

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ КЕРОГЕНОВ КУОНАМСКОЙ СВИТЫ

Л. М. Бурштейн¹, А. А. Дешин¹, Т. М. Парфенова¹, К. В. Долженко¹, А. Н. Козырев¹, Е. С. Ярославцева¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск

Аннотация. В работе представлены кинетические характеристики керогенов куонамской и иниканской свит.

Ключевые слова: кинетические характеристики, кероген, куонамская свита, иниканская свита.

THE FIRST DATA OF KUONAM FORMATION KEROGENS KINETIC CHARACTERISTICS

L. M. Burshstein¹, A. A. Deshin¹, T. M. Parfenova¹, K. V. Dolzenko¹, A. N. Kozyrev¹, E. S. Yaroslavtseva¹

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk

Annotation. The paper presents the kinetic characteristics of kerogens from the Kuonam and Inikan formations.

Key words: kinetic characteristics, kerogen, Kuonam formation, Inikan formation.

Определение геохимических характеристик керогенов является одним из ключевых этапов для реализации историко-геологического метода или метода бассейнового моделирования. От кинетических характеристик керогена, а именно энергии активации, частотного фактора Аррениуса и лабильной части углеводородов, зависит время начала и динамика генерации углеводородов. Казалось бы, при несущественном изменении одной из кинетических характеристик общая картина реализации генетического потенциала изменяется существенно. К тому же при разделении лабильных масс углеводородов по фазовому составу зависит конечный объем генерации жидких и газообразных углеводородов [1]. Поэтому определение кинетических характеристик керогенов занимает важную часть геохимических исследований.

Исследования такого характера проводились на территории Западной Сибири для баженовской свиты и её аналогов. В Восточной Сибири такие работы проводились впервые. Объектом исследования являются керогены куонамской и иниканской свит.

Изучение органической геохимии куонамской свиты и ее аналогов ведется с 50-х годов XX века. Наиболее детальные исследования проведены в институтах ВНИГРИ, СНИИГМС, ГИН АН СССР, ИНГТ СО РАН Т.К. Баженовой, С.Ф. Бахтуровым, Д.А. Бикининой, Л.И. Богородской, Ф.Г. Гурари, В.М. Евтушенко, К.К. Зеленовым, И.Н. Зуевой, А.Н. Изосимовой, В.А. Каширцевым, С.А. Кашенко, А.Э. Конторовичем, Н.В. Матвиенко, В.Н. Меленевским, Т.М. Парфеновой, Б.С. Неволным, П.Н. Соболевым, Б.Б. Шишкиным, О.Н. Чалой и др. Наиболее детально они изучены по материалам обнажений в районах рек (р. Молодо, р. Мая, р. Кюленке, р. Малая Куонамка, р. Большая Куонамка, р. Синяя, р. Юдома, р. Арга-Сала) и некоторых скважин (скв. Хоточу, скв. Красный ручей) [2, 3, 4].

Куонамская формация (или куонамский комплекс) объединяет отложения шуминской свиты северо-запада Сибирской платформы, куонамской свиты севера и востока Сибирской платформы, иниканской свиты Юдомо-Майского междуречья, синской свиты севера Алданской антеклизы. Общая протяженность куонамской формации - более 2500 км [2].

Куонамская формация сложена преимущественно черными тонкослоистыми битуминозными аргиллитами, кремнистыми аргиллитами, мергелями и известняками, а также черными кремнями и силицитами. Породы чрезвычайно обогащены акавгенным органическим веществом. Содержание органического углерода (C_{org}) в наиболее обогащенных слоях аргиллитов и глинистых известняков куонамской свиты достигает 30-35% [2, 3, 4]. При этом наибольшее содержание C_{org} характерно для глинистых пород. Для свиты характерно переслаивание наиболее обогащенных органическим веществом пород (глинисто-кремнистые породы с C_{org} более 10%) с менее обогащенными (доломитовые известняки, черные силициты с C_{org} менее 5%) [3]. Мощность куонамского комплекса выдержана на всей площади ее распространения и составляет около 40-70 м. В северо-западных районах, а также на юго-востоке Сибирской платформы мощность комплекса возрастает до 200 м и более.

По данным пиролиза, проведенного в ИНГТ СО РАН, породы куонамской свиты на северо-востоке Сибирской платформы характеризуются высоким нефтегазогенерационным потенциалом: для высокоуглеродистых пород характерно значение нефтегазогенерационного потенциала от 338 до 614 мг УВ/г C_{org} , а для менее обогащенных пород от 352 до 557 мг УВ/г C_{org} [3]. При этом степень их катагенетической преобразованности соответствует МК¹-МК². По элементному составу кероген наиболее обогащенных органическим углеродом пород содержит 75-82% углерода, 5,8-7,3% водорода [3].

Фактическим материалом для пиролитических исследований являлся кероген куонамской свиты из скважин Серкинского участка № 10, № 5, профиль VII и иниканской свиты из скважин Тит-Эбя № 6, Усть-Майская № 366 (рис. 1). Образцы представляли собой дебитуминированную породу, дробленную в порошок. Общие характеристики образцов по результатам стандартного пиролиза приведены в табл. 1. Большая часть образцов обладает сравнительно высоким остаточным генерационным потенциалом, относительно невысокими значениями T_{max} и находится, вероятно, в начале главной зоны нефтеобразования.

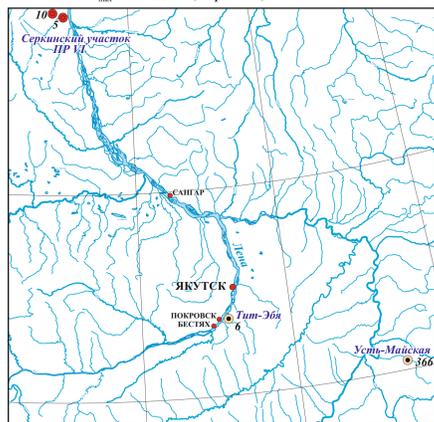


Таблица 1. Характеристики керогенов куонамской и иниканской свит

Скважина, номер	Свита	C_{org} , %	T_{max} , °C	НП, мг УВ/г породы
Серкинский участок, №10/VII	куонамская	2,98	439	431
Серкинский участок, №10/VII	куонамская	7,07	438	274
Серкинский участок, №10/VII	куонамская	8,23	428	389
Серкинский участок, №5/VII	куонамская	2,41	436	472
Серкинский участок, №5/VII	куонамская	13,63	426	412
Серкинский участок, №5/VII	куонамская	7,01	430	343
Тит-Эбя, № 6	иниканская	2,84	440	384
Тит-Эбя, № 6	иниканская	4,42	435	553
Усть-Майская, № 366	иниканская	2,18	442	486
Усть-Майская, № 366	иниканская	6,95	436	580

Специализированные исследования для обоснования кинетических параметров представляют собой серию пиролитических экспериментов с разными скоростями нагрева: 5 °C, 10 °C, 30 °C, 50 °C. Результаты пиролитических экспериментов были представлены не нормированными кривыми, содержащими информацию о времени, температурах и сигнала пламенно-ионизационного детектора.

Схема обработки экспериментальных кривых выглядит следующим образом:

- Температурные данные переводились из шкалы Цельсия в шкалу Кельвина.
- Ряды данных до диапазона от 550 до 850 °K, чтобы не учитывать хвостовые части пираграмм.
- При необходимости данные прореживались до 150 значений, чтобы сравнение результатов экспериментов с разными скоростями нагрева было корректным.
- Интенсивность выхода углеводородов при пиролизе нормировалась на единичную массу (суммарная интенсивность равна 1) (рис. 2).
- По кривым температура – интенсивность выхода углеводородов рассчитывалась функция с минимальным отклонением наименьшей положительной суммы квадратов от фактических пираграмм.
- Выполнялся многоитерационный подбор оптимальных кинетических параметров.

Более подробная схема проведения таких экспериментов представлена в работах [1, 5]. Обработка результатов пиролиза и определение кинетических характеристик проводилось с использованием программного обеспечения разработанного в ИНГТ СО РАН [6].

Естественно, что пиролитический эксперимент не может целиком отразить природное преобразование керогена. В силу сложности кинетического анализа при выборе образцов необходимо руководствоваться некоторыми рекомендациями [1]:

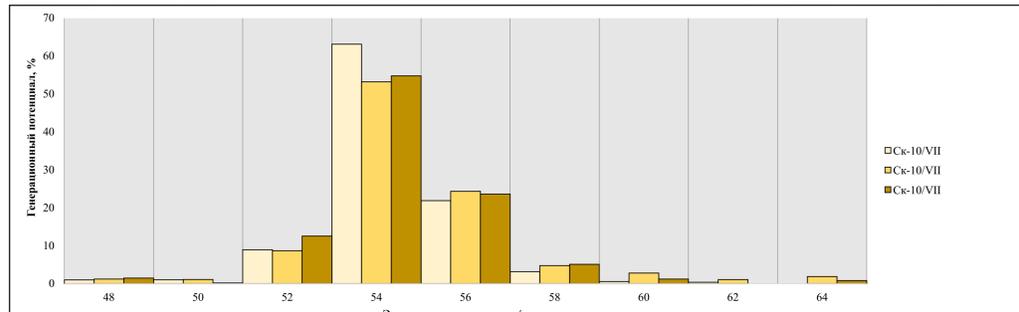
- Выбранный образец должен освещать кинетические характеристики керогена нефтегазопроизводящего комплекса на весьма обширной территории, что связано, как с высокими требованиями к образцам, так и спецификой проведения кинетического анализа. Поэтому водородный индекс образца должен соответствовать или приближаться к среднему значению породы на максимально возможной территории. Также в пределах одного комплекса могут быть выделены керогены различных кинетических типов.
- Катагенетическая преобразованность органического вещества нефтегазопроизводящего комплекса должна соответствовать началу зоны нефтеобразования. Естественно, что для каждого генетического типа керогена граница зоны нефтегазообразования обусловлена собственными границами. Выполнение этого критерия необходимо для того, чтобы не происходило искривление пика S₂, а как следствие полученные кинетические характеристики максимально соответствовали природным.
- Содержание органического углерода должно быть выше кларковых значений [1].

Помимо рекомендаций к выбору образца керогена для кинетического эксперимента, существует ряд допущений при получении результатов. Наиболее значительные замечания связаны с невозможностью корректно восстановить начальные характеристики природных керогенов и изохимичность в условиях их природного и искусственного созревания. Природное созревание отличается от пиролитического эксперимента скоростью нагрева на несколько порядков, взаимодействием органического вещества с минеральной матрицей и поровыми флюидами. При проведении лабораторного эксперимента такое взаимодействие полностью исключается или сводится к минимуму.

Задача восстановления кинетических характеристик может быть представлена, как решение системы интегральных уравнений. Такая система не имеет однозначного решения и восстановить начальные массы компонент керогена невозможно без дополнительных условий, поэтому было принято, что суммарная масса лабильной части керогена перед пиролитическим экспериментом соответствует начальной. Соответственно потеря на предыдущих этапах преобразования керогена должны выполняться отдельно и другими методами.

Еще одно существенное упрощение – это переход к дискретной модели керогена, а именно распределение его лабильных компонентов в соответствии с целочисленным рядом энергий активации. Такое допущение однозначно упрощает решение задачи до оценки частотного фактора Аррениуса и конечного набора исходных масс компонент. Численное решение задачи выбирается путем минимизации суммы квадратов отклонений между фактическими и расчетными кривыми выхода углеводородов при пиролизе.

Руководствуясь наименьшей суммой положительного квадратичного отклонения и распределениями керогенов с известными кинетическими характеристиками, были подобраны соответствующие распределения генерационного потенциала по энергиям активации. При этом отметим, что кинетические распределения керогенов усреднялись для каждой скважины. В качестве примера такого усреднения приведем скважину № 10 серкинского участка. В результате кинетических экспериментов было получено три кинетических распределения, которые усреднялись до одного распределения (рис. 3).



Все исследованные керогены по характеру кинетического распределения можно разделить на две группы: в первую, входят керогены куонамской и иниканской свит из скважин серкинского участка и скважины Тит-Эбя, вторая группа это керогены иниканской свиты Усть-Майской скважины.

Полученные, в результате исследования образцов из скважин №10 и №5 Серкинского участка и скважины Тит-Эбя №6, кинетические характеристики по картине распределения генерационного потенциала по энергиям активации аналогичны керогену Menil-2 [5]. Максимум распределения приходится на 54 ккал/моль (рис. 4). Однако, распределение Menil-2 чуть более широкое и его максимальное значение

Рис. 3. Пример усреднения распределения лабильной массы керогена по энергиям активации, скважина №10 Серкинского участка

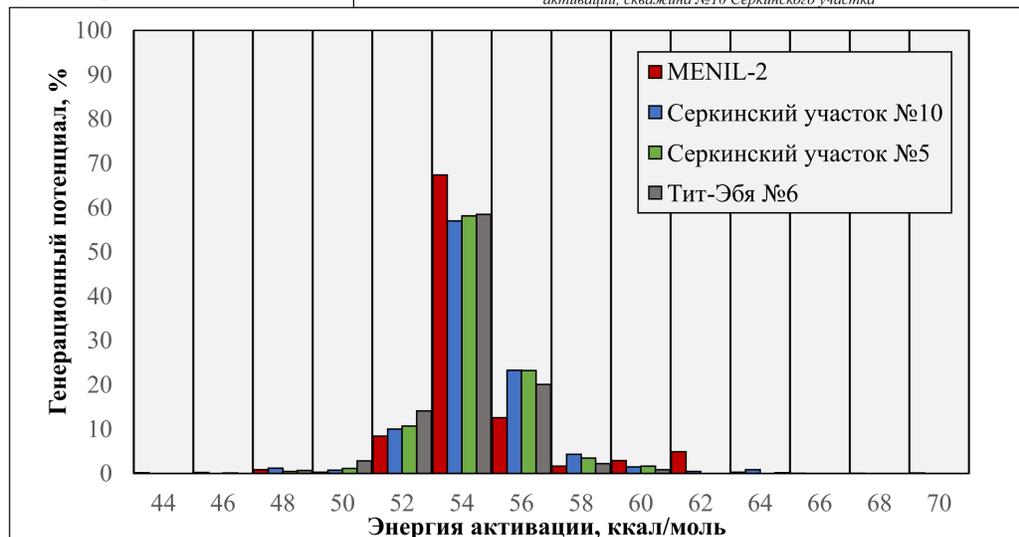


Рис. 4. Распределение лабильной массы керогена по энергиям активации в скважинах №5 и №10 Серкинского участка, скважина №6 Тит-Эбя

несколько выше. Генерационный потенциал куонамского керогена распределен более равномерно. Частотный фактор для керогена куонамской свиты из скважины №10 равен $1.15 \cdot 10^{14} c^{-1}$, а из скважины №5 равен $1.36 \cdot 10^{14} c^{-1}$. Частотный фактор керогена иниканской свиты на площади Тит-Эбя № 6 составил $1 \cdot 10^{14} c^{-1}$. Очевидно кероген иниканской свиты из скважины Усть-Майская № 366 наиболее преобразован, поэтому его «левая хвостовая» часть отсутствует, а пик на 54 ккал/моль достигает 90 % от общей лабильной массы. Для него редуцирована вся левая часть распределения генерационного потенциала по энергиям активации (рис. 5). Частотный фактор керогена иниканской свиты на Усть-Майской площади частотный фактор составил $8.91 \cdot 10^{13} c^{-1}$.

Таким образом, при выполнении историко-генетического («бассейнового») моделирования процессов генерации углеводородов в куонамской свите и ее аналогах в качестве первого приближения можно принять кинетические характеристики керогена образцов из скважин Серкинского участка.

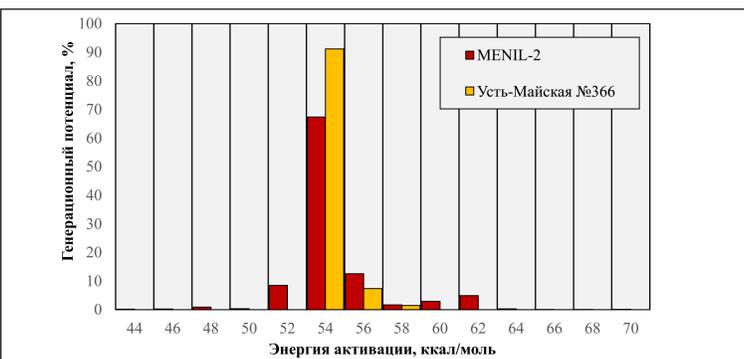


Рис. 5. Распределение лабильной массы керогена по энергиям активации в скважине Усть-Майская №366

Список литературы:

1. Burnham A. K. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. Springer International Publishing AG, 2017. 323 p.
2. Бахтуров С.Ф. Куонамская битуминозная карбонатно-сланцевая формация / С.Ф. Бахтуров, В.М. Евтушенко, В.С. Переладов // Новосибирск: Наука. – 1988. – 160 с.
3. Парфенова Т.М. Кероген куонамской свиты кембрия (северо-восток Сибирской платформы) / Т.М. Парфенова, А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.Н. Меленевский // Геология и геофизика. – 2010. – № 3. – С. 357-367.
4. Баженова Т.К. Рассеянное органическое вещество в отложениях кембрия Сибирской платформы / Т.К. Баженова, Д.И. Дробот, В.М. Евтушенко, С.А. Кашенко, А.Э. Конторович, К.К. Макаров, В.Е. Савицкий, В.В. Самсонов, Ю.Я. Шабанов, Б.Б. Шишкин // Геохимия нефтегазовых толщ кембрия Сибирской платформы. Тр. СНИИГМС: вып. 139, 1972. С. 4-18
5. 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. Marquis, J. Espitalie // Organic Geochemistry. – 1997. – Vol. 26, № 5 – 6. – P. 321 – 339.
6. Козырев А.Н., Бурштейн Л.М. Программа расчета кинетических параметров керогена: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / А.Н. Козырев, // № 2018665046, заявка № 2018662159 от 02.11.2018, зарегистрировано 29.11.2018, RU