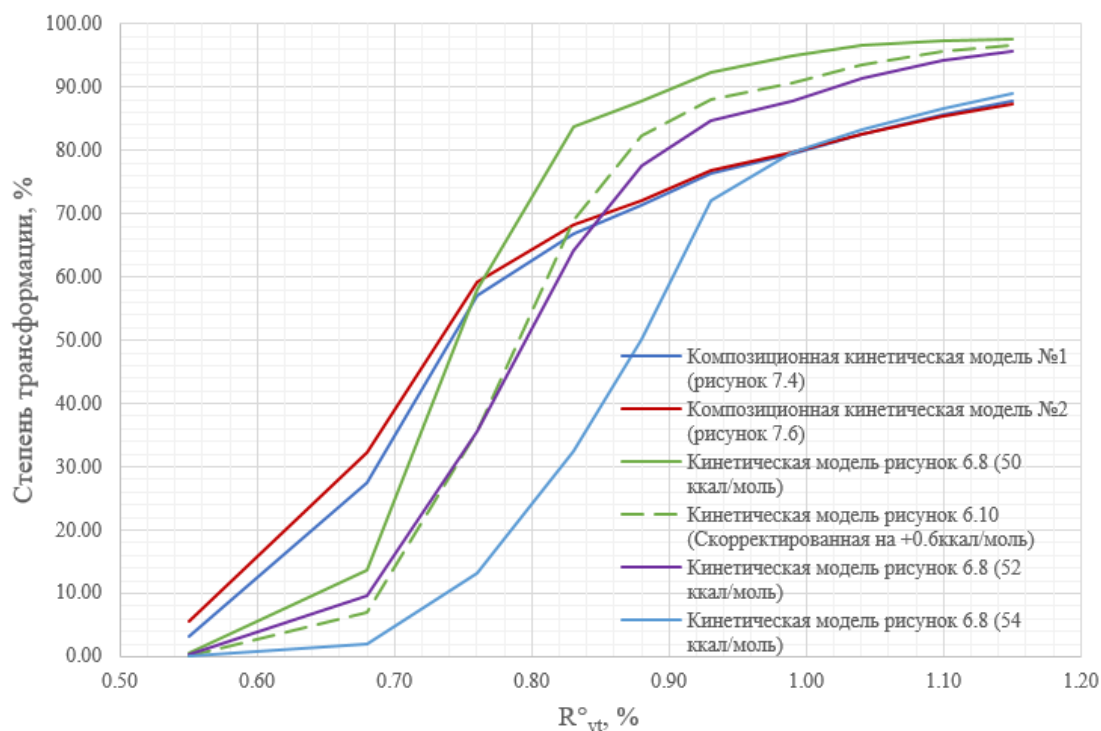


Рисунок 8.6 – Зависимость степени трансформации ОБ БС от отражательной способности витринита для различных кинетических моделей (на основе кинетической модели созревания витринита [Tissot et al., 1987])

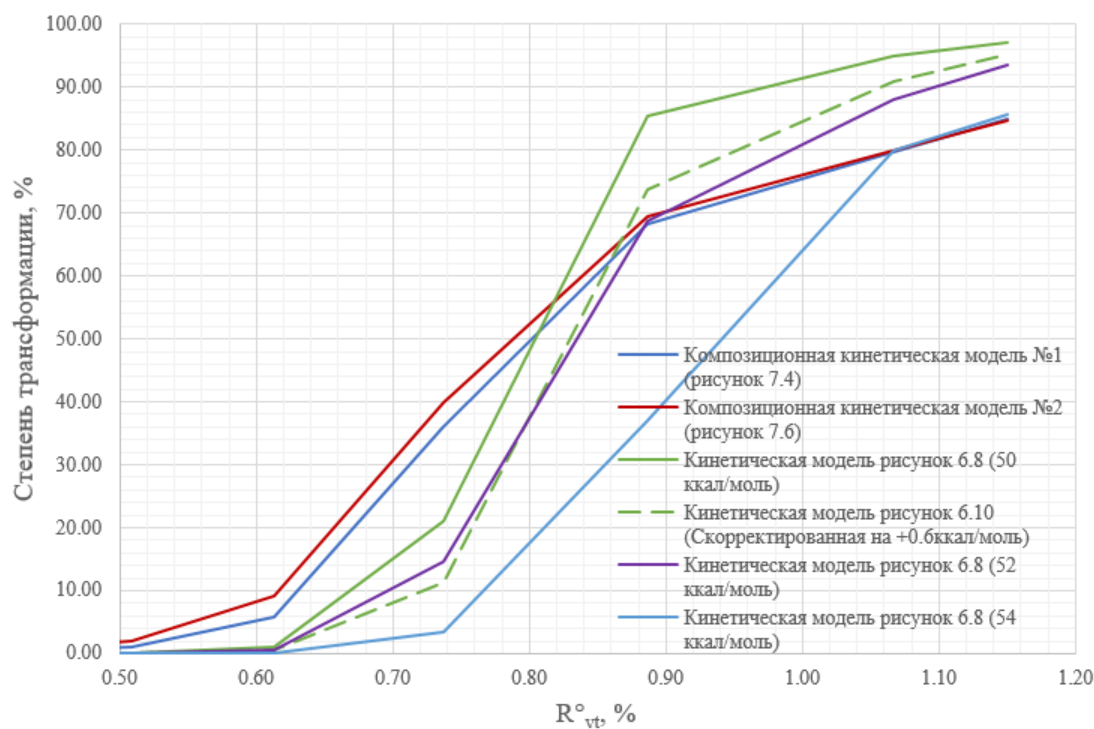


Рисунок 8.7 – Зависимость степени трансформации ОБ БС от отражательной способности витринита для различных кинетических моделей (на основе кинетической модели созревания витринита [Sweeney, Burnham, 1990])

Для прослеживания корреляции с более высокими степенями трансформации необходимо совместно использовать диаграмму $HI-T_{\max}$ (см. рисунки 6.9, 6.10, 7.2, 7.5) и рисунок 8.8. Из рисунка 8.8 видно, что отражательной способности витринита равной 0,85 % соответствует $T_{\max}$ равный 445 °С. Ему, согласно диаграмме $HI-T_{\max}$, соответствует значение водородного индекса (HI) равное ~325 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Если считать начальное значение HI для ОВ БС равно ~670 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$, то можно рассчитать по (7.3) степень трансформации, которая составила ~71 %. Авторские кинетические схемы на рисунках 8.6 и 8.7 показывают при $R^{\circ}_{vt} = 0,85$ % степень трансформации от 60 до 70 %.

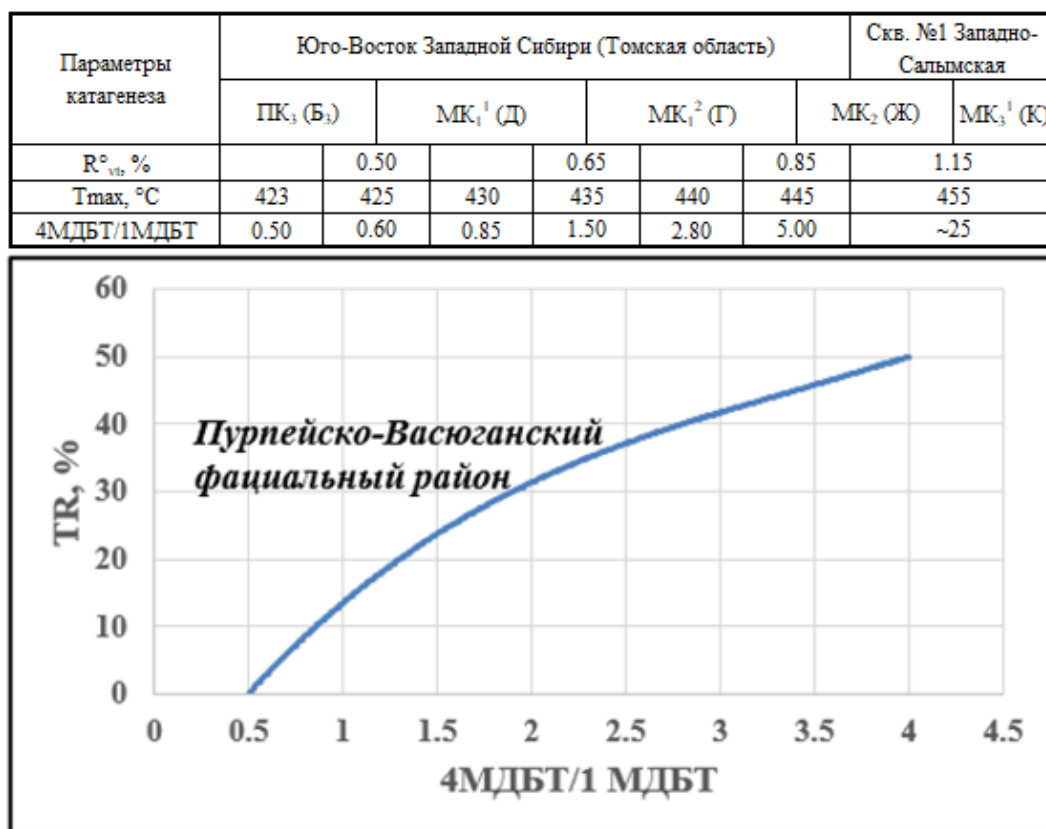


Рисунок 8.8 – Зависимость степени трансформации органического вещества бажендовской свиты от метилдибензотиофенового отношения для Пурпейско-Васюганского фациального района [Самойленко, 2011]

Глава 9. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ХОДЕ ПИРОЛИЗА И ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Как отмечено в Главе 5, целью экспериментов по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза является построение зависимости выхода газов состава C_1-C_5 от степени трансформации органического вещества. На ее основе выполняется расчет двухкомпонентной кинетической модели.

Для достижения поставленной цели достаточно провести серию экспериментов по моделированию генерации углеводородов (Глава 3, стр. 60), выполнить Rock-Eval исследования пород и определить компонентный состав газов. Но это не позволит оценить качество полученных результатов, так как не ясно в какой степени результаты лабораторных экспериментов коррелируют с природными данными. Поэтому с целью проведения этой корреляции дополнительно выполнены хромато-масс-спектрометрические исследования экстрактов из пород, изотопные исследования газов и расчет газосодержания.

9.1. Результаты экспериментов по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза

Всего проведено 19 экспериментов по моделированию генерации углеводородов в ходе пиролиза.

Для образца баженовской свиты из скважины Арчинской площади выполнено четыре эксперимента с отбором газа, состав которого соответствует определенному уровню трансформации органического вещества. Также проведен один эксперимент с отбором нескольких проб газа, с целью проследить динамику изменения его состава по мере увеличения трансформации органического вещества.

Для образца из скважины Комсомольской площади количество аналогичных экспериментов составило 5 и 1.

Для образца из скважины Южно-Сургутской площади – 7 и 1. Объемы газов, выделившихся в ходе экспериментов, и массы породы, загруженные в реактор, отражены в Таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Объем газа, выделившегося в ходе эксперимента, и масса породы для эксперимента

Площадь	№ exper.	Масса породы, г	Объем газа, мл	Объем газа с граммa породы, мл/г
Комсомольская	1	10,36	66	6,37
	2	11,24	120	10,68
	3	10,39	180	17,32
	4	9,64	192	19,92
	5	10,19	35	3,43
	6	11,71	45, 45, 45, 45, 50	-
Арчинская	1	9,99	57	5,71
	2	11,00	110	10,00
	3	14,53	120	8,26
	4	10,43	112	10,74
	5	15,25	50, 50, 40, 50	-
Южно-Сургутская	1	13,05	160	12,26
	2	12,76	82	6,43
	3	12,35	244	19,76
	4	13,09	120	9,17
	5	12,27	194	15,81
	6	10,34	230	22,24
	7	8,65	216	24,97
	8	11,74	80, 80, 80, 76	-

9.2. Результаты Rock-Eval пиролиза образцов пород до и после экспериментов

Результаты пиролиза образцов (Таблица 9.2) до эксперимента (Порода 1) подтверждают отличный генерационный потенциал пород, их органическое вещество относится ко II типу керогена, а катагенез соответствует уровню ПК-МК₁¹. Т.е. они являются типичными незрелыми породами баженовской свиты [Самойленко, 2011].

Сопоставление значений параметра S₂ после эксперимента (Порода 2) и после экстракции (Порода 2ex) показывает, что после эксперимента в породе остается очень большое количество асфальтосмолистых компонентов (до 80 %). Их наличие может искажать значения некоторых пиролитических параметров

(например, $T_{\max}$), поэтому в дальнейших расчетах лучше использовать данные Rock-Eval пиролиза после экстракции (Порода 2ex).

Таблица 9.2 – Результаты Rock-Eval пиролиза образцов пород баженовской свиты до и после термических экспериментов

Площадь	№ эксп.	S ₁ мг/г	S ₂ мг/г	PI	T _{max} °C	TOC %	HI мгУВ/гC _{орг}	OI мгCO ₂ /гC _{орг}	MINC %
До эксперимента (Порода 1)									
Комсомольская		5,30	104,78	0,05	423	14,44	726	2	0,11
Арчинская		3,23	64,02	0,05	423	9,30	688	6	0,10
Южно-Сургутская		8,58	126,23	0,06	427	18,14	696	1	0,38
После эксперимента (Порода 2)									
Комсомольская	1	4,95	78,20	0,06	430	13,10	597	0	0,19
	2	5,34	62,87	0,08	431	12,34	509	0	0,10
	3	2,35	30,00	0,07	440	10,53	285	0	0,20
	4	0,93	18,34	0,05	452	10,08	182	1	0,13
	5	3,48	85,54	0,04	428	13,36	640	0	0,27
	6	3,18	30,05	0,10	440	10,48	287	1	0,18
Арчинская	1	2,02	24,11	0,08	434	7,09	340	1	0,23
	2	0,75	12,33	0,06	448	6,17	200	1	0,11
	3	1,51	20,04	0,07	438	6,84	293	1	0,23
	4	0,70	9,92	0,07	451	6,24	159	2	0,14
	5	0,66	13,39	0,05	447	6,36	211	1	0,10
Южно-Сургутская	1	6,01	82,25	0,07	433	15,62	527	1	0,41
	2	6,40	105,02	0,06	432	17,12	613	0	0,48
	3	4,38	44,61	0,09	438	13,67	326	0	0,64
	4	6,49	96,35	0,06	434	16,41	587	0	0,39
	5	5,51	63,87	0,08	435	14,84	430	0	0,55
	6	2,96	36,52	0,07	442	13,32	274	1	0,51
	7	0,74	18,13	0,04	455	11,86	153	1	0,55
	8	1,25	19,96	0,06	454	11,96	167	0	0,47
После экстракции (Порода 2ex)									
Комсомольская	1	0,15	49,14	0,00	432	9,87	498	3	0,30
	2	0,17	28,03	0,01	433	8,24	340	3	0,23
	3	0,26	15,08	0,02	444	8,81	171	4	0,25
	4	0,22	9,89	0,02	451	9,18	108	5	0,32
	5	0,23	69,70	0,00	431	11,61	600	2	0,22
	6	0,26	17,65	0,01	444	9,13	193	3	0,23
Арчинская	1	0,11	12,88	0,01	439	5,60	230	4	0,19
	2	0,12	7,77	0,02	449	5,98	130	4	0,15
	3	0,12	11,24	0,01	442	5,69	198	3	0,17
	4	0,12	7,23	0,02	451	5,86	123	4	0,20
	5	0,19	8,49	0,02	447	5,83	146	5	0,21
Южно-Сургутская	1	0,13	28,66	0,00	436	8,53	336	2	0,59
	2	0,21	59,43	0,00	433	11,97	496	2	0,62
	3	0,25	20,86	0,01	444	10,56	198	3	0,46
	4	0,24	48,08	0,01	434	10,69	450	2	0,44
	5	0,16	21,47	0,01	438	8,89	242	3	0,52
	6	0,20	16,34	0,01	448	10,47	156	3	0,44
	7	0,25	12,92	0,02	457	11,49	112	3	0,40
	8	0,22	12,19	0,02	456	11,54	106	3	0,54

Сопоставление значений водородного индекса (*HI*) Rock-Eval пиролиза до эксперимента (Порода 1) и после эксперимента с экстракцией (Порода 2ex) показывает, что в ходе реализации генерационного потенциала минимальная степень трансформации органического вещества равна 35 %, а максимальная – 94 %. Для сравнения степень трансформации органического вещества баженовской свиты из скважины № 1 Западно-Салымской площади составляет около 90 %. Поэтому по результатам Rock-Eval пиролиза можно утверждать, что в ходе эксперимента удалось добиться степени трансформации органического вещества аналогичной катагенезу одной из самых прогретых скважин Западной Сибири.

В Таблице 9.3 приведены результаты расчета степени трансформации органического вещества, а также общая масса жидких и газообразных углеводородов, полученных в ходе экспериментов.

9.3. Хромато-масс-спектрометрические исследования экстрактов

В данной работе хромато-масс-спектрометрические исследования проводятся с целью сопоставить изменение молекулярных параметров в экстрактах пород после проведения экспериментов и экстрактах пород баженовской свиты из скважин с различным уровнем катагенеза [Самойленко, 2011].

Большое содержание асфальтосмолистых компонентов и непредельных углеводородов, а также низкие концентрации идентифицируемых компонентов увеличивают погрешность расчета молекулярных параметров. Поэтому необходимо выбрать параметры, которые отражают катагенетическую преобразованность органического вещества пород и обладают низкой погрешностью расчета. Результаты их расчета представлены в Таблице 9.4, а на Рисунке 9.1 отражено их сопоставление с изменением молекулярных параметров в экстрактах пород баженовской свиты из скважин с различным уровнем катагенеза [Goncharov et al., 2021; Гончаров и др., 2023].

Таблица 9.3 – Расчет степени трансформации и массы углеводородов, выделившихся в ходе термических экспериментов

Площадь	№ эксперимента	Масса породы, г	ТОС ₀ , %	Н ₁₀ , мгУВ/гС _{орг}	Н ₁ , мгУВ/гС _{орг}	Степень трансформации органического вещества (7.3)	Масса выделившихся углеводородов, г
Комсомольская	1	10,36	14,44	726	498	0,54	0,58
	2	11,24	14,44	726	340	0,74	0,87
	3	10,39	14,44	726	171	0,89	0,97
	4	9,64	14,44	726	108	0,94	0,95
	5	10,19	14,44	726	600	0,35	0,37
	6-1*	11,71	14,44	726	-	0,15	-
	6-2*	11,71	14,44	726	-	0,50	-
	6-3*	11,71	14,44	726	-	0,75	-
	6-4*	11,71	14,44	726	-	0,84	-
	6-5*	11,71	14,44	726	-	0,89	-
Арчинская	1	9,99	9,30	688	230	0,82	0,53
	2	11,00	9,30	688	130	0,91	0,64
	3	14,53	9,30	688	198	0,85	0,79
	4	10,43	9,30	688	123	0,92	0,61
	5-1*	15,25	9,30	688	-	0,30	-
	5-2*	15,25	9,30	688	-	0,80	-
	5-3*	15,25	9,30	688	-	0,87	-
	5-4*	15,25	9,30	688	-	0,92	-
Южно-Сургутская	1	13,05	18,14	696	336	0,72	1,18
	2	12,76	18,14	696	496	0,49	0,79
	3	12,35	18,14	696	198	0,86	1,34
	4	13,09	18,14	696	450	0,57	0,93
	5	12,27	18,14	696	242	0,82	1,27
	6	10,34	18,14	696	156	0,89	1,16
	7	8,65	18,14	696	112	0,93	1,01
	8-1*	11,74	18,14	696	-	0,40	-
	8-2*	11,74	18,14	696	-	0,77	-
	8-3*	11,74	18,14	696	-	0,87	-
	8-4*	11,74	18,14	696	-	0,92	-

*Примечание – Значения степени трансформации для этих экспериментов рассчитаны на основе комплексного анализа зависимостей выхода газа с грамма породы от пиролизического параметра $T_{\max}$ и степени трансформации ОВ БС от $T_{\max}$ каждой из скважин.

Таблица 9.4 – Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования экстрактов

Площадь	№ эксп.	Ki	4MDBT/ 1MDBT	MP1-1
Комсомольская	1	0,40	0,83	0,56
	2	0,32	0,88	0,65
	3	0,17	0,95	0,82
	4	0,23	1,24	0,88
	5	0,37	0,76	0,54
	6	0,25	1,17	0,77
Арчинская	1	0,26	0,69	0,66
	2	0,14	0,95	0,92
	3	0,23	0,85	0,68
	4	0,16	1,04	0,87
	5	0,17	0,97	0,84
Южно-Сургутская	1	0,21	0,82	0,69
	2	0,28	0,72	0,65
	3	0,17	0,96	0,80
	4	0,25	0,79	0,69
	5	0,23	0,92	0,80
	6	0,16	1,02	0,84
	7	0,18	1,12	0,95
	8	0,14	1,00	0,90

Как уже было сказано, превращения, происходящие с органическим веществом в течение геологического времени, не могут быть полностью воспроизведены опытным путем в лаборатории. Поэтому при сопоставлении природного и лабораторного эксперимента важно руководствоваться не только количественными характеристиками и соотношениями, но и общими трендами и направлениями изменений, происходящих в органическом веществе. С этой позиции результаты лабораторных экспериментов, а именно изменение молекулярных параметров, согласуются с результатами ХМС исследований экстрактов из пород баженовской свиты «природного опыта» (см. рисунок 9.1).

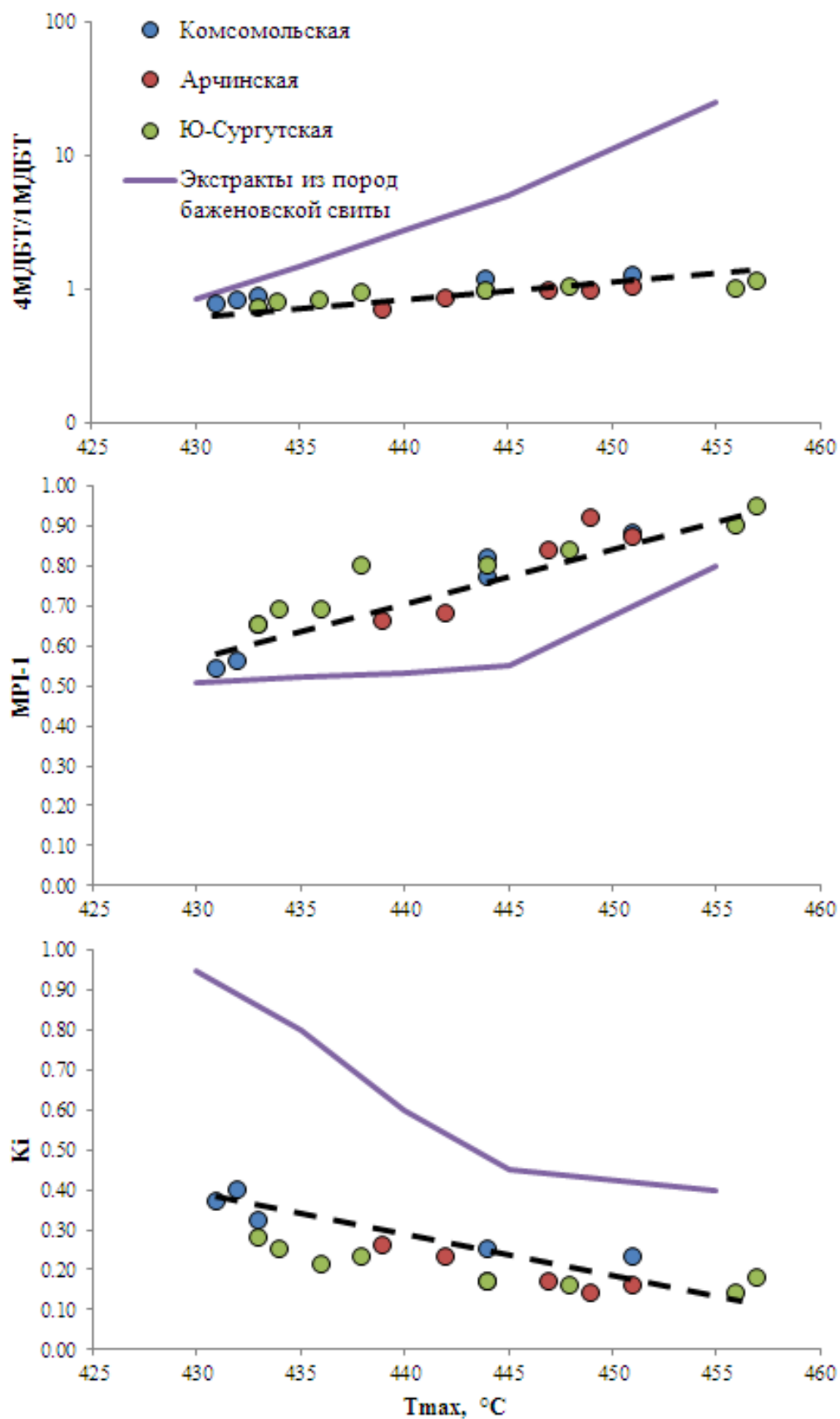


Рисунок 9.1 – Сопоставление изменения молекулярных параметров в экстрактах пород после проведения экспериментов и экстрактах пород БС из скважин с различным уровнем катагенеза

9.4. Изотопный анализ углерода газа

Результаты изотопного исследования углерода газов, полученных в ходе экспериментов, представлены в Таблице 9.5.

Таблица 9.5 – Результаты изотопного исследования газов

Площадь	№ экп.	$\delta^{13}\text{C}$, ‰												
		CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	транс-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	цис-C ₄ H ₈	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
Комсомольская	1	-25,4	-18,3	-46,4	-38,7	-40,8	-37,6	-38,2	-34,8	-35,9	-36,2	-	-	-
	2	-25,2	-17,3	-46,4	-39,0	-40,4	-38,1	-38,2	-35,4	-36,3	-34,2	-35,0	-	-
	3	-24,9	-16,9	-46,5	-39,2	-40,2	-38,4	-38,1	-36,2	-36,5	-32,3	-35,0	-36,5	-35,2
	4	-25,4	-18,5	-46,2	-39,2	-40,1	-38,5	-38,0	-35,9	-36,4	-32,3	-35,2	-	-
	5	-25,0	-18,3	-46,7	-38,9	-40,9	-37,8	-38,1	-34,9	-36,1	-36,0	-	-	-
	6-1	-25,4	-18,2	-47,2	-39,4	-41,2	-38,5	-38,5	-36,4	-36,8	-37,0	-	-	-
Арчинская	1	-29,6	-21,9	-46,3	-37,9	-39,7	-37,4	-37,9	-36,1	-35,3	-35,9	-35,1	-	-
	2	-29,1	-20,5	-46,1	-37,8	-39,5	-37,6	-37,6	-36,0	-35,7	-35,5	-36,9	-	-
	3	-29,3	-20,7	-45,8	-37,7	-39,7	-37,5	-37,8	-36,3	-35,9	-35,9	-36,5	-	-
	4	-29,2	-20,4	-46,2	-37,9	-39,4	-37,6	-37,5	-35,9	-35,8	-35,6	-37,0	-	-
Южно-Сургутская	1	-23,0	-16,1	-46,9	-39,7	-41,2	-39,1	-39,2	-37,4	-37,3	-35,3	-36,1	-	-
	2	-23,8	-18,0	-47,1	-39,4	-41,6	-39,4	-39,7	-37,0	-37,5	-36,4	-36,5	-	-
	3	-23,7	-14,3	-47,1	-39,6	-40,8	-39,5	-39,0	-37,0	-37,3	-34,5	-38,5	-	-
	4	-25,3	-17,0	-46,9	-39,8	-41,4	-39,8	-39,1	-37,8	-37,7	-37,4	-37,9	-	-
	5	-24,2	-17,2	-47,6	-40,1	-41,5	-40,1	-39,5	-37,7	-38,5	-33,9	-38,4	-	-
	6	-23,5	-14,2	-46,9	-39,5	-40,4	-39,6	-38,7	-36,7	-37,2	-34,2	-38,8	-	-
	7	-23,6	-14,0	-47,0	-39,5	-40,6	-39,4	-39,1	-36,9	-37,2	-34,4	-38,6	-	-
	8-1	-25,8	-18,2	-48,0	-40,2	-42,3	-39,9	-40,3	-37,9	-38,0	-36,0	-36,6	-	-
	8-2	-19,2	-17,9	-47,3	-39,2	-40,9	-39,0	-38,9	-36,6	-37,2	-35,8	-36,4	-	-
	8-3	-24,2	-18,5	-47,0	-38,4	-39,4	-38,1	-37,9	-35,9	-36,2	-34,8	-35,9	-	-
	8-4	-24,8	-19,3	-46,8	-37,2	-38,4	-36,7	-36,7	-35,3	-35,7	-32,9	-35,2	-	-
Западно-Квензерская			-10,6	-47,5		-41,8		-37,7	-35,6		-36,0			

Изотопный состав углерода широко используется для различных геохимических построений [Галимов, 1981; Гончаров, 1987]. Это обусловлено тем, что он отражает, с одной стороны, генетическую природу органического вещества, а с другой – течение процессов катагенеза. На различных стадиях катагенетической преобразованности органического вещества изотопный состав газа, который оно генерирует, различается [Гончаров и др., 2023]. Поэтому,

сравнивая изотопный состав газов, полученных в ходе экспериментов, с изотопным составом газа из баженовской свиты скважины Западно-Квензерской площади можно найти как сходства, так и различия. В целом изотопный состав углеводородных компонентов для всех газов достаточно близок.

Многочисленными лабораторными экспериментами и результатами исследований природных образцов неоднократно было показано, что с ростом катагенеза органического вещества изотопный состав углеводородных компонентов газа, которые оно генерирует, утяжеляется. Этот факт хорошо подтверждается проведенными экспериментами (Рисунок 9.2).

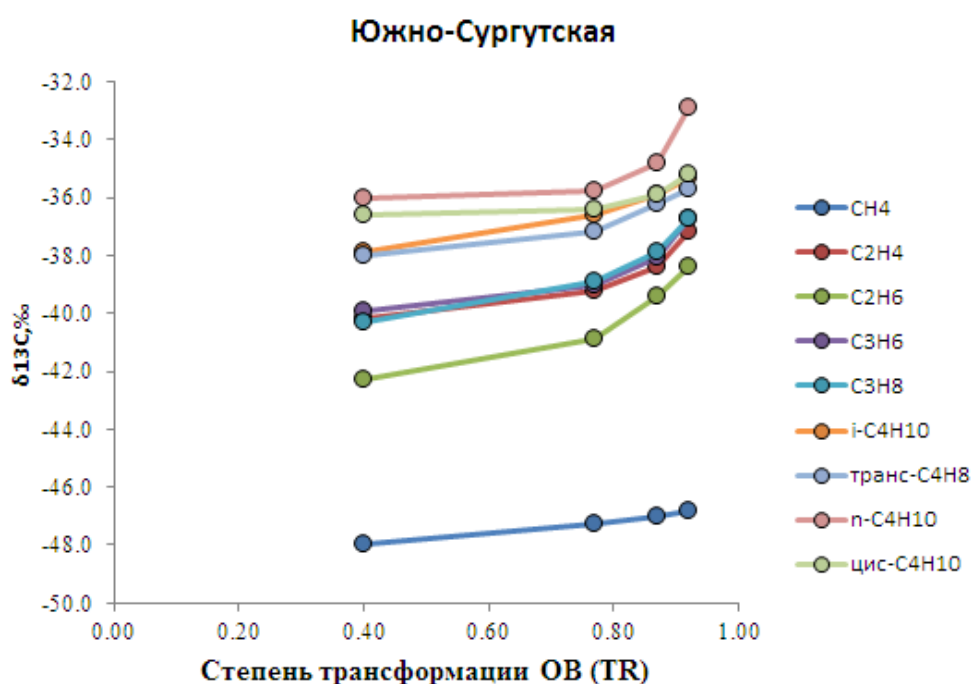


Рисунок 9.2 – Изменение изотопного состава индивидуальных углеводородов в газе при переходе от одной степени трансформации ОВ к другой, полученных в результате термических экспериментов

Особый интерес вызывает сопоставление (Рисунок 9.3) [Гончаров и др., 2012] изотопного состава углеводородных компонентов газов, полученных в ходе экспериментов, и газов, ассоциированных с нефтями различных типов (баженовский, тогурский и палеозойский).

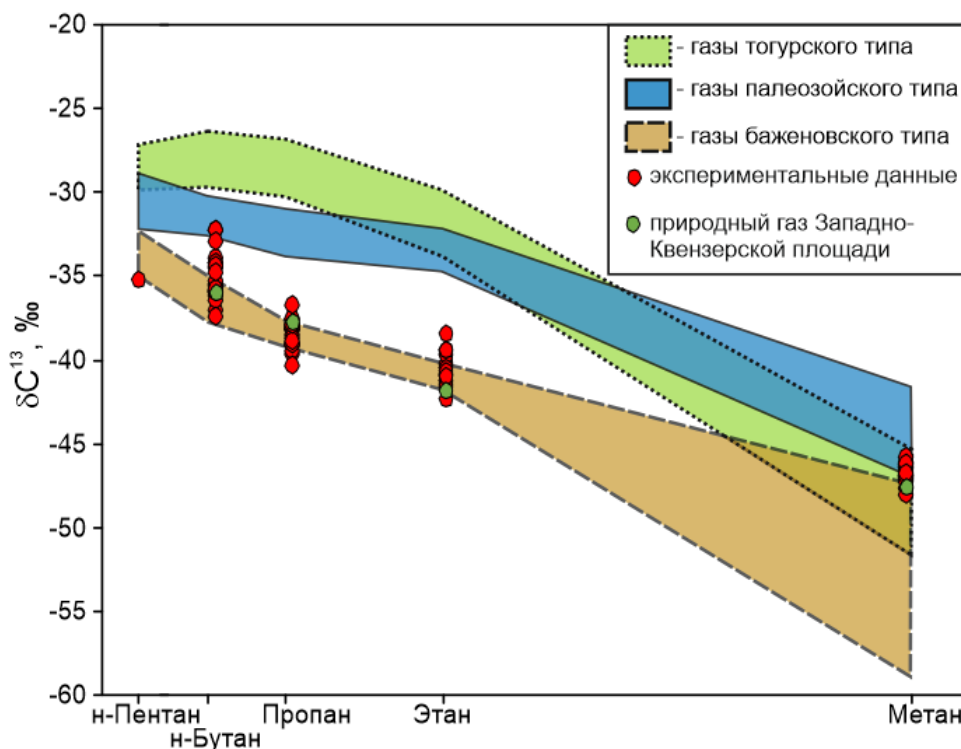


Рисунок 9.3 – Изотопный состав углеводородных газов

9.5. Определение компонентного состава газа

Результаты определения компонентного состава газов, полученных в ходе экспериментов, отражены в Приложении Г.

Интересной выглядит зависимость изменения содержания неуглеводородных компонентов от степени трансформации органического вещества баженовской свиты Южно-Сургутской площади (Рисунок 9.4). Очевидно, что с ростом TR содержание CO , CO_2 и N_2 уменьшается, а вот H_2S — увеличивается. Схожим образом ведут себя неуглеводородные компоненты газов из двух других скважин.

Важно понимать, что состав газа, полученного в ходе проведения экспериментов, отличается от газа, генерируемого породой, в процессе естественной термической эволюции. В первую очередь отличие состоит в наличии непредельных углеводородов. Это связано с тем, что в ходе жесткого термического крекинга органического вещества его структура не успевает перестраиваться, не происходит перераспределения водорода, и как результат

образуются ненасыщенные углеводороды. Поэтому корректней будет рассматривать зависимости не индивидуальных углеводородных компонентов, а суммы компонентов с одинаковым числом атомов углерода (например, сумма C_2 , сумма C_3 и т.д.). В связи с этим стоит обратить внимание и на динамику генерации углеводородных компонентов при переходе от одной степени трансформации органического вещества к другой (Рисунок 9.5). Из рисунка видно, что с ростом TR количество генерируемых газообразных углеводородов увеличивается. При этом по всем компонентам рост происходит только до TR около 0,90, а затем растет генерация только более легких газовых компонентов (метан, сумма C_2 и сумма C_3), а более тяжелых (сумма C_{4+}) – уменьшается. Это хорошо согласуется с представлениями геохимиков о том, что на поздних стадиях катагенеза органическое вещество генерирует более сухой газ. Схожим образом ведут себя углеводородные компоненты газов из двух других скважин.

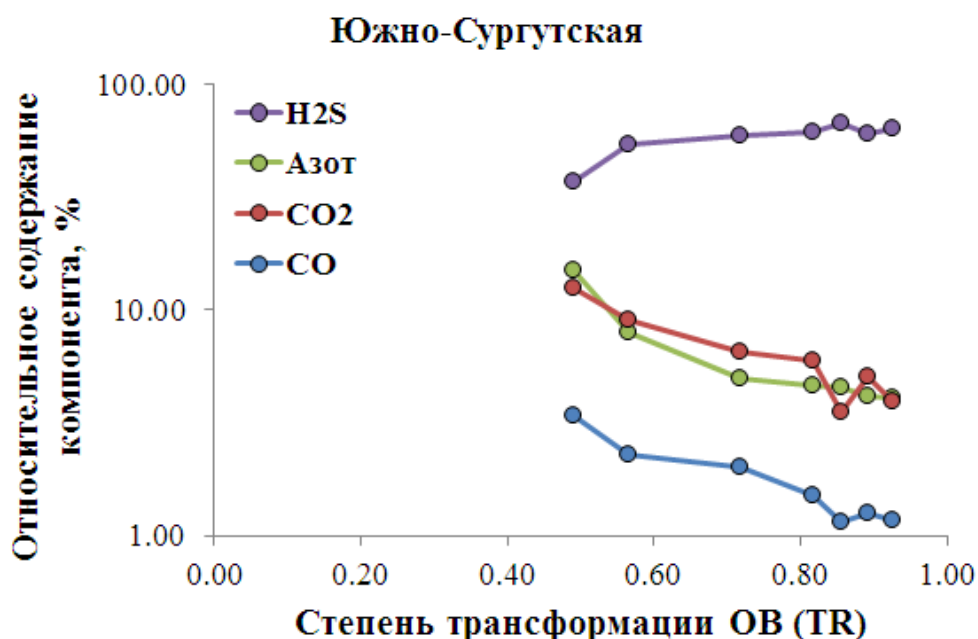


Рисунок 9.4 – Зависимость содержания неуглеводородных компонентов в газе от степени трансформации органического вещества баженовской свиты из скважины Южно-Сургутской площади, полученных в результате термических экспериментов

Концентрации некоторых неуглеводородных газовых компонентов, полученных в ходе лабораторного эксперимента, могут быть гораздо выше, чем в природном газе [Tomic et al., 1995; Weijiao et al., 2020; Конторович и др., 2021]. С

одной стороны, связано это может быть с их реакционной способностью. Сероводород (H_2S) в процессе вторичной миграции растворяется в воде и взаимодействует с породой, образуя сульфиды. Углекислый газ также растворяется в воде и образует карбонаты. С другой стороны, это может быть следствием жесткого термического крекинга, и в процессе естественной термической эволюции они не образуются в таком количестве. Поэтому относиться к полученным данным стоит с учетом состава газа в природных условиях. Именно в этом качестве можно рассматривать результаты анализа пробы газа из баженовской свиты скважины Западно-Квензерской площади (Таблица 9.6), где отсутствуют сероводород и олефины.

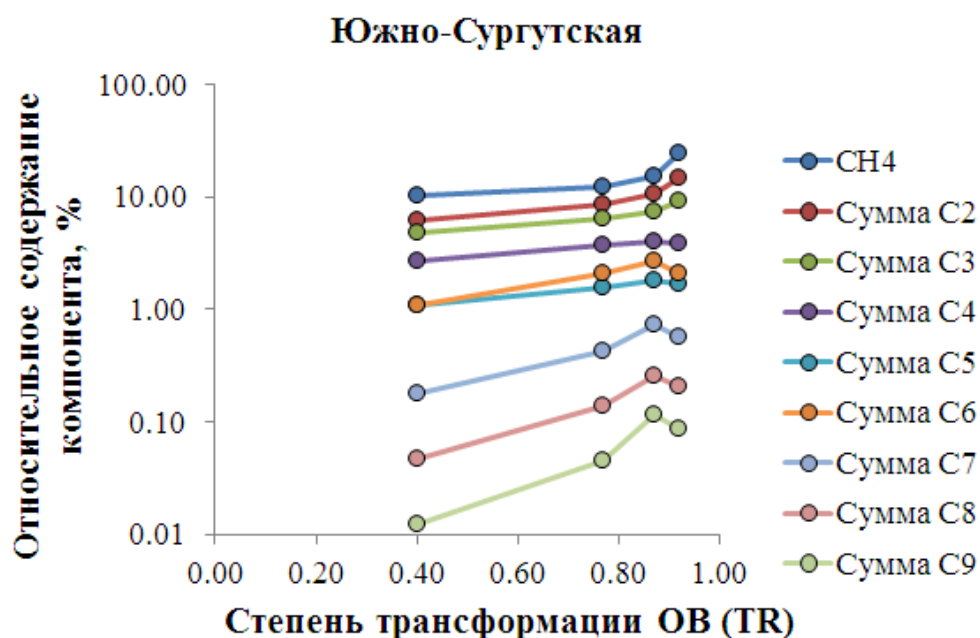


Рисунок 9.5 – Зависимость содержания углеводородных компонентов в газе при переходе от одной степени трансформации ОВ к другой, полученных в результате термических экспериментов

Таблица 9.6 – Результаты определения компонентного состава попутного нефтяного газа, полученного при испытании баженовской свиты скважины Западно-Квензерской площади

Компонент	Относительное содержание компонента, %		
	Проба 1	Проба 2	Среднее
Гелий	0,000	0,000	0,000
Водород	0,004	0,007	0,006
СО ₂	2,386	2,274	2,330
Азот	0,156	0,086	0,121
Метан	37,171	37,977	37,574
Этан	21,284	21,551	21,417
Пропан	22,892	22,681	22,786
Изобутан	2,386	2,323	2,355
н-Бутан	8,196	7,936	8,066
Изопентан	1,432	1,374	1,403
н-Пентан	2,021	1,928	1,975
сумма С ₆	1,360	1,254	1,307
сумма С ₇	0,573	0,499	0,536
сумма С ₈	0,109	0,091	0,100
сумма С ₉	0,030	0,019	0,025

9.6. Расчет газосодержания

При формировании залежей в традиционных коллекторах первоначально заложенное природой отношение жидких и газообразных углеводородов может существенно изменяться под влиянием многих факторов (биodeградация, смешение с газами из другого источника и т.д.), но чаще всего в целом сохраняется.

Так как проведенные лабораторные эксперименты преимущественно учитывают процессы первичного крекинга органического вещества, результаты расчета газосодержания, скорее всего, являются несколько заниженными. Для установления истинных значений газосодержания необходима дополнительная информация о количестве жидких углеводородов, подвергающихся вторичному крекингу с образованием газообразных углеводородов.

Итогом сопоставления результатов анализа газов, полученных в ходе экспериментов, и природного газа Западно-Квензерской площади стало решение выполнить расчет газосодержания в следующем варианте. Газосодержание

рассчитывается для модельного газа. Углеводородная часть модельного газа является углеводородной частью газов, полученных в ходе экспериментов. Неуглеводородная часть модельного газа постоянна и по аналогии с газом Западно-Квензерской площади в ней отсутствует сероводород, содержание азота равно 0,121 %, а CO_2 – 2,330 %.

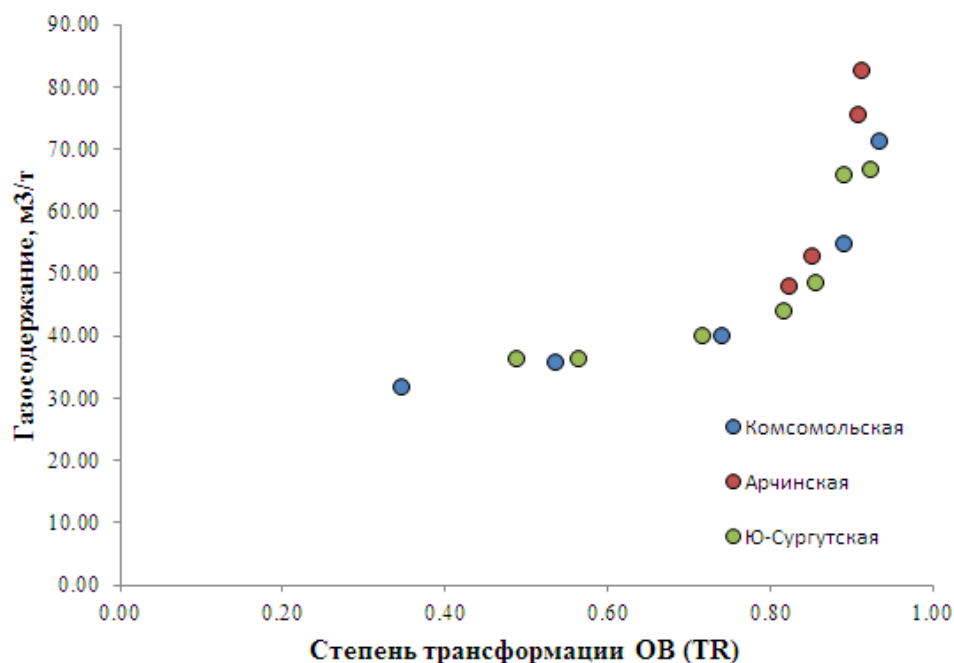


Рисунок 9.6 – Зависимость величины газосодержания от степени трансформации органического вещества бажендовской свиты (модельный газ) по результатам термических экспериментов

Анализ полученных результатов (Таблица 9.7) позволяет отметить, что рассчитанный газовый фактор близок к величинам характерным для месторождений Западной Сибири (40–90 м³/т). Более того, из Рисунка 9.6 видно, что изменения газового фактора с увеличением трансформации органического вещества бажендовской свиты для трех скважин Западной Сибири практически повторяют друг друга. Также полученная зависимость (см. рисунок 9.6) хорошо согласуется с представлениями геохимиков о том, что на поздних этапах катагенеза органическое вещество генерирует значительно больше газообразных углеводородов. Для всех трех исследованных образцов до момента достижения 85 % превращения ОВ в жидкие и газообразные углеводороды, газонасыщение образующегося флюида составляет 30–45 м³/т. Далее, по мере увеличения степени

реализации генерационного потенциала до 95%, газосодержание достигает 82 м³/т.

Таблица 9.7 – Результаты расчета газосодержания для модельного газа

Площадь	№ эксп.	Масса выделившихся УВ, гр.	Объем газа, мл.	Доля модельного газа, %	Объем модельного газа, мл.	Доля УВ в модельном газе, %	Объем УВ части модельного газа, мл.	Молярная масса УВ части модельного газа, гр/моль	Масса УВ части модельного газа, гр.	Масса жидких УВ, гр.	Соотношение УВ модельный газ-жидкие УВ, т/т	Газосодержание, м ³ /т
Комсомольская	1	0,583	66	30,167	19,910	97,549	19,422	30,443	0,026	0,56	0,05	35,77
	2	0,874	120	27,538	33,045	97,549	32,236	31,825	0,046	0,83	0,06	39,89
	3	0,971	180	27,387	49,297	97,549	48,088	32,640	0,070	0,90	0,08	54,71
	4	0,945	192	32,064	61,562	97,549	60,053	29,240	0,078	0,87	0,09	71,01
	5	0,371	35	32,313	11,309	97,549	11,032	28,546	0,014	0,36	0,04	31,70
	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Арчинская	1	0,526	57	41,715	23,777	97,549	23,195	29,042	0,030	0,50	0,06	47,91
	2	0,640	110	40,142	44,156	97,549	43,073	28,547	0,055	0,59	0,09	75,44
	3	0,793	120	32,535	39,042	97,549	38,085	30,438	0,052	0,74	0,07	52,67
	4	0,611	112	40,719	45,605	97,549	44,488	28,701	0,057	0,55	0,10	82,37
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Южно-Сургутская	1	1,184	160	27,846	44,554	97,549	43,462	36,297	0,070	1,11	0,06	40,02
	2	0,789	82	33,013	27,070	97,549	26,407	33,925	0,040	0,75	0,05	36,14
	3	1,336	244	24,656	60,160	97,549	58,685	35,027	0,092	1,24	0,07	48,35
	4	0,935	120	26,802	32,163	97,549	31,375	35,364	0,050	0,89	0,06	36,34
	5	1,266	194	26,771	51,935	97,549	50,662	35,679	0,081	1,19	0,07	43,82
	6	1,164	230	30,000	69,000	97,549	67,309	37,817	0,114	1,05	0,11	65,68
	7	1,011	216	28,444	61,439	97,549	59,934	32,107	0,086	0,92	0,09	66,44
	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

9.7. Построение зависимости выхода газа состава C₁–C₅ от степени трансформации органического вещества

Результаты расчета содержания C₁–C₅ в общей массе углеводородов, выделившихся в ходе экспериментов, отражены в Таблице 9.8.

На Рисунке 9.7 приведена графическая зависимость, для которой выполнена аппроксимация полиномом пятой степени. Степень полинома подобрана таким образом, чтобы добиться наилучшей корреляции с экспериментальными данными и получить увеличение количества генерируемых газообразных углеводородов при степени трансформации органического вещества более 0,90.

Таблица 9.8 – Результаты расчета степени трансформации органического вещества и содержания C₁–C₅ в общей массе углеводородов, выделившихся в ходе экспериментов

Площадь	№ exper.	Масса выделившихся углеводородов, г	Степень трансформации органического вещества	Объем C ₁ –C ₅ , мл	Молярная масса C ₁ –C ₅ , г/моль	Масса C ₁ –C ₅ , г	Доля C ₁ –C ₅ в общей массе углеводородов, % масс.
Комсомольская	1	0,5831	0,5368	18,7940	28,4905	0,0239	4,0998
	2	0,8742	0,7419	31,0424	29,6204	0,0410	4,6956
	3	0,9711	0,8915	45,7743	29,7153	0,0607	6,2534
	4	0,9453	0,9354	59,1217	28,2000	0,0744	7,8733
	5	0,3708	0,3471	10,8283	27,3882	0,0132	3,5705
	6	-	-	-	-	-	-
Арчинская	1	0,5264	0,8235	22,7653	27,9081	0,0284	5,3880
	2	0,6402	0,9096	42,2912	27,3603	0,0517	8,0689
	3	0,7930	0,8529	37,0533	28,8201	0,0477	6,0120
	4	0,6106	0,9150	43,7183	27,6486	0,0540	8,8370
	5	-	-	-	-	-	-
Южно-Сургутская	1	1,1836	0,7184	40,8180	32,9005	0,0600	5,0651
	2	0,7891	0,4898	25,4403	31,7906	0,0361	4,5756
	3	1,3361	0,8569	54,9876	31,1887	0,0766	5,7302
	4	0,9346	0,5655	29,5413	31,8546	0,0420	4,4949
	5	1,2658	0,8171	47,2610	31,5774	0,0666	5,2635
	6	1,1642	0,8918	60,8243	32,0761	0,0871	7,4813
	7	1,0107	0,9255	57,8732	30,1224	0,0778	7,7002
	8	-	-	-	-	-	-

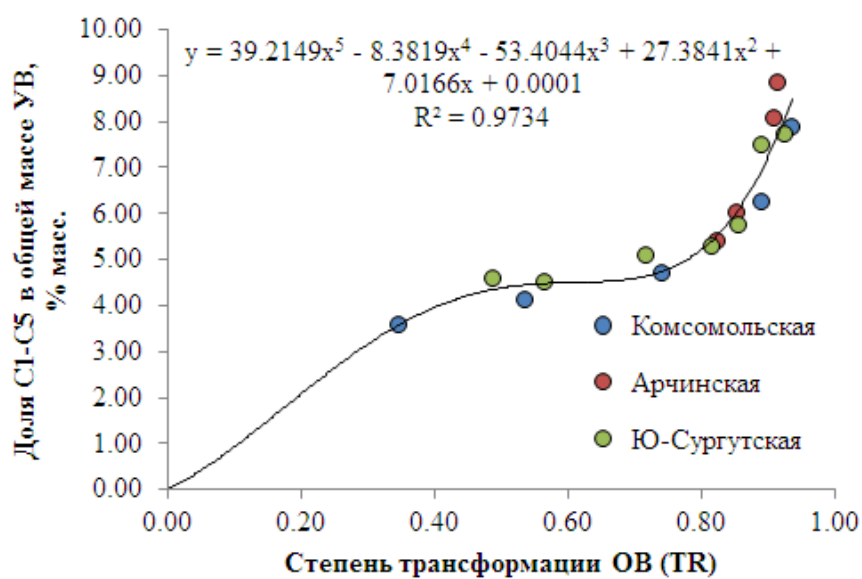


Рисунок 9.7 – Зависимость содержания C₁–C₅ от степени трансформации органического вещества, построенная на основе лабораторных экспериментов по моделированию генерации углеводородов

9.8. Расчет двухкомпонентной кинетической модели

Как отмечено в Главе 2, центральной проблемой при получении многокомпонентной кинетической модели является корректное разделение пиролитической кривой, характеризующей генерацию общего количества углеводородов, на сумму кривых, описывающих генерацию индивидуальных компонентов и/или их групп. Использование уравнения на рисунке 9.7 позволяет ее решить. Для этого достаточно перестроить пиролитические кривые из координат *скорость генерации UV – температура* в координаты *степень трансформации OV – температура*. Подставляя значения степеней трансформации в уравнение на рисунке 9.7 рассчитывается содержание углеводородов C_1 – C_5 , что позволяет построить кривую выхода углеводородов состава C_1 – C_5 от температуры. Вычитая кривую выхода углеводородов состава C_1 – C_5 из кривой общего выхода углеводородов, получаем кривую выхода углеводородов состава C_{6+} .

В качестве кривых пиролиза незрелого органического вещества баженовской свиты взяты кривые при скоростях нагрева 0,33, 1,00 и 2,00 °C/млн лет для кинетической модели на рисунке 7.6, потому что он лучше остальных коррелирует с природными данными (Глава 8). Значения скоростей нагрева специально выбраны близкими к геологическим. На Рисунке 9.8 отображен результат разложения кривых выхода общего количества углеводородов на кривые, характеризующие выход C_1 – C_5 и C_{6+} . Их математическая обработка велась в соответствии с алгоритмом, описанным в Главе 2. Качество обсчета можно оценить по Рисунку 9.9, на котором отражена корреляция между исходными пиролитическими кривыми выхода углеводородов состава C_1 – C_5 и кривыми, полученными в ходе математической обработки. Итогом расчета стала двухкомпонентная кинетическая модель (Рисунок 9.10, Таблица 9.9).

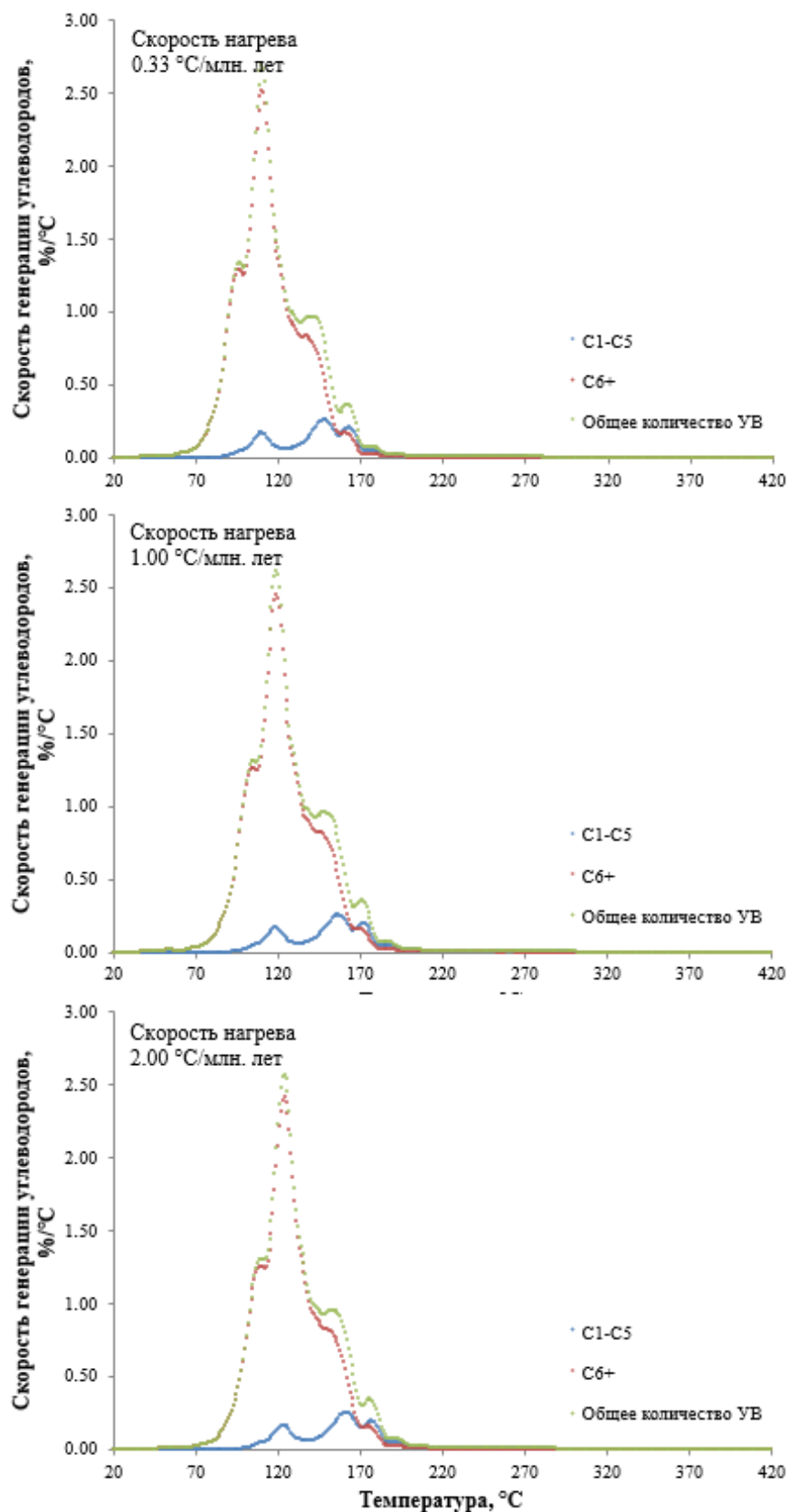


Рисунок 9.8 – Кривые генерации C₁-C₅, C₆⁺ и общего количества углеводородов при различных скоростях нагрева для композиционной модели № 2 (рисунок 7.6)

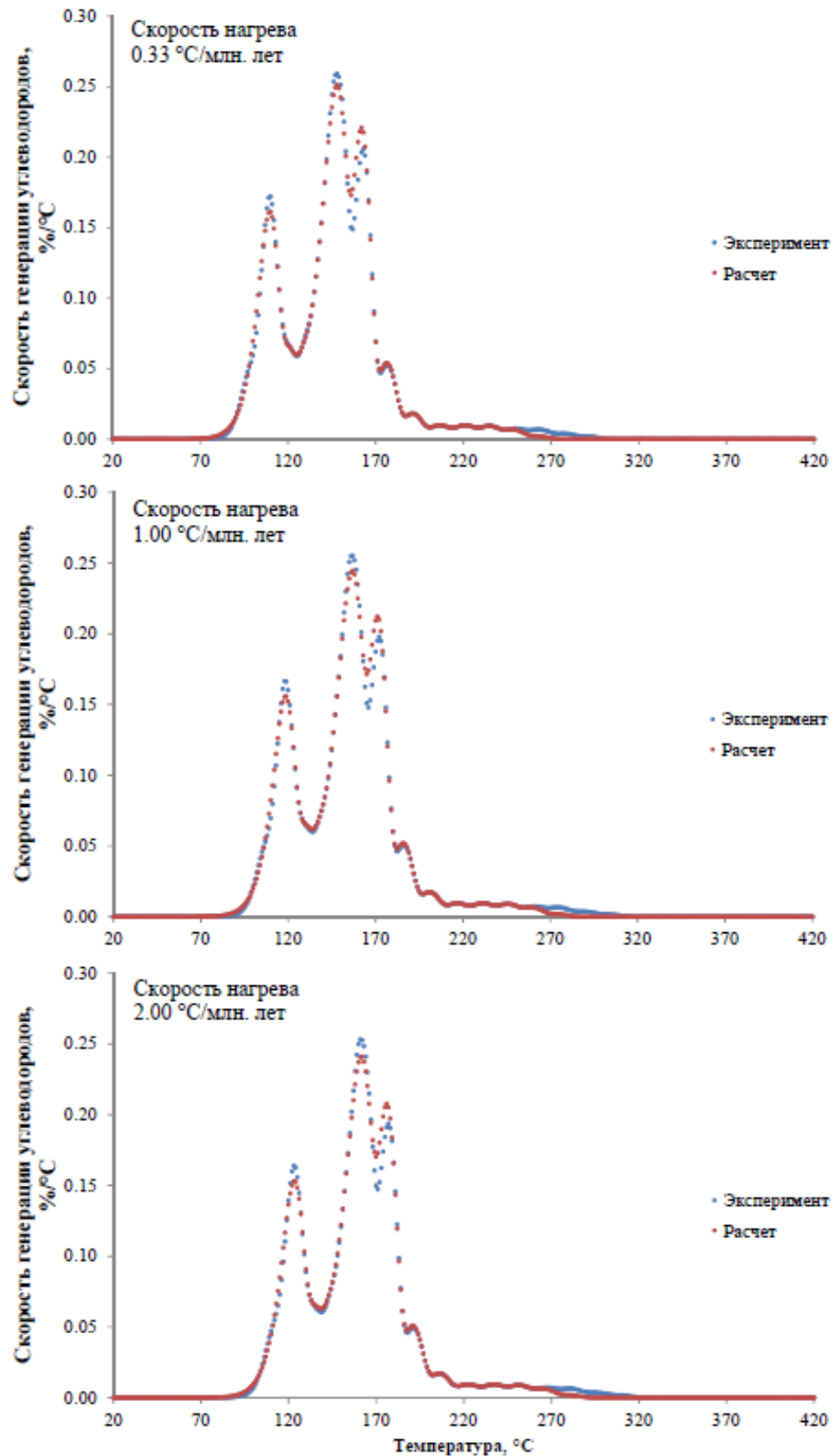


Рисунок 9.9 – Экспериментальные и расчетные кривые выхода углеводородов состава C_1-C_5

Стоит оговориться, что к полученному результату (см. рисунок 9.10, таблицу 9.9) стоит относиться с долей критики, так как очевидно, что состав

углеводородов, генерируемых в рамках лабораторного эксперимента и природного, может отличаться.

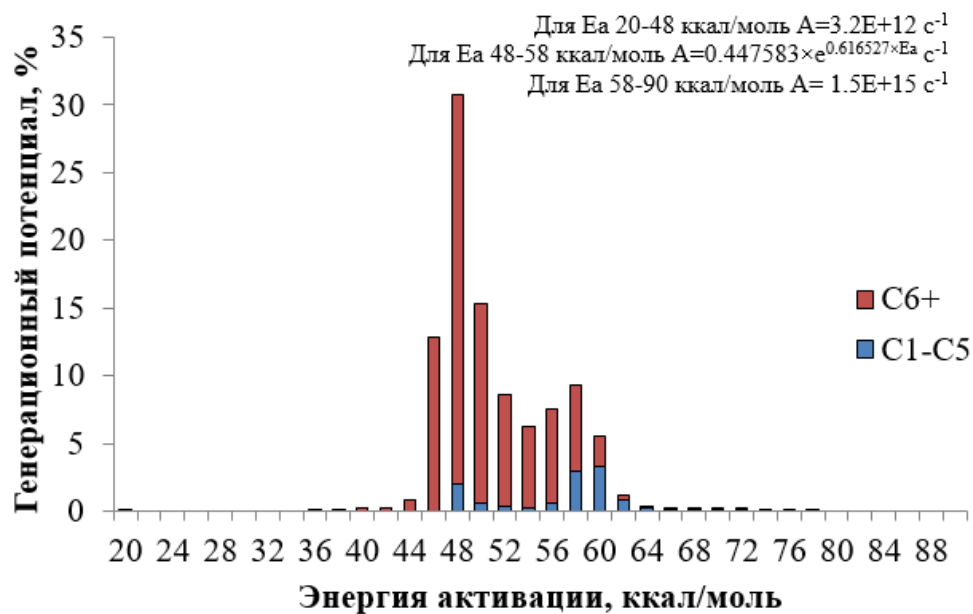


Рисунок 9.10 – Двухкомпонентная кинетическая модель для органического вещества баженовской свиты (на основе композиционной кинетической модели № 2 с рисунка 7.6)

Таблица 9.9 – Результат расчета двухкомпонентной кинетической модели для органического вещества баженовской свиты (на основе композиционной кинетической модели № 2 с рисунка 7.6)

Частотный фактор, с ⁻¹	Энергия активации, ккал/моль	Углеводородный компонент, % масс.		Общее количество УВ, % масс.
		С ₁ -С ₅	С ₆ +	
3,18E+12	20	0,000000	0,001811	0,001811
3,18E+12	22	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	24	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	26	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	28	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	30	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	32	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	34	0,000000	0,000000	0,000000
3,18E+12	36	0,000000	0,001617	0,001617
3,18E+12	38	0,000000	0,013009	0,013009
3,18E+12	40	0,000015	0,177889	0,177904
3,18E+12	42	0,000000	0,248206	0,248206
3,18E+12	44	0,000000	0,817885	0,817885
3,18E+12	46	0,024990	12,781502	12,806492
3,18E+12	48	2,035592	28,769866	30,805458
1,09E+13	50	0,626464	14,651121	15,277585
3,75E+13	52	0,399836	8,208669	8,608505
1,29E+14	54	0,264264	6,008494	6,272758
4,42E+14	56	0,585424	6,934240	7,519664
1,52E+15	58	2,962713	6,383299	9,346013
1,52E+15	60	3,303725	2,242109	5,545834
1,52E+15	62	0,814333	0,359005	1,173339
1,52E+15	64	0,265749	0,113069	0,378818
1,52E+15	66	0,123858	0,118808	0,242666
1,52E+15	68	0,125927	0,047484	0,173411
1,52E+15	70	0,131073	0,050454	0,181526
1,52E+15	72	0,115851	0,013790	0,129641
1,52E+15	74	0,040187	0,104233	0,144420
1,52E+15	76	0,000000	0,084089	0,084089
1,52E+15	78	0,000000	0,049351	0,049351
1,52E+15	80	0,000000	0,000000	0,000000
1,52E+15	82	0,000000	0,000000	0,000000
1,52E+15	84	0,000000	0,000000	0,000000
1,52E+15	86	0,000000	0,000000	0,000000
1,52E+15	88	0,000000	0,000000	0,000000
1,52E+15	90	0,000000	0,000000	0,000000

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием современных методов анализа (пиролиз Rock-Eval, хромато-масс-спектрометрия, изотопная масс-спектрометрия, хроматография) и экспериментальной установки выполнены исследования баженовской свиты юга Западной Сибири. В результатах лабораторных экспериментов по термическому моделированию генерации углеводородов незрелой баженовской свитой и природных образцах пород этой свиты на разных стадиях катагенеза есть как сходства, так и отличия.

К сходству можно отнести близкие значения изотопного состава органического углерода газообразных продуктов (C_1 – C_5) и природного газа баженовского типа (см. рисунок 9.3), а также направление тренда изменения молекулярных (MPI-1, Ki, 4МДБТ/1МДБТ) и пиролитических параметров (T_{max} , HI). Также важно отметить близкие значения газосодержания, рассчитанного на основе лабораторных экспериментов (30–82 м³/т), с содержанием газа в баженовской нефти из природных залежей (40–90 м³/т).

Важным отличием является несоответствие значений пиролитических (T_{max} , HI) и молекулярных параметров (MPI-1, Ki, 4МДБТ/1МДБТ) пород и их экстрактов, полученных в ходе экспериментов, и из скважин при близком уровне термической зрелости. Это отличие обусловлено тем, что в процессе лабораторного пиролиза не происходят процессы поликонденсации органического вещества, а протекает преимущественно деструкция. Из-за неё кинетические модели, построенные по результатам лабораторных экспериментов с незрелыми образцами материнских пород, описывают именно лабораторный эксперимент, а не природный процесс. Поэтому для учета природного процесса автором диссертации предложен алгоритм кинетических исследований, который предусматривает изучение материнской породы на разных этапах катагенеза.

Сопоставление реализации генерационного потенциала органическим веществом баженовской свиты по разным кинетическим моделям показывает

преимущество кинетических параметров, рассчитанных для материнской породы на разных этапах катагенеза.

Эксперименты по моделированию генерации углеводородов в ходе лабораторного пиролиза позволили установить зависимость генерации газообразных углеводородов (C_1 – C_5) с ростом степени трансформации и выполнить расчет двухкомпонентной кинетической модели.

В рамках исследований также проведена работа по определению внутрилабораторных погрешностей Rock-Eval пиролиза. Ее итогом стало получение свидетельства об аттестации методики измерений № 08-47/363.01.00143-2013.2016 «Методика (метод) измерений пиролитических параметров проб осадочных пород методом пиролиза с применением пиролизатора Rock-Eval 6 Turbo (цикл BulkRock)».

Полученные результаты и описанный в работе алгоритм кинетических исследований могут быть использованы в бассейновом моделировании, при прогнозе перспектив нефтегазоносности и поисках месторождений. **В качестве дальнейшего направления исследований** важно выделить изучение, выявление сходств и отличий кинетических характеристик возрастных аналогов баженовской свиты (яновстанской, тутлеймской, гольчихинской свит) и материнских пород со схожим типом керогена – доманиковые отложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Астахов С.М. Геореактор. Алгоритмы нефтегазообразования / С.М. Астахов. – Ростов-на-Дону: Контики, 2015. – 256 с.
2. Астахов С.М. Физическое моделирование флюидообразования в нефтегазоматеринских породах и математическое моделирование нефтегазонакопления в осадочных бассейнах: диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук: 25.00.12 / Астахов Сергей Михайлович. – Ростов-на-Дону, 2018. – 393 с.
3. Афанасьев И.С., Гаврилова Е.В., Бирун Е.М., Калмыков Г.А., Балущкина Н.С. Баженовская свита. Общий обзор, нерешенные проблемы // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2010. – № 5. – С. 20-25.
4. Бир В.А. Изотермический и неизотермический методы изучения кинетики термической деструкции ТГИ / В.А. Бир, Я.А. Белихмаер // Химия твердого топлива. – 1985. – № 3. – С. 66-71.
5. Брадучан Ю.В., Гольберт А.В., Гулари Ф.Г. и др. Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефтеносность). – Новосибирск: Наука, 1986. – 217 с.
6. Бурштейн Л.М. Модель катагенеза органического вещества (на примере баженовской свиты) / Л.М. Бурштейн, Л.В. Жидкова, А.Э. Конторович, В.Н. Меленевский // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 1070-1078.
7. Бушнев Д.А. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная, С.Н. Шанина, Е.С. Макарова // Нефтехимия. – 2004. – № 6. – С. 449-458.
8. Бушнев Д.А. Геохимия органического вещества углеродистых толщ Восточно-Европейской платформы: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук: 25.00.09 / Бушнев Дмитрий Алексеевич. – Сыктывкар, 2007. – 39 с.

9. Бушнев Д.А. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная // Нефтехимия. – 2013. – № 3. – С. 163-170.
10. Вассоевич Н.Б. Исходное вещество для нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. – М.: Недра, 1972. – С. 39-70.
11. Волков В.А. О кинетических характеристиках органического вещества баженовской свиты / В.А. Волков, А.А. Сидоров, Е.А. Алейникова // Недропользование XXI век. – 2017. – № 5(68). – С. 30-38.
12. Вторушина Э.А. Современный метод определения пиролитических параметров горных пород / Э.А. Вторушина, Т.Д. Булатов, И.В. Козлов, М.Н. Вторушин // Геология нефти и газа – 2018. – № 2. – С. 71-77.
13. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов / Э.М. Галимов. – М.: Наука, 1981. – 247 с.
14. Галимов Э.М. Экспериментальное исследование процесса газообразования при термолизе органического вещества / Э.М. Галимов, С.И. Голышев, А.Н. Рожнев // Геохимия. – 1990. – № 11. – С. 1626-1636.
15. Галушкин Ю.И. Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности / Ю.И. Галушкин. – М.: Научный мир, 2007. – 456 с.
16. Глебовская Е.А. Опыты по термодеструкции ОВ в плане изучения процессов катагенетических превращений РОВ в природе / Е.А. Глебовская // Сб. «Исследование катагенетических превращений ОВ» Тр. ВНИГРИ. – 1974. – в. 353.
17. Гончаров И.В. Генетические типы и природа флюидов углеводородных залежей юго-востока Западной Сибири / И.В. Гончаров, Н.В. Обласов, А.В. Сметанин и др. // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 11. – С. 8-13.
18. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири / И.В. Гончаров. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
19. Гончаров И.В. Использование пиролиза в инертной атмосфере при исследовании органического вещества пород / И.В. Гончаров, В.С. Харин // Проблемы нефти и газа Тюмени. – 1982. – Вып. 56. – С. 8-10.

20. Гончаров И.В. Природа углеводородных флюидов месторождений севера Западной Сибири (геохимический аспект) / Гончаров И.В., Веклич М.А., Обласов Н.В., Самойленко В.В., Фадеева С.В., Кашапов Р.С., Трушков П.В., Жердева А.В., Смирнова Н.А. // Геохимия. – 2023. – Т. 68, № 2. – С. 115-138. DOI: 10.31857/S0016752523020048.
21. Гончаров И.В. Катагенез органического вещества пород баженовской свиты юго-востока Западной Сибири (Томская область) / И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, Н.В. Обласов, С.В. Фадеева // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 10. – С. 32-37.
22. Гончаров И.В. К вопросу о погрешностях метода Rock-Eval / И.В. Гончаров, Р.С. Кашапов, В.В. Самойленко, Н.В. Обласов, П.В. Трушков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 10. – С. 866-873.
23. Гончаров И.В. Снижение рисков при поиске нефти / И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, Н.В. Обласов, С.В. Носова // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 8. – С. 28-33.
24. Гончаров И.В. Типы и катагенез органического вещества баженовской свиты и ее возрастных аналогов / И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, Н.В. Обласов, С.В. Фадеева, М.А. Веклич, Р.С. Кашапов, П.В. Трушков, Е.С. Бахтина // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 10. – С. 20-25.
25. ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
26. Гурари Ф.Г., Мотвиенко Н.И. Палеогеография баженовской свиты по распределению в ней урана // Перспективы нефтегазоносности юго-востока Западной Сибири. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1980. – С. 81-90.
27. Гурари Ф.Г., Вайц Э.Я., Меленевский В.Н. и др. Условия формирования и методика поиска залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты. – М.: Недра, 1988. – 199 с.

28. Гурвич Л.В. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
29. Джоуль Д. Химия гетероциклических соединений / Д. Джоуль, К. Миллс; пер. с англ. Ф.В. Зайцевой, А.В. Карчава. – 2-е изд., перераб. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
30. Дорофеева Т.В., Краснов С.Г., Лебедев А.А. и др. Коллекторы нефти баженовской свиты Западной Сибири. – Л.: Недра, 1983. – 131 с.
31. Ефимов В.М. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте / В.М. Ефимов, С.К. Дойлов, Х.А. Кундель, Н.А. Пурре // Химия твердого топлива. – 1979. – № 2. – С. 150-160.
32. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Давыдов В.Ю. и др. Корреляционные связи органического вещества с минеральными компонентами в баженовской свите // Геология нефти и газа. – 1997. – № 1. – С. 23-25.
33. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Лившиц В.Р. и др. О роли скелетного и бесскелетного биогенного материала в формировании органического вещества баженовской свиты // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 357-366.
34. Захаров В.А. Условия формирования волжско-берриасской высокоуглеродистой баженовской свиты Западной Сибири по данным палеоэкологии // Эволюция биосферы и биоразнообразие. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. – С. 552-568.
35. Камнева А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.И. Камнева, В.В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
36. Кашапов Р.С. Новый подход к кинетическим исследованиям органического вещества баженовской свиты / Р.С. Кашапов, И.В. Гончаров, Н.В. Обласов, В.В. Самойленко, П.В. Трушков, С.В. Фадеева // Геология нефти и газа. – 2020. – № 3. – С.51-59.
37. Кашапов Р.С. Определение кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества нефтегазоматеринских пород / Р.С. Кашапов, Н.В. Обласов, И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, А.А. Гринько, П.В. Трушков, С.В.

Фадеева // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2019. – Т. 14, № 1. – Режим доступа: http://www.ngtp.ru/rub/2019/6_2019.html.

38. Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. и др. Геология нефти и газа Западной Сибири. – М.: Недра, 1975. – 680 с.

39. Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. – М.: Недра, 1976. – 250 с.

40. Конторович А.Э., Фомин А.Н., Красавчиков В.О., Истомин А.В. Катагенез органического вещества в кровле и подошве юрского комплекса Западно-Сибирского мегабассейна // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50, № 11. – С. 1191-1200.

41. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Занин Ю.Н. и др. Литология, органическая геохимия и условия формирования основных типов пород баженовской свиты // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39, № 11. – С. 1477-1491.

42. Конторович А.Э. Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Выпуск 2. Западно-Сибирский бассейн / А.Э. Конторович, В.С. Сурков, А.А. Трофимук и др. – Новосибирск, 1994. – 201 с.

43. Конторович А.Э. Нефтематеринские формации Западной Сибири: старое и новое видение проблемы / А.Э. Конторович, В.П. Данилова, Е.А. Костырева и др. // Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири: Тез. докл. науч. совещ. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. – 1999. – С. 10-12.

44. Конторович А.Э., Полякова И.Д., Стасова О.Ф. и др. Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири. – М.: Недра, 1974. – 192 с.

45. Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В. и др. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54, №8. – С. 972-1012.

46. Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Лившиц В.Р. Теория нефтегенеза: количественная модель эволюции аквагенного органического вещества в катагенезе // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62, №8. – С. 1026-1047.

47. Конторович В.А. Тектоническое строение и история развития Западно-Сибирской геосинеклизы в мезозое и кайнозое / В.А. Конторович, С.Ю. Беляев,

- А.Э. Конторович, В.О. Красавчиков, А.А. Конторович, О.И. Супруненко // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42, № 11-12. – С. 1832-1845.
48. Краснова Е.А. Изотопно-геохимические особенности распределения газообразных углеводородов в разрезе баженовской свиты (южная часть Западной Сибири) / Е.А. Краснова, А.Ю. Юрченко, А.Г. Калмыков, М.М. Фомина // Георесурсы. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 153-158.
49. Курчиков А.Р. Геотермия нефтегазоносных областей Западной Сибири / А.Р. Курчиков, Б.П. Ставицкий. – М.: Недра, 1987. – 134 с.
50. Ларичев А.И., Фомичёв А.С., Богородская Л.И. и др. Особенности нефтегазообразования в баженовской свите центральных районов Западной Сибири // Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири: Тез. докл. науч. совещ. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1999. – С. 20-22.
51. Лобова Г.А. Влияние палеоклимата на геотермический режим и реализацию нефтегенерационного потенциала баженовских отложений юго-востока Западной Сибири (Новосибирская область) / Г.А. Лобова, В.В. Стоцкий, В.И. Исаев // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2014. – Т. 9, № 3. – Режим доступа: http://www.ngtp.ru/rub/4/31_2014.pdf.
52. Лопатин Н.В. Образование газов на разных этапах литогенеза / Н.В. Лопатин, Н.Б. Вассоевич, А.Л. Козлов // Вестн. Моск. ун-та, серия «Геология». – 1979. – № 1. – С. 35-43.
53. Лопатин Н.В. Пиролиз в нефтегазовой геохимии / Н.В. Лопатин, Т.П. Емец. – М.: Наука, 1987. – 144 с.
54. Лопатин Н.В. Температура и геологическое время как фактор углефикации / Н.В. Лопатин // Изв. АН СССР. Сер. Геолог. – 1971. – № 3. – С. 95-106.
55. Лопатин Н.В., Емец Т.П., Симоненкова О.И. и др. Баженовская нефтяная генерационно-аккумуляционная система на западе Хантейской антеклизы // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 1998. – № 5. – С. 2-27.

56. Лопатин Н.В., Кос И.М., Емец Т.П. Баженовская нефтяная система в зоне сочленения Сургутского и Нялинского сводов Западной Сибири // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 2001. – № 1. – С. 18-37.
57. Нестеров И.И., Ушатинский И.Н., Малыхин А.Я. и др. Нефтегазоносность глинистых пород Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 256 с.
58. Панченко И.В., Немова В.Д., Смирнова М.Е. и др. Стратификация и детальная корреляция баженовского горизонта в центральной части Западной Сибири по данным литолого-палеонтологического изучения керн и ГИС // Геология нефти и газа. – 2016. – № 6. – С. 22-34.
59. Петров Ал.А. Углеводороды нефти / Ал.А. Петров. – М: Наука, 1984. – 264 с.
60. Решение 6-го Межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений Западной Сибири (Новосибирск, 2003 г.). – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2004. – 144 с., прил. 3 на 31 листе.
61. РМГ 61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартинформ, 2012.
62. Рогинский С.З. К вопросу о происхождении компенсационного эффекта в химической кинетике / С.З. Рогинский, Ю.Л. Хаит // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 130, № 2. – С. 366-369.
63. Рогозина Е.А. Газообразование при катагенезе органического вещества осадочных пород / Е.А. Рогозина. – Л: Недра, 1983. – 164 с.
64. Рогозина Е.А. О вероятных количествах углеводородных газов, генерированных органическим веществом юрско-неокомских отложений Западно-Сибирской низменности / Е.А. Рогозина // БНТИ. – 1967. – № 3.
65. Романовский Б.В. Основы химической кинетики / Б.В. Романовский. – М.: Экзамен, 2006. – 416 с.
66. Савельев В.В. Химический состав газообразных продуктов при термолизе органического вещества / В.В. Савельев, И.Ч. Саидбеков, В.Г. Сурков //

Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6. – С. 459-562.

67. Самойленко В.В. Геохимия органического вещества беженовской свиты юго-востока Западной Сибири и генетически связанных с ним флюидов: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.09 / Самойленко Вадим Валерьевич. – Томск, 2011. – 181 с.

68. Санникова И.А. Региональное моделирование углеводородных систем баженовской свиты в Западно-Сибирском бассейне / И.А. Санникова, А.В. Ступакова, М.А. Большакова, Ю.И. Галушкин, Г.А. Калмыков, Р.С. Сауткин, А.А. Сулова, А.Г. Калмыков, Е.В. Козлова // Георесурсы. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 203-212.

69. Тиссо Б. Образование и распространение нефтей / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М.: Мир, 1981. – 502 с.

70. Уров К.Э. Об органическом веществе горючего сланца Кашпирского месторождения / К.Э. Уров, И.Р. Клесмент, Ю.Т. Риккен, Э.Э. Мяги // Химия твердого топлива. – 1976. – № 2. – С. 63-69.

71. Успенский В.А. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки / В.А. Успенский, О.А. Радченко, А.И. Горская и др. – Л.: Недра, 1975. – 319 с.

72. Филина С.И., Корж М.В., Зонн М.С. Палеогеография и нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири. – М.: Наука, 1984. – 36 с.

73. Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойский (юра, триас) и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна // Дис. ... д-ра геол.-мин. наук: 25.00.09. – Новосибирск: РГБ, 2005. – 351 с.

74. Шурыгин Б.Н. Стратиграфия нефтегазоносных районов Сибири. Юрская система / Б.Н. Шурыгин, Б.Л. Никитенко, В.П. Девятов, В.И. Ильина, С.В. Меледина, Е.А. Гайдебурова, О.С. Дзюба, А.М. Казаков, Н.К. Могучева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», 2000. – 480 с.

75. Эспиталье Дж. Оценка нефтеносности с помощью прибора Rock-Eval с компьютером / Дж. Эспиталье, С. Дроует, Ф. Маркуис // Геология нефти и газа. – 1994. – № 1. – С. 23-32.
76. Behar F. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments / F. Behar, V. Beaumont, H. L. De B. Penteadó // Oil & Gas Science and Technology. – Rev. IFP. – 2001. – V. 56. – N 2. – P. 111-134.
77. Behar F. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite / F. Behar, F. Lorant, M. Lewan // Org. Geochemistry. – 2008. – V. 39. – P. 1-22
78. Behar F. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation / F. Behar, M. Vandenbroucke, Y. Tang, F. Maquis, J. Espitalie // Org. Geochemistry. – 1997. – V. 26. – P. 321-339.
79. Bulatov T.D. Type I kerogen in the Bazhenov Formation rocks of the West Siberian petroleum basin / T.D. Bulatov, E.V. Kozlova, N.V. Pronina, N.I. Korobova, E.A. Leushina, A.V. Voropaev, I.V. Panchenko, N.V. Morozov, M.Yu. Spasennykh // Moscow University Geology Bulletin. – 2022. – V. 77. – N 1. – P. 114-123.
80. Burnham A.K. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance / A.K. Burnham, J.J. Sweeney // Geochem. Cosmochim. Acta. – 1989. – V. 53. – N 10. – P. 2649-2657.
81. Burnham A.K. Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters / A.K. Burnham, R.L. Braun, H.R. Gregg, A.M. Samoun // Organic Geochemistry. – 1988. – V. 13. – P. 839-845.
82. Burnham A.K. Global chemical kinetics of fossil fuels / A.K Burnham. – Springer International Publishing AG. – 2017. – 315p.
83. Chen Z. Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data / Z. Chen Z., X. Liu, Q. Guo, C. Jiang, A. Mort // Fuel. – 2017. – P. 91-101.
84. Delvaux V. Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis / D. Delvaux, H. Martin, P. Leplat, J. Paulet // Organic Geochemistry. 1990. – V. 16. – P. 1221-1229.

85. Duvall J.J. Comparison of shale oils from different sources produced by controlled-state retort / J.J. Duvall, T.C. Bartke // 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (San Diego, California). – 1978. – P. 336-341.
86. Espitalie J. Critical study of kinetics modelling parameters / J. Espitalie, F. Marquis, S. Drouet // Basin Modelling: Advances and Applications: Special publication 3, Elsevier, Amsterdam. – 1993. – P. 233-242.
87. Espitalie J. La pyrolyse rock-eval et ses applications. Premiere partie / J. Espitalie, G. Deroo, F. Marquis // Revue de l'Institut Francais du Petrole. – 1985a. – V. 40. – N 5. – P. 563-579.
88. Espitalie J. La pyrolyse rock-eval et ses applications. Deuxieme partie / J. Espitalie, G. Deroo, F. Marquis // Revue de l'Institut Francais du Petrole. – 1985b. – V. 40. – N 6. – P. 755-784.
89. Espitalie J. La pyrolyse rock-eval et ses applications. Troisieme partie / J. Espitalie, G. Deroo, F. Marquis // Revue de l'Institut Francais du Petrole. – 1986. – V. 41. – N 1. – P. 73-89.
90. Espitalie J. Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C₁, C₂–C₅, C₆–C₁₅ and C₁₅₊ classes of hydrocarbons formed / Espitalie J., Ungerer P., Irwin I., Marquis F. // Organic Geochemistry. – 1988. – V. 13. – P. 893-899.
91. Espitalie J. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration / J. Espitalie, M. Madec, B. Tissot // The American association of petroleum geologists bulletin. – 1980. – V. 64. – N 1. – P. 59-66.
92. Goncharov I.V. Petroleum generation and migration in the southern Tyumen region, Western Siberia Basin, Russia / I.V. Goncharov, V.V. Samoilenko, G.W. van Graas, P.V. Trushkov, N.V. Oblasov, S.V. Fadeeva, M.A. Veklich, R.S. Kashapov, D.A. Sidorov // Organic Geochemistry. – 2021. – V. 152. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104178>
93. Hanbaba P. Nonisothermal reaction kinetics of coal pyrolysis. Part II: Extension of the theory of gas cracking and experimental confirmation on (bituminous) coals / P. Hanbaba, H. Jungten, W. Peters // Brennstoff-Chemie. – 1968. – V. 49. – N 12. – P. 368-376.

94. Jarvie D.M. Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters / D.M. Jarvie // *Chemical Geology*. – 1991. – V. 93. – P. 79-99.
95. Jungten H. Reaktionkinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse-Reaktionen / H. Jungten // *Erdol Kohle-Erdgas-Petrochem.* – 1964. – Bd. 17. – P. 180-186.
96. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1956. – V. 57. – N 4. – P. 217-221.
97. Lafarque E. Rock-Eval 6 Applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies / E. Lafarque, F. Marquis, D. Pillot // *Revue de l'Institut Francais du Petrole*. – 1998. – V. 53. – N 4. – P. 421-437.
98. Leushina E. The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study / E. Leushina, P. Mikhaylova, E. Kozlova, V. Polyakov, N. Morozov, M. Spasennykh // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – V. 204. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108751>
99. Lewan M.D. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and Type-IIS kerogen in the Menilite Shales of Polish Carpathians / M.D. Lewan, M.J. Kotarba, J.B. Curtis, D. Wieclaw, P. Kosakowski // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 3351-3368.
100. Morrow D.W. Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories: a comparison of some methods / D.W. Morrow, D.R. Issler // *AAPG Bull.* – 1993. – V. 77. – N 4. – P. 610-624.
101. Peters K.E. Guidelines for evaluation source rock using programmed pyrolysis / K.E. Peters // *The American association of petroleum geologists bulletin*. – 1986. – V. 70. – N 3. – P. 318-329.
102. Peters K.E. Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-close pyrolysis / K.E. Peters, A.K. Burnham, C.C. Walters, O. Schenk // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 92. – P. 979-986.

103. Radke M. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type /M. Radke, D.H. Welte, H. Wilsch // Organic Geochemistry. – 1986. – V. 10. – P. 51-63.
104. Sweeney J.J. Evolution of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics / J.J. Sweeney, A.K. Burnham // AAPG Bull. – 1990. – V. 74. – N 10. – P. 1559-1570.
105. Tang Y. Development of multiple cold trap pyrolysis / Y. Tang, M. Stauffer // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1994. – V. 28. – P. 167-174.
106. Tang Y. Multiple cold trap pyrolysis gas chromatography: a new technique for modeling hydrocarbon generation / Y. Tang, M. Stauffer // Organic Geochemistry. – 1994. – V. 22. – P. 863-872.
107. Tarafa M. Effect of hydrocarbon volatility and adsorption of source-rock pyrolysis / M. Tarafa, J. Hunt, J. Ericsson // J. Geochem. Explor. – 1983. – V. 18. – P. 75-85.
108. Telnæs N. A geochemical investigation of samples from the Volgian Bazhenov Formation, Western Siberia, Russia / N. Telnæs, G.H. Isaksen, A.G. Douglas // Organic Geochemistry. – 1994. – V. 21. – N 5. – P. 545-558.
109. Tissot B.P. L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: applications d'une simulation mathématique / B.P. Tissot, J. Espitalie // Revue de l'Institut Français du Pétrole. – 1975. – V. 30. – P. 743-777.
110. Tissot B.P. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur / B.P. Tissot // Revue de l'Institut Français du Pétrole. – 1969. – V. 24. – P. 470-501.
111. Tissot B.P. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices and kinetics of oil and gas generation / B.P. Tissot, R. Pelet, P. Ungerer // AAPG Bull. – 1987. – V. 71. – N 12. – P. 1445-1466.
112. Tomic J. Artificial maturation of Monterey kerogen (Type-IIIS) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur / J. Tomic, F. Behar, M. Vandenbroucke, Y. Tang // Organic Geochemistry. – 1995. – V. 23. – N 7. – P. 647-660.

113. Ungerer P. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins / P. Ungerer, R. Pelet // *Nature*. – 1987. – V. 327. – P. 52-54.
114. Ungerer P. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion / P. Ungerer // *Org. Geochemistry*. – 1990. – V. 16. – N 1-3. – P. 1-27.
115. Van Heek K.H. Aussagen zur Gasbildung in fruhen Inkohlungsstadian auf Grund von Pyrolyseversuchen / K.H. Van Heek, H. Jungten, K-F. Luft, M. Teichmuller // *Erdol Kohle-Erdgas-Petrochem*. – 1971. – Bd. 24. – N 9. – P. 566-572.
116. Volkov E. The stages of research on creating commercial units for processing the oil shale fines / E. Volkov, G. Stelmakh // *Oil shale*. – 1999. – N 16/2. – P. 161-185.
117. Wang T.F. Differential thermal analysis of the reaction properties of raw and retorted oil shale with air / T.F. Wang // *Symposium on Characterization and Chemistry of Oil Shales (St. Louis Meeting)*. – 1984. – P. 8-13.
118. Waples D.W. A new method for obtaining personalized kinetics from archived Rock-Eval data, applied to the Bakken Formation, Williston Basin / AAPG International Convention and Exhibition. – 2010. Calgary, Canada, 12-15 September 2010. – Режим доступа: AAPG Search and Discovery Article #90108.
119. Waples D.W. Source-rock kinetics / D.W. Waples, V.S. Nowaczewski // To be published in *Encyclopedia of Petroleum Geoscience* by Springer Verlag, 2016. – Режим доступа: <http://siriusdummy.files.wordpress.com/2013/11/perspective-on-sr-kinetics-ss.pdf>.
120. Weijiao Ma Role of bitumen and NSOs during the decomposition process of a lacustrine Type-II kerogen in semi-open pyrolysis system / Ma Weijiao, Hou Lianhua, Luo Xia, Tao Shizhen, Guan Ping, Liu Jinzhong, Lin Zenhu // *Fuel*. – 2020. – V. 259. – P. 1-9.
121. Welte D.H. Petroleum and Basin Evolution / D.H. Welte, B. Horsfield, D.R. Baker – Springer-Verlag, 1997. – 536 p.

ФОНДОВАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дифференцированная оценка перспектив нефтеносности баженовской свиты Западно-Сибирской НГП (нетрадиционные источники сланцевой нефти) с выделением перспективных зон и участков на основе разработки и совершенствования критериев ее потенциальной продуктивности и методических подходов к оценке прогнозных ресурсов: отчет о НИР в 5 т. / Скворцов М.Б. – Москва: ВНИГНИ, 2016. – Т. 5.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Результаты Rock-Eval пиролиза образцов баженовской свиты в цикле Bulk Rock

№ п/п	Площадь	Глубина, м	S ₁ , мгУВ/г породы	S ₂ , мгУВ/г породы	T _{max} (до экстракции), °C	T _{max} (после экстракции), °C	ТОС, %	НІ, мгУВ/г C _{орг}	ОІ, мгСО ₂ /г C _{орг}	MinC, %
1	Арчинская	2614,30	3,23	64,02	423	-	9,30	688	6	0,10
2	В-Заболотная	2962,75	10,89	90,50	436	434	15,32	591	0	0,13
3	В-Заболотная	2978,15	8,81	80,45	436	435	12,84	627	0	0,11
4	В-Ольховская	2732,88	7,97	34,38	440	439	9,12	377	0	0,23
5	В-Ольховская	2742,14	8,84	35,95	438	436	9,73	369	1	0,22
6	Галяновская	2637,09	8,17	63,62	438	438	14,17	449	2	0,41
7	Галяновская	2641,20	11,18	98,58	441	439	19,77	499	1	0,57
8	Глуховская	2976,02	7,92	47,84	440	440	10,37	461	2	0,19
9	Глуховская	2983,84	7,86	51,67	441	442	10,29	502	1	0,47
10	Горелоярская	2296,00	3,16	54,57	430	429	9,21	593	8	0,27
11	Горелоярская	2316,30	3,43	63,92	432	430	9,65	662	6	0,41
12	З-Салымская	2801,20	7,22	26,05	451	449	16,96	154	1	0,27
13	З-Салымская	2825,30	6,00	14,48	457	458	8,25	176	1	0,28
14	Западно-Угутская	2924,95	4,84	68,05	430	429	10,57	644	0	0,17
15	Западно-Угутская	2927,12	5,96	80,01	430	429	11,79	679	0	0,17
16	Западно-Угутская	2928,80	4,83	54,02	430	428	8,32	649	0	1,14
17	Западно-Угутская	2931,10	5,64	88,80	430	429	13,11	677	0	0,22
18	Западно-Угутская	2933,20	8,94	88,35	429	429	14,42	613	0	0,20
19	Западно-Угутская	2935,10	5,53	60,55	430	433	8,84	685	0	0,21
20	Западно-Угутская	2937,24	4,02	55,34	432	431	8,48	653	0	2,25
21	Западно-Угутская	2939,52	3,05	49,97	428	428	7,07	707	0	2,68
22	Западно-Угутская	2940,87	2,67	60,26	429	430	9,11	661	0	0,07
23	З-Чистинная	2867,06	7,61	74,13	434	434	11,47	646	0	0,11
24	З-Чистинная	2874,49	10,09	93,42	432	431	14,85	629	0	0,11
25	Ивановская	2594,10	5,91	84,12	432	436	13,52	622	2	0,32
26	Ивановская	2596,10	7,45	75,14	433	436	11,99	627	2	0,44
27	Колынигольская	2285,55	0,16	20,88	422	423	3,82	547	2	0,35
28	Колынигольская	2287,45	0,27	29,32	419	422	5,13	572	4	0,46
29	Комсомольская	2521,20	5,30	104,78	423	-	14,44	726	2	0,11
30	Кондаковская	2124,75	4,90	39,02	441	439	7,40	527	2	0,40
31	Кондаковская	2134,80	5,02	38,75	444	441	7,62	509	2	0,46
32	Котыгъеганская	2500,50	3,69	69,00	423	421	10,82	638	1	0,22
33	Котыгъеганская	2519,40	2,87	63,39	424	424	9,62	659	1	0,44
34	Кулгинская	2622,80	2,90	59,95	425	426	8,35	718	3	0,17
35	Кулгинская	2625,70	2,45	56,78	422	427	7,96	713	4	0,39
36	Лугинецкая	2312,60	4,75	70,76	426	426	11,47	617	7	0,27
37	Лугинецкая	2318,70	4,31	70,14	431	427	10,55	665	4	0,14
38	Никольская	2401,00	1,75	44,04	425	427	7,52	586	10	0,29
39	Никольская	2406,30	5,67	77,96	423	424	12,63	617	5	0,17
40	Новопокурская	2812,04	8,61	79,17	437	436	13,29	596	0	0,16
41	Новопокурская	2824,15	7,80	75,92	439	438	12,57	604	0	0,12

№ п/п	Площадь	Глубина, м	S ₁ , мгУВ/г породы	S ₂ , мгУВ/г породы	T _{max} (до экстракции), °С	T _{max} (после экстракции), °С	ТОС, %	НН, мгУВ/г C _{орг}	ОЛ, мгCO ₂ /г C _{орг}	MinC, %
42	Новоютымская	2481,37	2,89	49,35	423	420	7,04	701	0	0,08
43	Новоютымская	2489,78	2,72	79,13	423	424	12,25	646	2	0,30
44	Нонг-Еганская	2709,02	3,84	142,33	433	433	22,20	641	0	0,16
45	Нонг-Еганская	2714,26	2,48	88,35	433	432	14,58	606	0	0,12
46	Олимпийская	2403,50	4,26	55,00	431	430	8,16	674	3	0,56
47	Олимпийская	2407,50	2,38	32,64	432	433	5,09	641	5	0,34
48	Пихтовая	2822,92	7,92	78,60	435	437	12,03	653	2	0,22
49	Пихтовая	2825,80	8,26	93,91	435	433	14,92	629	2	0,20
50	Пушкинская	2788,50	4,15	36,97	446	444	9,50	389	2	0,20
51	Пушкинская	2797,00	2,60	24,74	447	445	7,35	337	2	0,72
52	Пылькарминская	2194,50	0,56	37,13	418	414	6,32	588	4	0,18
53	Пылькарминская	2198,55	0,33	25,85	419	419	4,93	524	9	0,14
54	С-Айсазская	2794,95	8,04	114,58	431	429	15,59	735	5	0,30
55	С-Варьеганская	2776,40	3,62	57,04	434	434	8,63	661	1	0,13
56	С-Варьеганская	2779,35	4,63	88,58	435	432	13,12	675	1	0,10
57	С-Демьяновская	2810,37	6,24	30,81	442	443	7,90	390	2	0,16
58	С-Демьяновская	2831,85	9,71	38,66	441	440	11,09	349	1	0,18
59	Торцовая	2436,95	6,05	53,86	440	439	10,18	529	0	0,36
60	Торцовая	2447,27	4,53	46,34	438	438	9,03	513	0	0,14
61	Тевлинско-Русскинская	2967,00	1,76	22,45	435	436	5,90	381	0	0,16
62	Тевлинско-Русскинская	2968,67	2,27	28,94	439	438	6,48	447	0	0,08
63	Удачная	2938,50	6,38	51,83	437	439	9,36	554	0	0,23
64	Удачная	2967,00	7,13	53,34	441	441	10,68	499	0	0,18
65	Хвойная	2672,90	6,35	52,92	430	427	8,81	601	3	0,37
66	Хвойная	2680,45	5,87	51,21	431	430	7,69	666	0	0,16
67	Чагвинская	2651,12	3,20	48,67	431	431	7,29	668	0	0,43
68	Чагвинская	2652,02	2,84	62,30	431	429	9,58	650	1	0,36
69	Чебачья	2095,73	4,96	36,85	439	439	7,70	479	2	0,30
70	Чебачья	2109,55	3,87	39,12	439	438	8,05	486	0	0,14
71	Черемшанская	2642,73	7,19	44,15	438	440	7,47	591	0	0,32
72	Черемшанская	2650,80	7,55	98,87	438	435	15,28	647	0	0,22
73	Чкаловская	2599,84	6,74	68,17	432	432	11,90	573	4	0,42
74	Чкаловская	2606,95	6,52	64,45	434	434	10,58	609	1	0,12
75	Ю-Выинтойская	2978,68	11,36	127,10	440	438	22,93	554	0	0,56
76	Ю-Выинтойская	2993,65	5,11	49,33	437	437	9,52	518	0	0,17
77	Ю-Галяновская	2619,36	12,32	99,50	440	439	20,01	497	1	0,27
78	Ю-Галяновская	2623,50	12,91	107,47	439	439	20,61	521	0	0,52
79	Ю-Мыльдзинская	2467,00	4,20	64,44	424	427	9,34	690	3	0,16
80	Ю-Мыльдзинская	2468,70	3,94	70,37	426	427	9,27	759	4	0,21
81	Ю-Сургутская	3128,20	8,58	126,23	427	-	18,14	696	1	0,38

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Результаты кинетического моделирования органического вещества баженовской свиты Западно-Угутской площади

[illegible]

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Результаты кинетического моделирования органического вещества баженовской свиты различной степени термической зрелости

[illegible]

№ п/п	Площадь	Глубина отбора образцов, м	Частотный фактор ($\times 10^{-12}$), с ⁻¹	Доля генерационного потенциала, соответствующая энергии активации, мг УВ/г Сорг												
				Энергия активации, ккал/моль												
				46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70
23	Кулгинская	2622,80	213,10	0,00	5,20	2,60	93,30	415,70	114,80	19,70	10,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24	Кулгинская	2625,70	50,07	0,00	0,00	73,50	429,00	121,40	18,50	9,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25	Лугинецкая	2312,60	3,22	7,40	456,30	83,20	11,30	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
26	Лугинецкая	2318,70	12,04	0,00	12,90	481,30	86,50	10,10	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
27	Никольская	2401,00	56,99	0,00	0,00	6,80	373,40	131,80	16,60	13,30	1,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28	Никольская	2406,30	3,51	20,30	471,40	97,10	12,60	6,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
29	Новопокурская	2812,04	32,32	0,00	0,00	0,00	522,20	72,90	15,80	4,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	Новопокурская	2824,15	29,96	0,00	0,00	0,00	547,10	57,30	19,60	3,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31	Новоютымская	2481,37	213,80	0,00	0,00	0,00	142,90	425,60	112,70	14,40	7,80	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00
32	Новоютымская	2489,78	3,38	72,90	481,90	95,60	10,90	6,30	2,20	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
33	Нонг-Еганская	2709,02	37,42	0,00	0,00	12,70	521,30	65,90	7,60	7,30	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
34	Нонг-Еганская	2714,26	151,70	0,00	0,00	0,00	23,40	498,70	82,00	10,10	6,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
35	Олимпийская	2403,50	45,13	0,00	0,00	17,90	474,60	114,40	14,40	10,50	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36	Олимпийская	2407,50	37,32	0,00	0,00	0,00	412,00	99,40	17,40	9,40	2,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
37	Пихтовая	2822,92	7,70	0,00	1,80	609,40	71,00	12,10	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38	Пихтовая	2825,80	8,84	0,00	7,70	567,70	71,50	9,80	3,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
39	Пушкинская	2788,50	354,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,80	308,70	41,60	17,80	2,70	0,00	0,00	0,00	0,00
40	Пушкинская	2797,00	1326,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	212,10	69,70	18,90	7,00	4,90	4,10	3,10
41	Пылькарминская	2194,50	74,42	3,90	14,30	105,00	252,60	127,90	27,30	11,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
42	Пылькарминская	2198,55	62,13	5,40	8,60	102,30	255,40	120,40	28,60	7,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
43	С-Айсазская	2794,95	42,85	0,00	0,00	59,30	599,20	89,10	12,30	6,70	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
44	С-Варьеганская	2776,40	34,79	0,00	0,00	0,00	526,30	73,90	20,30	2,50	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
45	С-Варьеганская	2779,35	9,45	0,00	0,00	553,80	97,50	13,60	9,90	2,20	2,20	2,60	0,00	0,00	0,00	0,00
46	С-Демьяновская	2810,37	23,53	0,00	0,00	0,00	250,40	75,50	17,20	2,30	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
47	С-Демьяновская	2831,85	449,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	237,60	84,20	14,80	2,60	0,00	0,00	0,00	0,00
48	Торцовая	2436,95	27,28	0,00	0,00	0,00	445,70	59,70	24,20	3,10	2,40	2,50	0,00	0,00	0,00	0,00
49	Торцовая	2447,27	497,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	428,30	79,90	19,30	4,70	0,00	0,00	0,00	0,00

№ п/п	Площадь	Глубина отбора образцов, м	Частотный фактор ($\times 10^{-12}$), с ⁻¹	Доля генерационного потенциала, соответствующая энергии активации, мг УВ/г Сорг												
				Энергия активации, ккал/моль												
				46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70
50	Тевлинско-Русскинская	2967,00	33,45	0,00	0,00	0,00	297,70	78,70	16,10	4,10	2,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
51	Тевлинско-Русскинская	2968,67	467,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	254,40	59,00	12,50	6,70	0,00	0,00	0,00	0,00
52	Удачная	2938,50	107,50	0,00	0,00	0,00	0,00	416,60	42,80	16,30	2,10	1,80	0,00	0,00	0,00	0,00
53	Удачная	2967,00	24,65	0,00	0,00	0,00	369,70	75,70	17,90	7,50	2,80	2,60	0,00	0,00	0,00	0,00
54	Хвойная	2672,90	12,58	0,00	16,30	413,40	99,10	13,60	3,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
55	Хвойная	2680,45	165,70	0,00	0,00	0,00	37,80	481,90	102,80	13,90	6,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
56	Чагвинская	2651,12	10,51	0,00	2,80	517,60	124,40	16,80	6,10	1,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
57	Чагвинская	2652,02	44,22	0,00	0,00	19,80	505,20	121,60	17,60	7,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
58	Чебачья	2095,73	1914,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	284,20	70,50	16,40	8,70	3,60	2,90	2,20
59	Чебачья	2109,55	463,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	322,90	60,70	17,90	5,20	3,20	2,90	2,40	0,00
60	Черемшанская	2642,73	28,46	0,00	0,00	0,00	484,30	39,00	14,50	1,10	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
61	Черемшанская	2650,80	31,90	0,00	0,00	0,00	571,30	63,20	14,70	2,50	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
62	Чкаловская	2599,84	38,96	0,00	0,00	0,00	460,80	76,80	17,40	4,10	1,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
63	Чкаловская	2606,95	33,74	0,00	0,00	0,00	515,10	69,30	15,20	1,90	1,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
64	Ю-Выинтойская	2978,68	113,20	0,00	0,00	0,00	8,90	420,70	80,00	10,90	8,40	2,20	0,00	0,00	0,00	0,00
65	Ю-Выинтойская	2993,65	116,10	0,00	0,00	0,00	0,00	370,60	67,00	13,40	3,40	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00
66	Ю-Галяновская	2619,36	7,08	0,00	0,00	373,20	68,80	15,00	6,40	2,50	3,00	2,80	0,00	0,00	0,00	0,00
67	Ю-Галяновская	2623,50	444,30	0,00	0,00	1,60	4,60	26,60	392,30	89,70	12,90	9,30	2,10	3,00	2,80	2,30
68	Ю-Мыльджинская	2467,00	11,89	0,00	21,50	471,40	84,00	9,30	7,40	1,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
69	Ю-Мыльджинская	2468,70	48,32	0,00	0,00	25,10	532,00	109,50	9,60	9,20	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Результаты определения компонентного состава
газов**

Площадь	Комсомольская									
№ эксперимента	1	2	3	4	5	6-1 (45мл)	6-2 (45мл)	6-3 (45мл)	6-4 (45мл)	6-5 (50мл)
Метан	13,85	11,51	11,27	14,26	15,86	14,59	16,31	16,55	18,83	20,91
Этан	5,67	5,58	5,77	7,23	6,06	5,57	8,21	9,08	10,67	11,41
Пропан	3,03	3,09	2,84	3,65	3,22	3,19	4,89	5,29	5,90	5,81
Изобутан	0,26	0,20	0,17	0,19	0,31	0,28	0,26	0,25	0,27	0,29
н-Бутан	1,19	1,24	1,21	1,33	1,00	1,24	2,07	2,28	2,45	2,25
нео-пентан	0,03	0,01	0,04	0,01	0,04	0,03	0,07	0,07	0,08	0,08
изопентан	0,22	0,15	0,14	0,02	0,26	0,28	0,27	0,27	0,28	0,21
н-Пентан	0,52	0,56	0,67	0,18	0,26	0,55	1,23	1,49	1,40	1,25
Этилен	1,39	1,17	1,07	1,28	1,51	1,41	1,57	1,46	1,54	1,58
Пропилен	1,57	1,53	1,43	1,73	1,70	1,71	1,98	1,93	2,15	2,32
Бутен	0,76	0,83	0,82	0,91	0,72	0,86	1,27	1,32	1,41	1,39
Сумма C ₆	0,80	0,82	0,99	0,29	0,45	0,96	1,87	2,27	1,87	1,66
Сумма C ₇	0,12	0,14	0,20	0,11	0,11	0,34	0,36	0,48	0,26	0,32
Сумма C ₈	0,03	0,03	0,07	0,05	0,02	0,11	0,10	0,16	0,04	0,10
Сумма C ₉	0,01	0,01	0,02	0,03	0,00	0,03	0,03	0,06	0,01	0,04
Сумма C ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Сумма C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО	7,32	5,00	3,59	3,82	8,86	8,39	7,76	5,67	4,35	2,85
СО ₂	12,47	10,42	6,53	8,32	14,94	14,34	14,00	13,20	13,36	13,01
Азот	12,08	9,19	1,71	4,26	35,31	30,95	9,88	10,10	8,53	8,30
H ₂ S	38,70	48,53	61,46	52,32	9,37	15,16	27,89	28,05	26,59	26,18
Площадь	Арчинская									
№ эксперимента	1	2	3	4	5-1 (50мл)	5-2 (50мл)				
Метан	19,60	19,31	14,53	19,35	15,57	19,32				
Этан	8,37	8,49	6,47	8,52	5,79	9,32				
Пропан	4,26	3,91	3,44	4,08	3,35	5,32				
Изобутан	0,61	0,42	0,40	0,42	0,79	0,45				
н-Бутан	1,26	1,17	1,18	1,24	1,25	2,02				
нео-пентан	0,03	0,06	0,03	0,05	0,03	0,06				
изопентан	0,33	0,23	0,28	0,25	0,47	0,44				
н-Пентан	0,36	0,33	0,45	0,39	0,54	1,06				
Этилен	1,87	1,66	1,37	1,66	1,71	1,66				
Пропилен	2,27	1,99	1,82	2,13	2,32	2,21				
Бутен	0,98	0,87	0,91	0,94	1,11	1,37				
Сумма C ₆	0,61	0,50	0,74	0,59	1,36	2,05				
Сумма C ₇	0,13	0,12	0,09	0,08	0,36	0,41				
Сумма C ₈	0,02	0,05	0,02	0,02	0,08	0,12				
Сумма C ₉	0,00	0,03	0,01	0,00	0,02	0,04				
Сумма C ₁₀	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00				
Сумма C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
СО	13,37	9,39	8,72	9,13	17,71	9,56				
СО ₂	16,25	14,57	14,59	13,54	20,47	13,57				
Азот	10,79	12,14	4,22	5,55	13,12	10,02				
H ₂ S	18,90	24,74	40,73	32,06	13,96	20,99				

Площадь	Южно-Сургутская										
№ эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8-1 (80мл)	8-2 (80мл)	8-3 (80мл)	8-4 (76мл)
Метан	9,74	12,85	9,11	9,98	9,79	10,45	11,48	10,33	12,29	15,34	24,43
Этан	5,30	6,12	5,17	5,11	5,43	5,92	6,24	5,11	7,45	9,32	13,04
Пропан	3,61	4,34	3,02	3,30	3,26	3,48	3,35	3,27	4,58	5,29	5,95
Изобутан	0,35	0,55	0,21	0,32	0,23	0,22	0,20	0,29	0,23	0,24	0,22
н-Бутан	1,78	2,06	1,31	1,54	1,43	1,61	1,31	1,50	2,11	2,26	2,19
нео-пентан	0,04	0,04	0,01	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,07	0,08	0,11
изопентан	0,43	0,60	0,19	0,37	0,28	0,31	0,18	0,32	0,27	0,30	0,35
н-Пентан	0,98	0,79	0,63	0,77	0,77	1,08	0,64	0,73	1,24	1,42	1,25
Этилен	0,95	1,16	0,81	0,94	0,89	0,91	0,99	1,01	1,17	1,31	1,73
Пропилен	1,37	1,53	1,27	1,37	1,35	1,44	1,50	1,46	1,77	2,09	3,17
Бутен	0,96	0,97	0,82	0,90	0,90	0,97	0,88	0,93	1,34	1,46	1,52
Сумма C ₆	1,41	0,93	1,07	1,13	1,22	2,01	0,86	1,09	2,06	2,70	2,11
Сумма C ₇	0,18	0,17	0,28	0,22	0,32	0,55	0,07	0,18	0,42	0,73	0,56
Сумма C ₈	0,05	0,06	0,11	0,11	0,14	0,18	0,02	0,05	0,14	0,25	0,21
Сумма C ₉	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,06	0,01	0,01	0,04	0,12	0,09
Сумма C ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02
Сумма C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
СО	2,00	3,37	1,14	2,27	1,51	1,25	1,18	2,67	1,58	0,90	0,78
СО ₂	6,52	12,46	3,51	9,03	5,90	5,07	3,95	11,29	9,70	9,58	9,95
Азот	4,96	14,86	4,50	7,98	4,62	4,14	4,04	10,87	4,17	3,87	6,74
H ₂ S	59,36	37,11	66,80	54,57	61,86	60,27	63,09	48,85	49,36	42,71	25,59