

Осадочно-миграционная теория нафтидогенеза:

*«Нефти – тела, обладающие оптически деятельным строением,
с резким различием правого и левого антиподов.*

*Такого характера соединения углерода создаются только в
биосфере и только живым существом» - В.И. Вернадский*

*«Скопления нефти начали образовываться со времени
возникновения нормальных осадочных образований и
накопления в них осадочного материала» И.М. Губкин*

*«Следовательно, точкой отсчёта при анализе эволюции
нафтидогенеза следует считать время зарождения биосферы
- 3.8 – 4.0 млрд. лет, т.е. ранний архей.» А.Э.Конторович*

Нефть – это детище литогенеза (Н.Б. Вассоевич)

Основные положения осадочно-миграционной теории нефтидогенеза:

- 1) Различные типы органического вещества являются источниками нефти и газа в осадочной оболочке Земли.*
- 2) Стадийность нефтегазообразования в литогенезе.*

Основные этапы эволюции нефтидогенеза (Конторович, 2004)

4-3.5 млрд. лет назад уже существовали организмы-автотрофы, усваивавшие на основе фотосинтеза неорганические вещества

И ещё раньше существовали гетеротрофы, питающиеся органическими веществами абиогенного происхождения.

Уже в раннем архее (3.8 – 3.4 млрд. лет назад) началось развитие простейших организмов – прокариотов – ещё не имевших обособленного ядра, но обладавших способностью к размножению и развитой системой обмена веществ, включая фотосинтез. При этом две параллельные ветви – бактерии и синезелёные водоросли эволюционировали независимо.

Биологическая продуктивность раннеархейской биосферы была достаточно высокой: известны углеродистые породы с содержанием некарбонатного углерода 10–30% (Бразилия, Канада, Ю. Африка, Балтика, Анабарский щит).

Уже в архее живое вещество клеток прокариотов обладало особенностями, отделяющими живое от неживого: способностью к точному воспроизведению самого себя, способностью извлекать из окружающей среды и преобразовывать вещество и энергию (фотосинтез), способностью к эволюции (Конторович, Г и г, 2004, 45, №7).

Уже в архее сформировался состав липидов, в главных чертах близкий липидам современных простейших водорослей и бактерий.

Конец архея – интенсивная складчатость, гранитный магматизм и связанный с ними метаморфизм уничтожили м-ия нефти и газа и привели к метаморфизму многих концентрированных накоплений аквауглеродистого протокариотогенного ОВ до стадии графита.

В раннем протерозое (< 2.5 млрд. лет) развитие органической жизни характеризовалось увеличением интенсивности и разнообразия (ферробактерии – месторождения железных руд практически на всех кратонах; синезелёные водоросли – формирование мощных карбонатных толи).

Конец раннего протерозоя: образование Пангеи 3 (1.6-1.7 млрд. лет) – геодинамика, новые типы осадочных бассейнов – предгорные, пассивных и активных окраин.

На протяжении большей части истории Земли (примерно до 320 млн. лет) единственным источником нефти и УВ газов на Земле было водное (аквагенное) планктонное и бактериальное ОВ, изменение в составе которого не влияло существенно на состав генерируемых УВ. Ситуация резко изменилась с выходом живых организмов на сушу и появления высших растений.

Конец девона, около 350-380 млн. лет – выход растительности на сушу. Резкое расширение территорий и акваторий, где протекали процессы генерации нефти и газа, появление новых типов ОВ, мощная эпоха угленакопления, расширение фаций (озёрных, озёрно-аллювиальных, озёрно-болотных и др.), появление новых генотипов нефтей, резкое усиление процессов генерации газов (Конторович, 2004).

Таким образом, лишь дважды в геологическую историю Земли биосфера оказала решающее влияние на эволюцию процессов генезиса нефти и газа.

Первый раз – в архее, в эпоху зарождения жизни, когда это событие означало создание необходимых условий для начала генезиса нефти и газа (нафтидов).

Второй раз в позднем палеозое (верхний девон–нижний карбон), когда растительность вышла на сушу и завоевала большую её часть, создав огромный спектр новых ландшафтных обстановок для захоронения ОВ.

Биологическая эволюция оказала решающее влияние на нефте- и особенно газообразование - большинство гиганских газовых месторождений на Земле есть результат диагенеза и катагенеза ОВ, источником которого была высшая наземная растительность. (Конторович, 2004)

Сорг (ТОС (wt. %)), представляет содержание органического углерода в 1-ом кг образца породы.

Сорг (ТОС) включает в себя кероген и битумы.

Измерение Сорг (ТОС) используется как мера углеводородного потенциала.

Однако, это не однозначный индикатор потенциала, так как например графит состоит на 100% из углерода, но его потенциал генерации жидких углеводородов нулевой.

По этой причине водородный индекс (HI) используется вместе с параметром Сорг (ТОС).

ВСЕ МАТЕРИНСКИЕ ПОРОДЫ, ГЕНЕРИРУЮЩИЕ УВ, СОДЕРЖАТ КОМПОНЕНТУ ОВ, НАЗЫВАЕМУЮ КЕРОГЕНОМ.

Кероген - составная часть органического вещества. Например, ОВ может на 90% состоять из керогена и на 10% из битумов.

Керогены не растворимы в органических растворителях, а битумы – растворимы. Т.е. под керогеном понимается дебитуминизированная часть ОВ. Другими словами битумы – это уже готовые УВ (нефть и другие), тогда как кероген даст УВ в процессе его будущего созревания.

Кероген – это составляющая органического вещества, которая в будущем при созревании даёт жидкие и газовые УВ.

Основные типы органического вещества и керогенов

*Морской, озёрный и угольный типы
материнских пород мира соответствуют трем
типам органического вещества:*

*сапропелевому (водные растительность и
животные; кероген типа I),
гумусовому (сухопутные растительность и
животные; кероген типа III)
и смешанному гумусово-сапропелевому
(кероген типа II)
(Hunt, 1996).*

Трёх основным типам ОВ соответствуют три типа керогена:

Кероген типа I Озерное ОВ

Кероген типа II Морское ОВ

(самое распространённое)

Kerogen Type III Terrestrial OM

| Basin | | Sedimentary sequence | | |
|-------|--------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | | Pre-rift | Syn-rift | Post-rift |
| 1 | Gulf of Suez Rift | S ^{ffl} &R | R | — |
| 2 | Vienna Basin | S ^m &R | R | - |
| 3 | Pantelleria Graben | S ^m &R | — | — |
| 4 | Valencia Graben | S ^m &R | S* & (R) | - |
| 5 | W. Netherlands Basin | S ^m &R | S ^C & (R) | - |
| 6 | Lower Saxony Basin | S ^{ffl} &R | S* & R | R |
| 7 | Parinonian Basin | S ^m &R | S ^m &R | R |
| 8 | North Sea Rift | (S*) & R | S ^m &R | R |
| 9 | Timan-Pechora Basin | S ^m | S ^m &R | S ^{ra?} &R |
| 10 | Rhine Graben | S ^{m?} &R | S ^m &R | — |
| 11 | East China rifts | R | S* & (R) | - |
| 12 | Mid-Norway Shelf | - | S ^m &R | - |
| 13 | SW Barents Shelf | - | S ^m &R | - |
| 14 | Muglad and Melut grabens | - | S* & R | - |
| 15 | Niger, Chad, CAR grabens | - | S* & R | - |
| 16 | Jeanne d'Arc Basin | - | S ^m &R | - |
| 17 | Labrador Shelf | - | S ^C & (R) | - |
| 18 | Gibbsland Basin | - | S ^C & (R) | - |
| 19 | Syrte Graben | - | S ^m &R | - |
| 20 | San Jorge Basin | - | S* & R | R |
| 21 | Dniepr-Donetz Rift | - | S ^m &R | R |
| 22 | Campos Basin | - | S* & R | R |
| 23 | Northwest Shelf | - | S ^C & R | S ^m &R |
| 24 | Angola Shelf | - | S* & R | S ^m &R |
| 25 | Gabon | - | S* & R | S ^m &R |
| 26 | Gulf Coast Basin | - | (S ^m & R) | S ^m &R |
| 27 | West Siberian Basin | (R) | - | S ^{m*} & R |
| 28 | Niger Delta | - | - | S ^m &R |
| 29 | Ivory Coast | - | - | S ^m &R |
| 30 | Arabian Platform | S ^m & (R) | R | S ^m & R |

**Тип
материн-
ских пород и
резервуаров
в мировой
системе
нефтегазо-
носных
провинций
(Ziegler, 1996b)**

**S^m – морское
S* - озёрное,
S^c – угольное
ОВ;
R – резерву-
ары.**

Основные характеристики керогенов различного типа

Кероген типа I: Инертная часть керогена (переходящая при высоких температурах в графитоподобную структуру - кокс) здесь **минимальна**.
Реактивная часть керогена **максимальна и лабильна**, т.е. даёт при созревании нефть. •

Примеры: ОВ киммерийских морских глин Северного моря; глинистые сланцы свиты Ваккеп в бассейне Уилстон (MacKenzie, Quigley 1988); ОВ н-м пород Новошотландского бассейна и дельты Нила (континентальный шельф), также относят к типу I.,

Кероген типа III: инертная часть керогена **максимальна**, а его реактивная часть **минимальна и рефракционная**, т.е. даёт при созревании керогена преимущественно газ.

Примеры: Палеозойские угли Европы и Северной Америки, ОВ покурской и тюменской свит Западной Сибири и др.

Кероген типа II: здесь доля инертного керогена в 2 - 3 раза выше, чем в типе I, но много ниже, чем в керогене III; реактивная часть преимущественно лабильна.

Примеры: ОВ Баженовской свиты Западной Сибири, ф-ии Green River и др.

Кинетические параметры для крекинга керогена типа I с исходным протенциалом 710.0 мг УВ/г Сорг в трёх-фракционной модели (Tissot et al., 1987; Ungerer et al., 1988).

| Энергия Активации (Ккал/моль) | Частотный Фактор (сек ⁻¹) | нефть | Газ | Кокс | |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|------|------|-------|
| ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ | | Исходный потенциал реакций (мг УВ / г Сорг) | | | |
| 49 | $5.000 \cdot 10^{13}$ | 46.2 | 3.5 | 0,0 | 49.7 |
| 53 | $5.000 \cdot 10^{13}$ | 594.0 | 45.0 | 0,0 | 639.0 |
| 54 | $5.000 \cdot 10^{13}$ | 19.8 | 1.5 | 0,0 | 21.3 |
| ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ (C6+) | | Весовые коэффициенты реакций (%) | | | |
| 58 | $1.000 \cdot 10^{12}$ | | 50,0 | 50,0 | 100,0 |

Кинетические параметры для крекинга керогена типа II с исходным протенциалом 377.3 мг УВ/г Сорг в трёх-фракционной модели (Tissot et al., 1987; Ungerer et al., 1988).

| Энергия Активации (Ккал/моль) | Частотный Фактор (сек ⁻¹) | нефть | Газ | Кокс | |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|------|------|-------|
| ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ | | Исходный потенциал реакций (мг УВ / г Сорг) | | | |
| 49 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 15.0 | 3.3 | 0,0 | 18.3 |
| 50 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 60.0 | 12.9 | 0,0 | 72.9 |
| 51 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 150.0 | 32.4 | 0,0 | 182.4 |
| 52 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 70.1 | 12.9 | 0,0 | 83.0 |
| 53 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 17.5 | 3.2 | 0,0 | 20.7 |
| ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ (C6+) | | Весовые коэффициенты реакций (%) | | | |
| 54 | $1.000 \cdot 10^{12}$ | | 50,0 | 50,0 | 100,0 |

Кинетические параметры для крекинга керогена типа III с исходным протенциалом 160.0 мг УВ/г Сорг в трёх-фракционной модели (Tissot et al., 1987; Ungerer et al., 1988).

| Энергия Активации (Ккал/моль) | Частотный Фактор (сек ⁻¹) | нефть | Газ | Кокс | |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|------|------|-------|
| ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ | | Исходный потенциал реакций (мг УВ / г Сорг) | | | |
| 48 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 2.0 | 4.4 | 0,0 | 6.4 |
| 50 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 7.0 | 15.4 | 0,0 | 22.4 |
| 52 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 16.0 | 35.2 | 0,0 | 51.2 |
| 54 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 8.5 | 18.7 | 0,0 | 27.2 |
| 56 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 6.5 | 14.3 | 0,0 | 20.8 |
| 60 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 5.0 | 11.0 | 0,0 | 16.0 |
| 62 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 3.5 | 7.7 | 0,0 | 11.2 |
| 64 | $1.600 \cdot 10^{13}$ | 1.5 | 3.3 | 0,0 | 4.8 |
| ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ (C6+) | | Весовые коэффициенты реакций (%) | | | |
| 54 | $1.000 \cdot 10^{12}$ | | 50,0 | 50,0 | 100,0 |

Методы определения типа керогенов (ОВ) в нефтегазоносных осадочных бассейнах

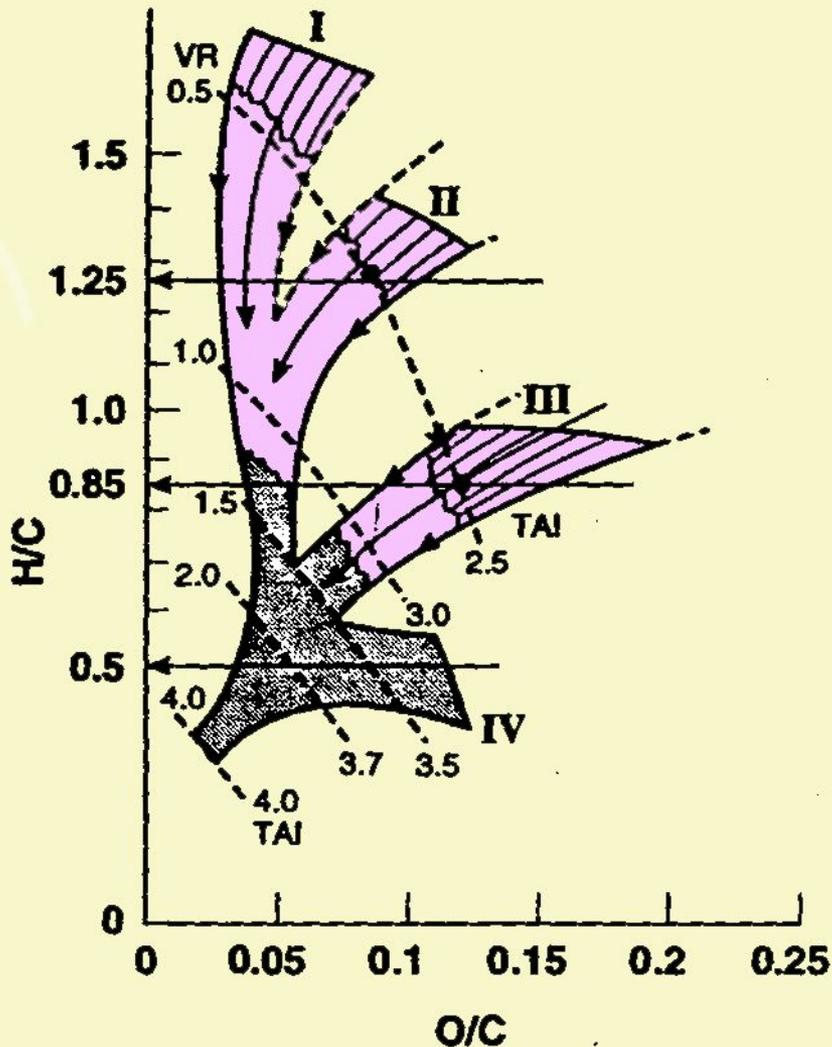


Диаграмма Ван-Креветена (Van Krevelen diagram)

Элементные отношения

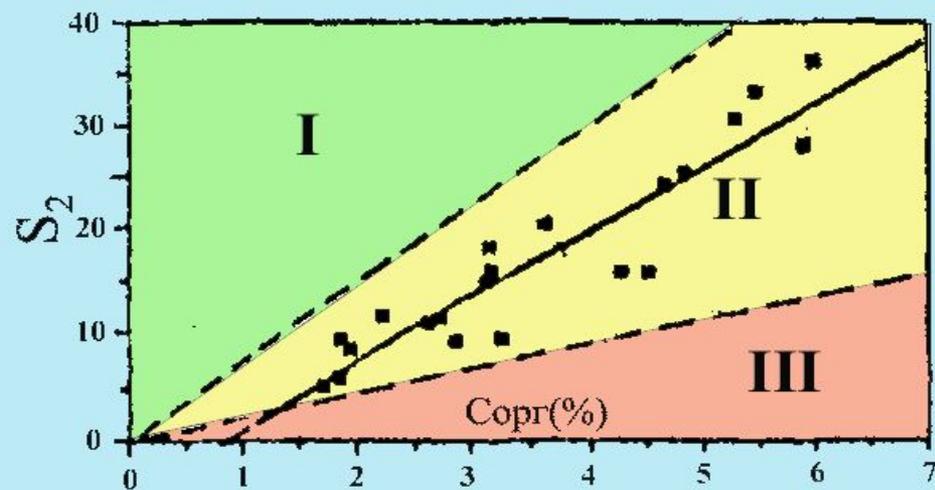
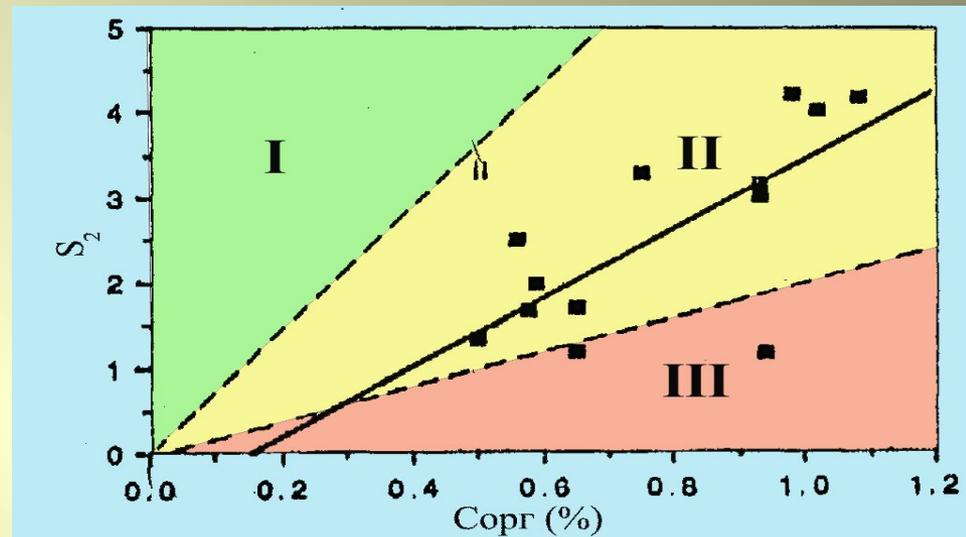
H/C и O/C уменьшаются с ростом катагенеза ОВ в связи с увеличением доли углерода в конечном продукте катагенеза..

Закон уменьшения зависит от типа органического вещества и коррелирует со значениями VR – %Ro и TAI – thermal alteration index - анализ цвета спор.

Методы определения типа керогенов (ОВ) в нефтегазоносных осадочных бассейнах (2)

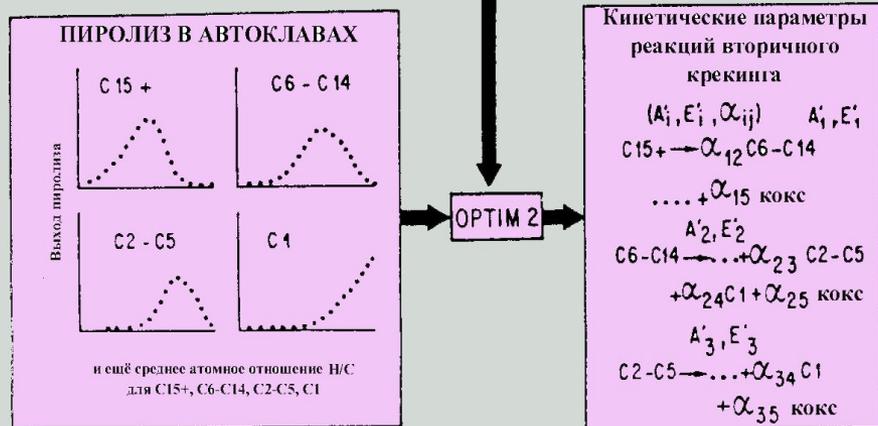
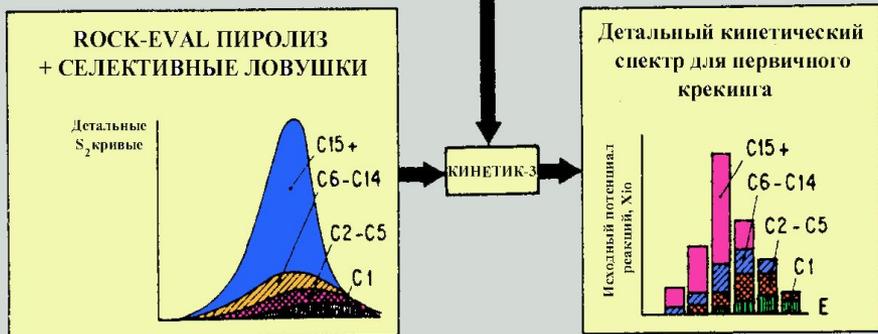
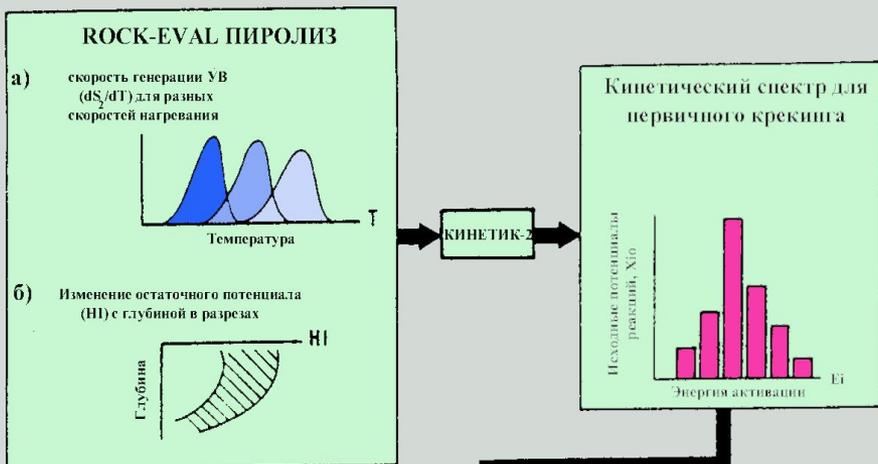
Определение типа ОВ по диаграмме зависимости выхода УВ S_2 от содержания ОВ в породе $S_2 = F(\text{ТОС})$ (Langford, Blaue-Valleron, 1990).

Метод обладает тем преимуществом, что позволяет избежать ошибок, связанных с поглощением УВ матрицей породы в процессе экспериментального анализа в установках открытого пиролиза типа Rock-Eval.



Кинетические параметры для крекинга керогена типа II с исходным протенциалом 377.3 мг УВ/г Сорг в трёх-фракционной модели (Tissot et al., 1987; Ungerer et al., 1988).

| Энергия Активации (Ккал/моль) | Частотный Фактор (сек ⁻¹) | нефть | Газ | Кокс | |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|------|------|-------|
| ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ | | Исходный потенциал реакций (мг УВ / г Сорг) | | | |
| 49 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 15.0 | 3.3 | 0,0 | 18.3 |
| 50 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 60.0 | 12.9 | 0,0 | 72.9 |
| 51 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 150.0 | 32.4 | 0,0 | 182.4 |
| 52 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 70.1 | 12.9 | 0,0 | 83.0 |
| 53 | $3.000 \cdot 10^{13}$ | 17.5 | 3.2 | 0,0 | 20.7 |
| ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ (C6+) | | Весовые коэффициенты реакций (%) | | | |
| 54 | $1.000 \cdot 10^{12}$ | | 50,0 | 50,0 | 100,0 |



Стандартная процедура для определения кинетических параметров первичного и вторичного крекинга керогенов (Ungerer et al., 1988)

Открытый пиролиз при разных скоростях нагрева используется для определения параметров спектра полной генерации УВ (верхний рисунок).

Открытый пиролиз с селективными ловушками используется для определения кинетических параметров реакций первого порядка в спектрах генерации УВ в трёх и пятифракционной модели (средний рисунок).

Кинетические параметры реакций вторичного крекинга определяются из экспериментов по пиролизу в замкнутых системах (нижний рисунок)

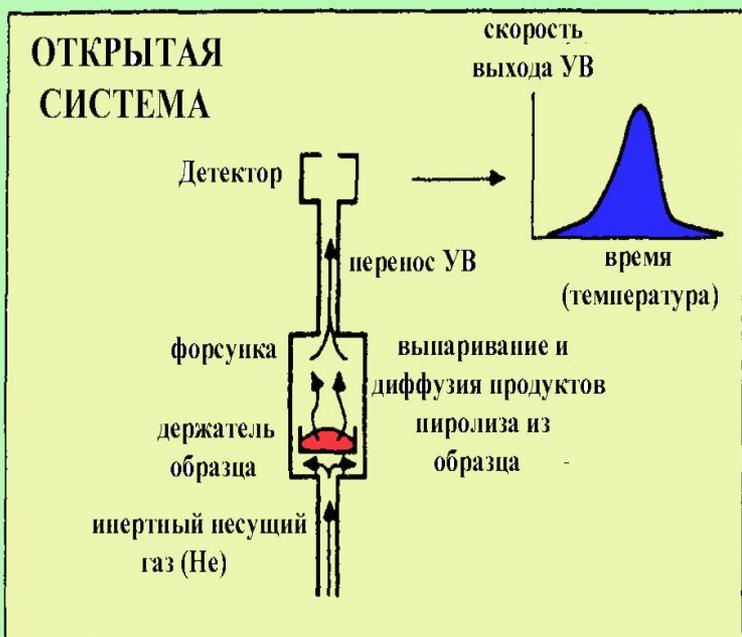
Системы открытого пиролиза

Пиролиз это лабораторный процесс нагревания органической материи в отсутствии кислорода.

В RockEval пиролизе размельчённые образцы материнской породы постепенно нагреваются в атмосфере инертного гелия.

В процессе нагревания кероген разрушается , генерируя свободные углеводороды (C1 – C25, Karlсен and Larter, 1989)) из нерастворимой части органического вещества (керогена).

Системы открытого пиролиза



Продукты пиролиза выносятся непрерывно потоком гелия при низком $P < 138$ кбар в ловушки-анализаторы.

Вначале образец нагревается в течение 3-5 минут при постоянной $T=250-300^{\circ}\text{C}$.

Так получается пик S1. Этот пик является мерой свободных УВ, которые улетучиваются из породы без крекинга керогена. Пик S1 соответствует УВ, содержащимся в породе.

S1 (мг УВ/г породы) увеличивается по отношению к S2 с увеличением зрелости ОВ.

Затем нагревание с температурой, линейно растущей с постоянной скоростью $1-50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до конечной $T=600^{\circ}\text{C}$, которая выдерживается 1 мин (Lewan et al., 1995).

Системы открытого пиролиза

Продукты выхода в ловушках анализируются через каждые $\Delta T=5 - 10^{\circ}\text{C}$ для всего интервала $300 \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$. Так получают график скорости выхода УВ от температуры, т.е. кривые S2.

S2 есть выход тяжёлых и лёгких УВ при крекинге керогена и измеряется в (мг УВ/г породы).

S2 представляет потенциал генерации УВ современной породой.

S2 есть более реальная мера потенциала материнской породы, чем Сорг (ТОС), так как Сорг (ТОС) включает «мёртвый углерод», неспособный генерировать УВ.

S1 + S2 является мерой генетического потенциала или полным количеством УВ, которое могла бы генерировать порода (в пренебрежении эмиграции УВ из породы).

Проблемы: часть органического углерода остается матрице пород (инертные УВ). Пренебрегают вторичным крекингом нефти – $dT/dt < 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ – группа риска.

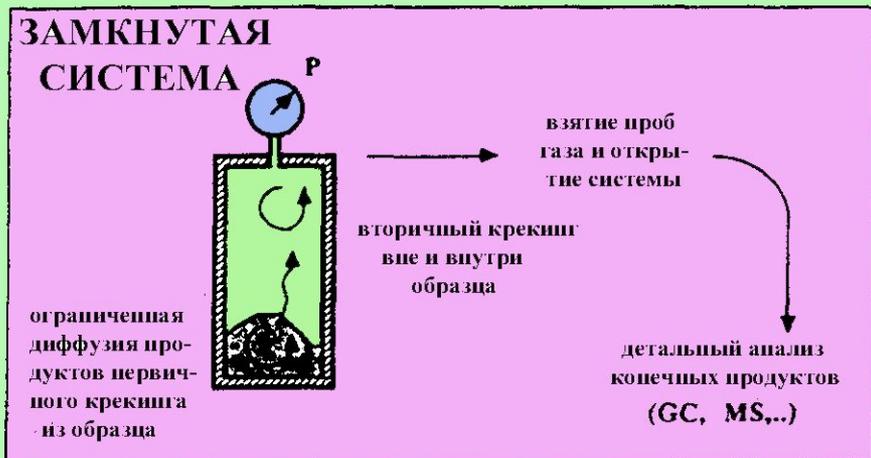
Эмиграция: Разница между интегральными выходами УВ в экспериментах с незрелыми и зрелыми образцами рассматривается как количество УВ, покинувшего материнскую породу при её созревании - оценка эмиграции УВ (Lewan et al., 1995).

Системы открытого пиролиза

| Petroleum potential | TOC (wt. %) | S ₁ (mg HC/g rock) | S ₂ (mg HC/g rock) |
|---------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Poor | 0-0.5 | 0-0.5 | 0-2.5 |
| Fair | 0.5-1 | 0.5 -1 | 2.5-5 |
| Good | 1-2 | 1-2 | 5-10 |
| Very good | 2-4 | 2-4 | 10-20 |
| Excellent | >4 | >4 | >20 |

Геохимические параметры, описывающие генерационный потенциал материнских пород (Peters and Cassa, 1994).

Системы закрытого пиролиза



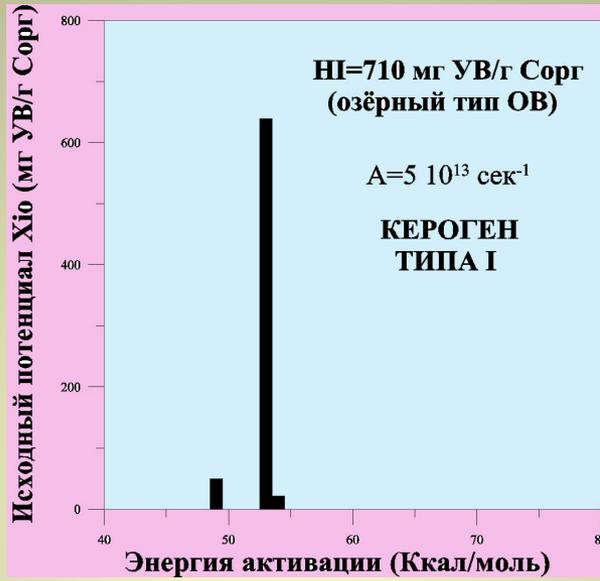
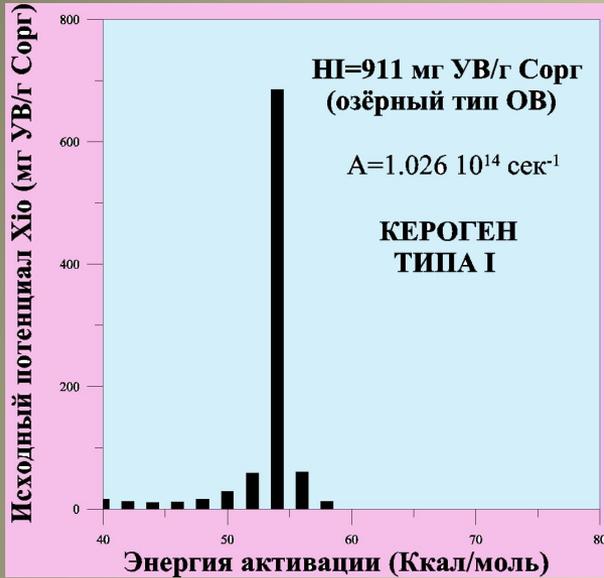
В замкнутых системах конечный продукт получается как результат совместного действия реакций первичного и вторичного крекинга. Поэтому параметры реакций вторичного крекинга получают обработкой результатов экспериментов на установках замкнутого гидридного пиролиза.

Эксперимент: образец материнской породы (300-500 г) разрезается на полоски шириной 0.5-2 см, которые помещаются в воду в замкнутом реакторе и выдерживаются при постоянной $T=250 - 370^{\circ}\text{C}$ от неск. часов до 3-6 дней и более. Давление внутри реактора может достигать 10, 20 и более МПа. Затем объём вскрывается для анализа состава и количества конечных продуктов пиролиза. Получают выход данной фракции в зависимости от температуры пиролиза. Зачастую получение одной точки в этой зависимости занимает около 7 часов, а таких точек для надёжного определения параметров вторичных реакций (A_i , X_{i0} , E_i и коэффициентов K_{ij}) необходимо набрать около 50 (Espitalie et al. 1988; Ungerer et al., 1988).

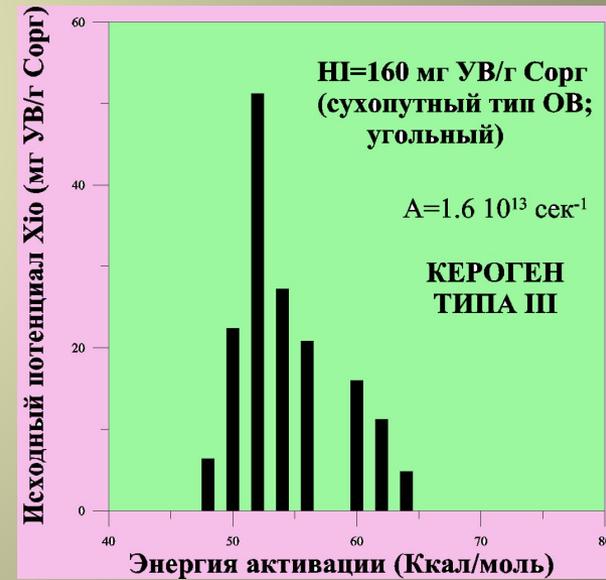
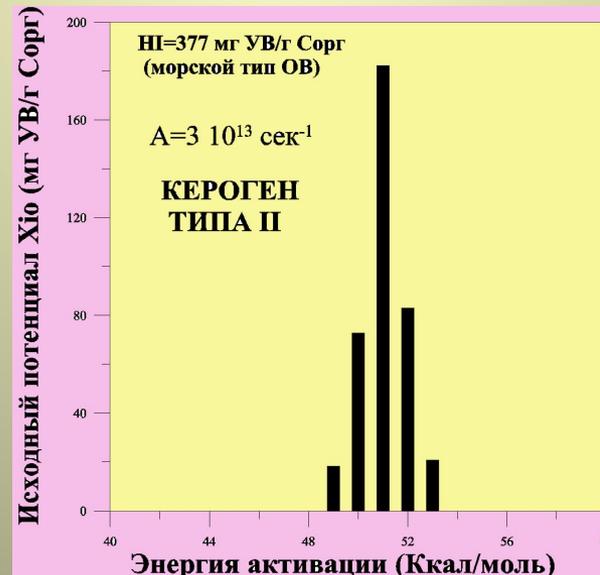
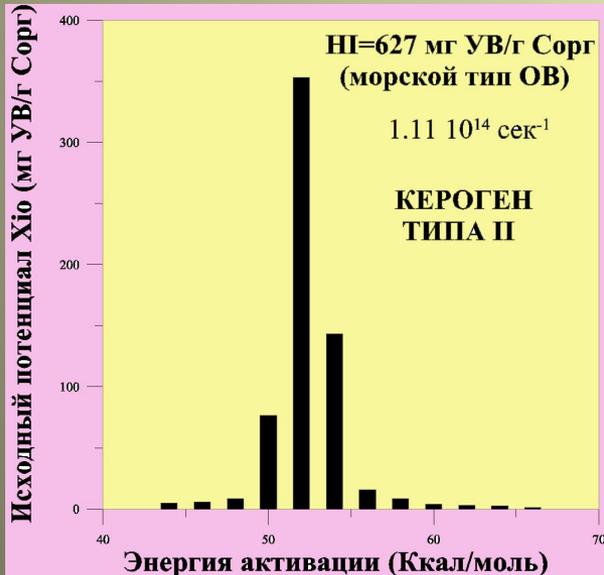
(Lewan et al., 1995): пиролиз 72 часа при $T=330^{\circ}\text{C}$ – увеличение P от $P=13$ МПа (1.3 км глубины в. ст.) до $P=70$ и 130 МПа уменьшило выход УВ на 34% и 58%, соответств.

В целом гидридный эксперимент преувеличивает скорости созревания ОВ по сравнению с происходящими в природе и его использование ограничено.

Кинетические спектры генерации УВ керогеном разного типа



Tissot et al., 1987
Espitalie et al., 1988
Sweeney et al., 1990



Пример моделирования

*Северо-Прикаспийский
бассейн*

Северо-Прикаспийский бассейн



ЗОНА БОРТОВЫХ

УСТУПОВ:



С.Девон (1)

В.Девон-
Н.Карбон (2)

Визейско-Башкирский (3)

Московско-Пермский (4)

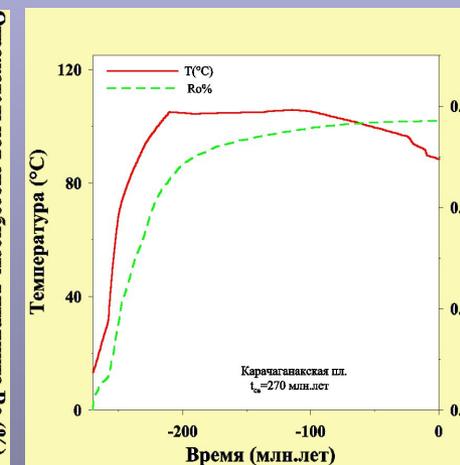
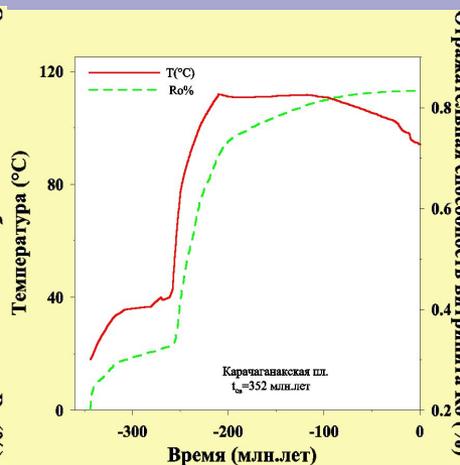
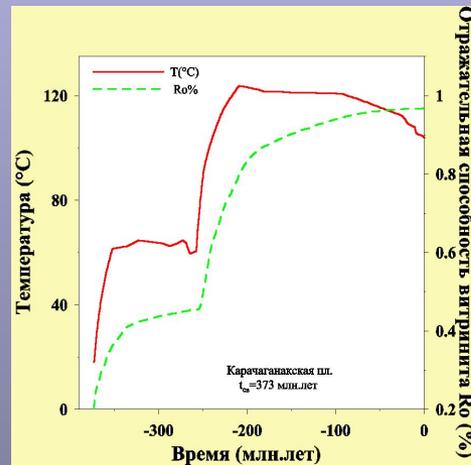
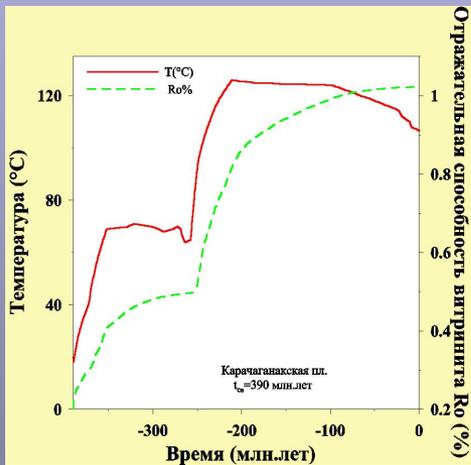
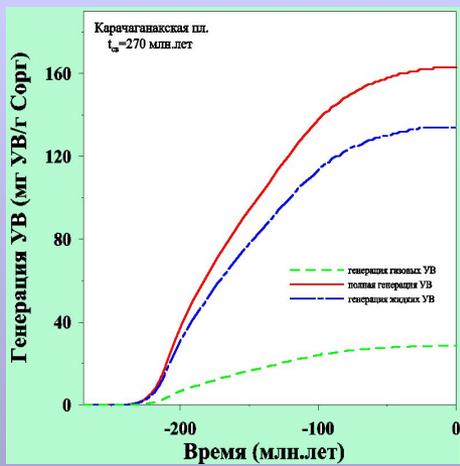
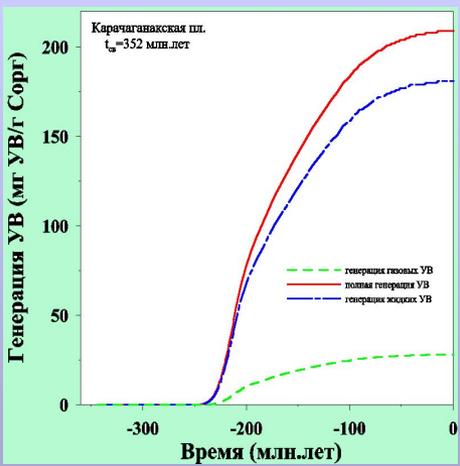
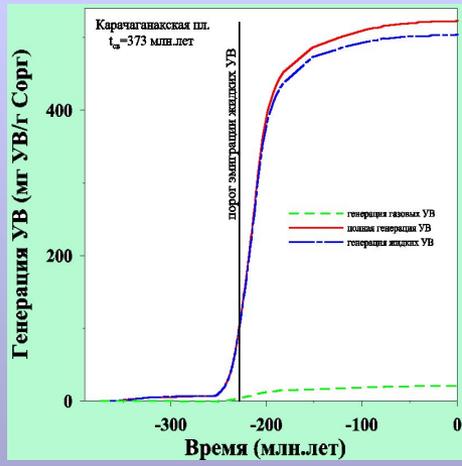
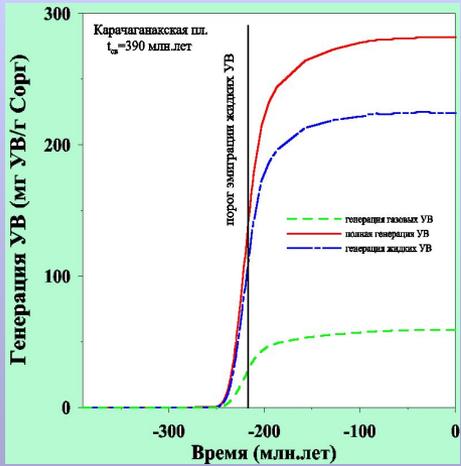
предполагаемых материнских свит северного борта Прикаспийской впадины

Уральская, Январцевская и Карачаганакская площади

Бурлинская, Чинарёвская, Рожковская и Павловская площади

| t (млн. лет) | тип ОВ | НП (мг УВ/г Сорг) | Со рг |
|---------------------------|---|--------------------------|--------------|
| 395 (эмский) | 70% кер. II (377) + 30% кер. III (160) | 311.9 | 0.8 % |
| 373 (верх. фран.) | Кер. II (627) | 627 | 1.5 % |
| 352 (турне) | 50% кер. I (710) + 50% кер. II (377) | 543.5 | 0.4 % |
| 352 (бобриковский) | 50% кер. I (710) + 50% кер. II (377) | 543.5 | 1.0 % |
| 309 (верейский) | Кер. II (377) | 377 | 0.3 % |
| 270 (артинский) | Кер. II (377) | 377 | 0.3 % |

| t (млн. лет) | тип ОВ | НП (мг УВ/г Сорг) | Со рг |
|---------------------------|---|--------------------------|--------------|
| 395 (эмский) | 30% кер. II (377) + 70% кер. III (160) | 225.1 | 1.2 % |
| 373 (верх. фран.) | кер. II (377) | 377 | 0.5 % |
| 352 (турне) | кер. II (377) | 377 | 0.4 % |
| 352 (бобриковский) | 50% кер. II (377) + 50% кер. III (160) | 268.5 | 1.0 % |
| 309 (верейский) | 50% кер. II (377) + 50% кер. III (160) | 268.5 | 0.6 % |
| 270 (артинский) | 50% кер. II (377) + 50% кер. III (160) | 268.5 | 0.3 % |



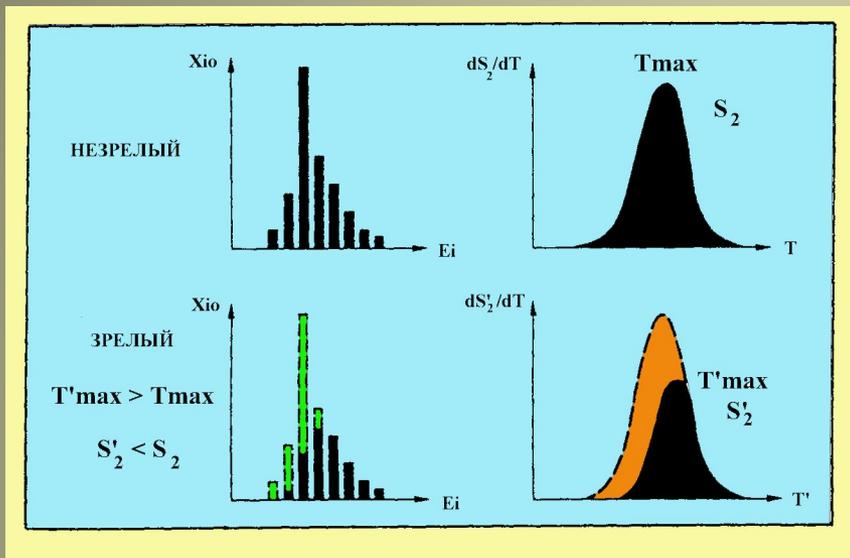
Порог эмиграции жидких УВ, оценивался по времени заполнения 20% порового пространства жидкими УВ (Espitalie et al., 1988; Makhous et al., 1997).

Во всех случаях порог достигался после отложения солевого комплекса (см. слайды 14-16). В расчётах порога учитывалось уменьшение содержания ОВ в породе по мере его созревания и эмиграции УВ. Например, для франской свиты верхнего девона (около 373 млн. лет) на Уральской площади исходное значение Sorg составляло около 2.9% при величине Sorg = 1.5%, принятой в модели для в современного разреза.

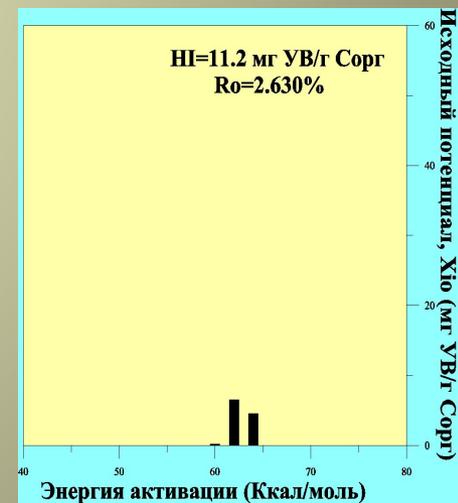
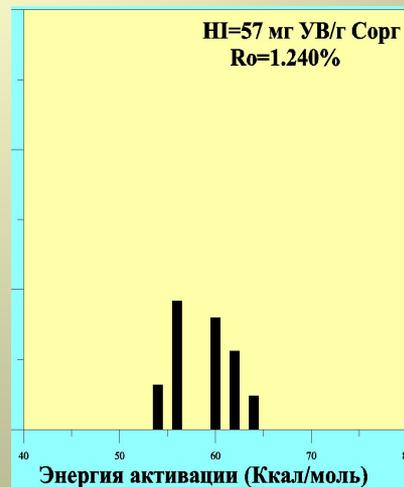
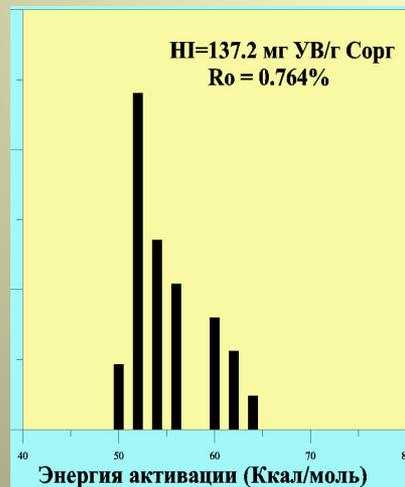
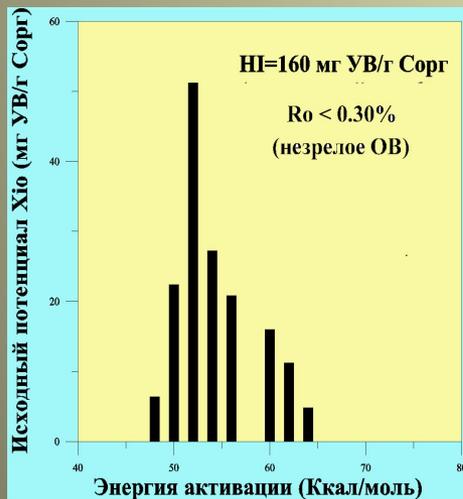
Табл. Вычисленные значения степени зрелости ОВ (через эффективные Ro%), температур и реализации потенциала генерации УВ для предполагаемых материнских пород современного осадочного разреза северного борта Прикаспийской впадины

| t | Z | T | Ro | H_i | H_t | H_o | H_g | t₁ | t_{exp} | t₂ |
|--|-------------|---------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| млн. лет | м | °C | % | Mг УВ/г Сорг | | | | млн.лет назад | | |
| Уральская Глубокая Скв. (СГС-3) | | | | | | | | | | |
| 395 | 7800 | 124.4. | 1.442 | 312 | 299 | 150 | 109 | 263 | 254.8 | 192 |
| 373 | 7200 | 116.9 | 1.275 | 627 | 603 | 497 | 69.8 | 261 | 256 | - |
| 352+ | 6930 | 113.2 | 1.194 | 543.5 | 543 | 485 | 57.5 | 260 | 245 | - |
| 352- | 6930 | 113.2 | 1.194 | 543.5 | 543 | 485 | 57.5 | 260 | 251.7 | - |
| 309 | 6750 | 111.1 | 1.160 | 377 | 377 | 301 | 70.5 | 259.5 | 205.3 | - |
| 270+ | 6275 | 106.5 | 1.081 | 377 | 374 | 307 | 65.7 | 258.1 | - | - |
| Скв. Карачаганакская-35 | | | | | | | | | | |
| 390 | 6000 | 106.6. | 1.022 | 312 | 282 | 223 | 59 | 253.9 | 216.7 | - |
| 373 | 5800 | 104.1 | 0.967 | 627 | 523 | 502 | 21 | 249.7 | 228 | - |
| 352+ | 4990 | 94.1 | 0.833 | 543.5 | 209 | 181 | 28 | 242.6 | - | - |
| 352- | 4990 | 94.1 | 0.833 | 543.5 | 209 | 181 | 28 | 242.6 | - | - |
| 309 | 4744 | 89.8 | 0.782 | 377 | 184 | 152 | 32 | 238.8 | - | - |
| 270+ | 4575 | 88.4 | 0.771 | 377 | 163 | 134 | 29 | 237.1 | - | - |

Изменение кинетических спектров генерации УВ с ростом зрелости ОВ



Эволюция формы S_2 кривой выхода УВ и формы кинетического спектра с увеличением зрелости ОВ (термический крекинг керогена) (Tissot et al., 1987). (Низкие E_i , ответственные за переднюю слева часть кривой S_2 , исчезают первыми при созревании. T_{max} сдвигается в сторону высоких температур, а E_{max} - в сторону высоких энергий)

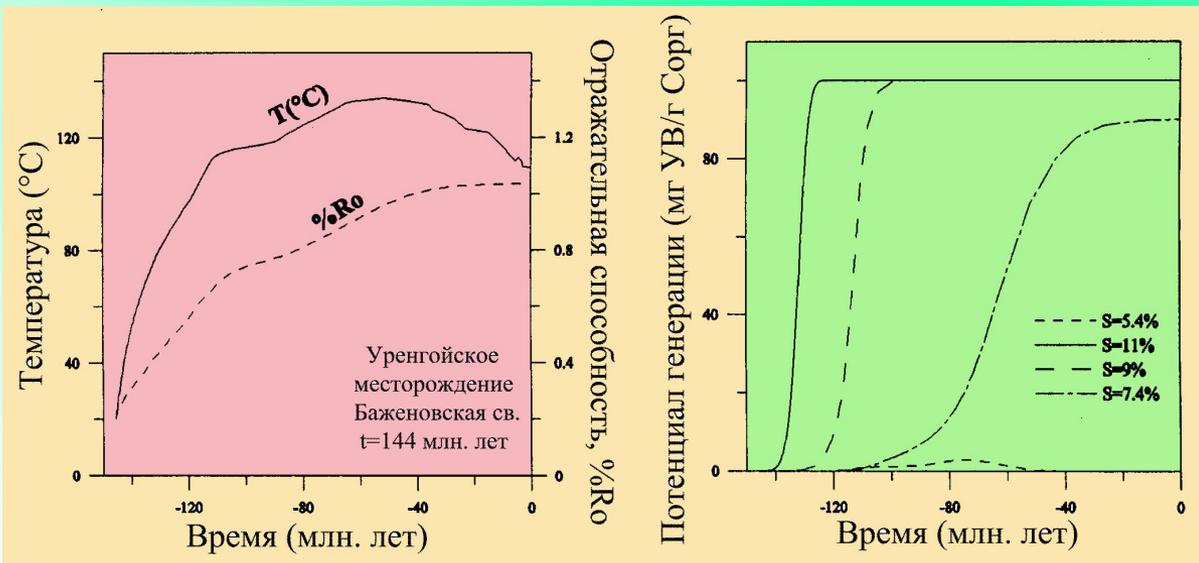


Изменение формы спектра для керогена типа III с ростом %Ro

Влияния содержания серы в ОВ материнских пород на форму кинетических спектров (Hunt et al.1991)

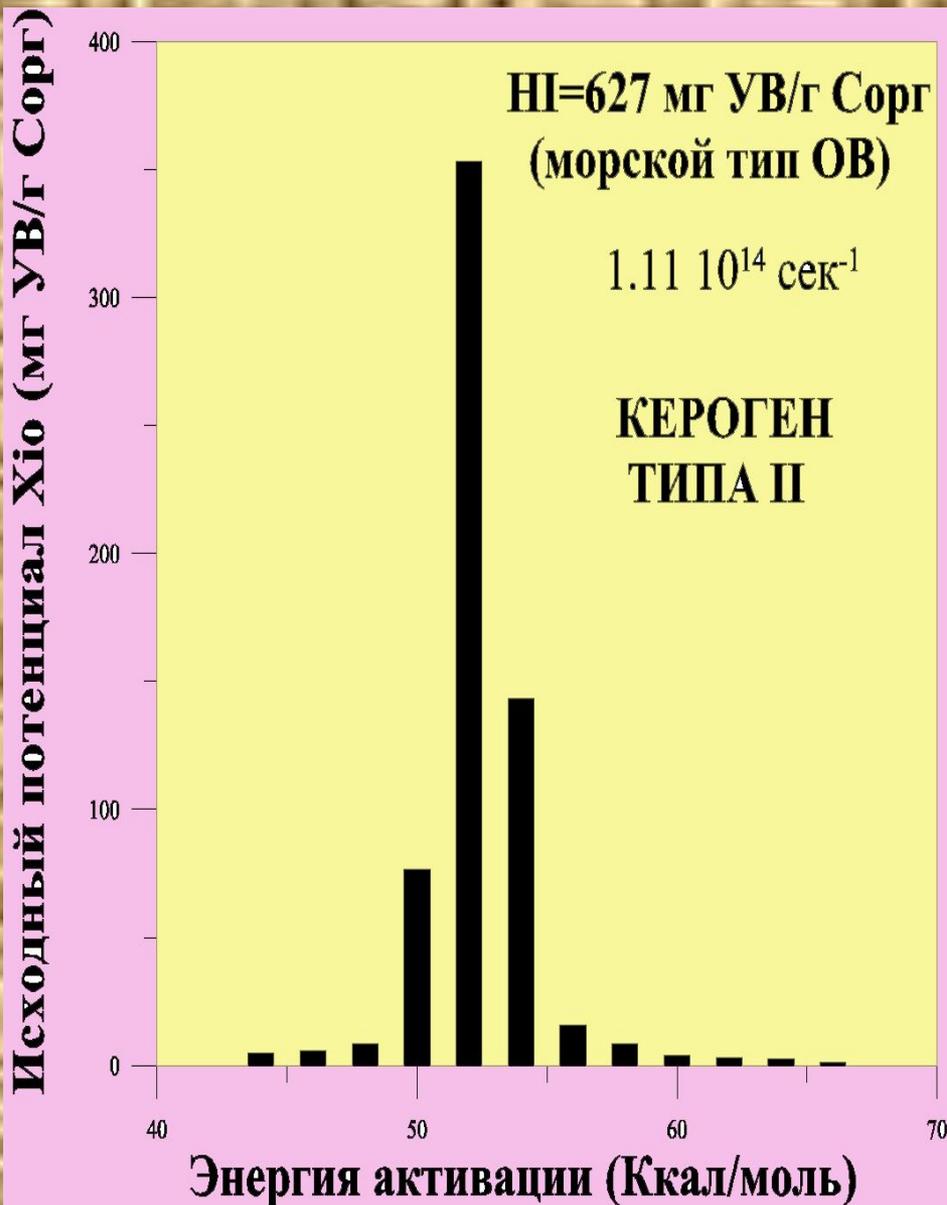
| Подтип ОВ | Скорость реакции созревания | Порода | Е (Кдж/моль) | А 1/млн.лет | Содержание S % |
|-----------|-----------------------------|------------------|-------------------|---|----------------|
| IIA | быстрая | Monterey shale | 143.4 (34.244) | 7.017 $\cdot 10^{20}$ ($2.23 \cdot 10^7$) | 11.0 |
| IIB | ср. – быстр. | Phosphoria shale | 178.7 (42.67) | 4.223 $\cdot 10^{23}$ ($1.3 \cdot 10^{10}$) | 9.0 |
| IIC | средняя | Alum shale | 201.3 (48.07) | 1.544 $\cdot 10^{25}$ ($4.3 \cdot 10^{11}$) | 7.4 |
| IID | медленная | Woodford shale | 218.3 (52.13) | 5.656 $\cdot 10^{26}$ ($1.8 \cdot 10^{13}$) | 5.4 |

Табл. Результаты экспериментов в установках изотермического замкнутого пиролиза с образцами, содержащими 4 стандартных подтипа ОВ типа II, различающихся содержанием серы (Hunt et al.1991). В скобках – Е в ккал/моль и А в 1/сек

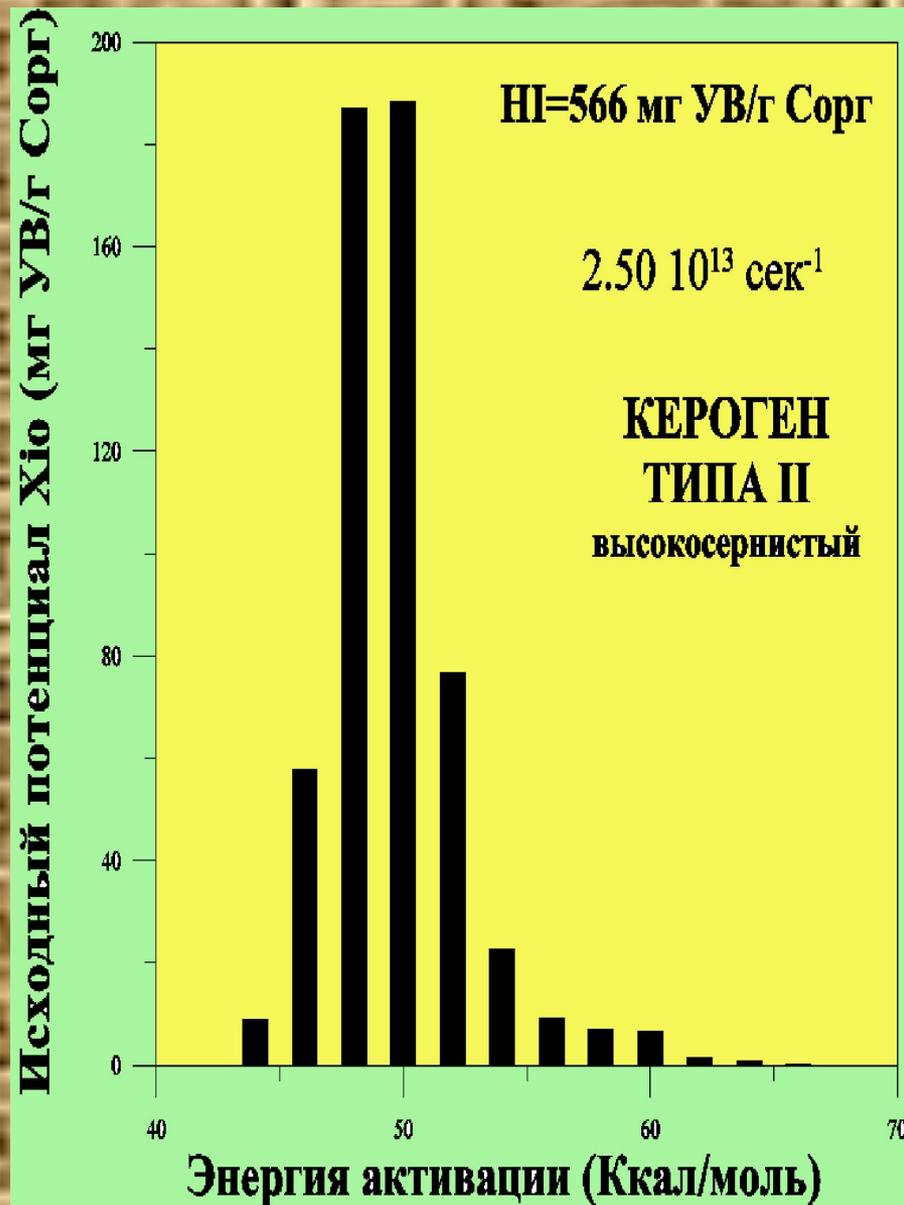


Реализация потенциала генерации УВ керогеном II- с различным содержанием серы (параметры кинетических спектров приведены в Табл.). T(t) и %Ro(t) в истории погружения свиты показаны слева.

Кероген типа II (стандартный)



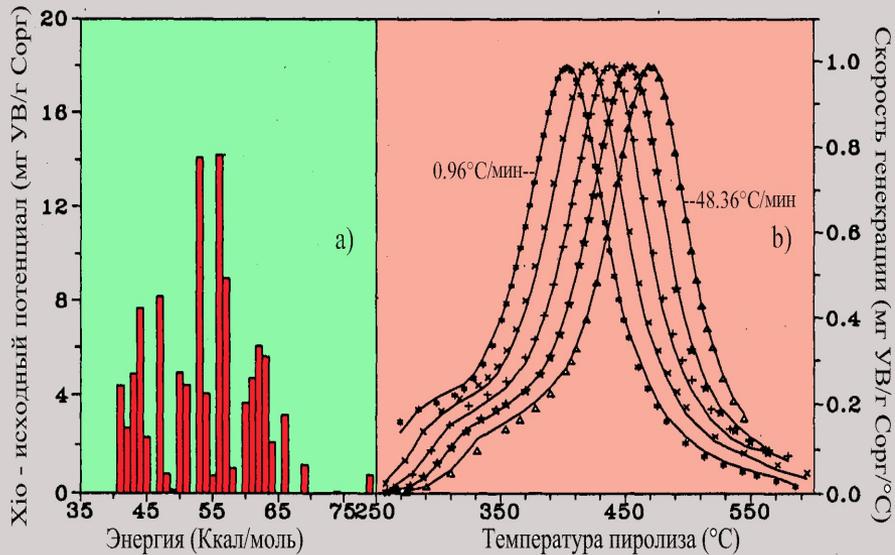
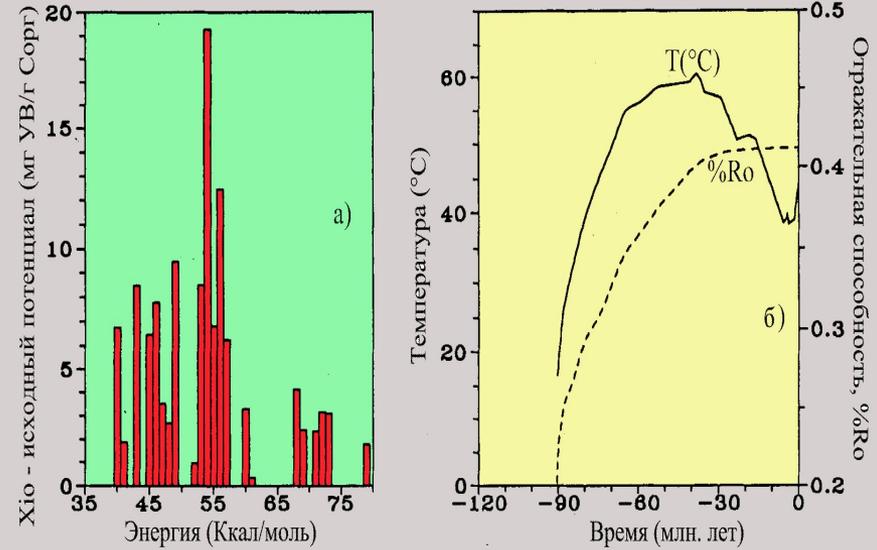
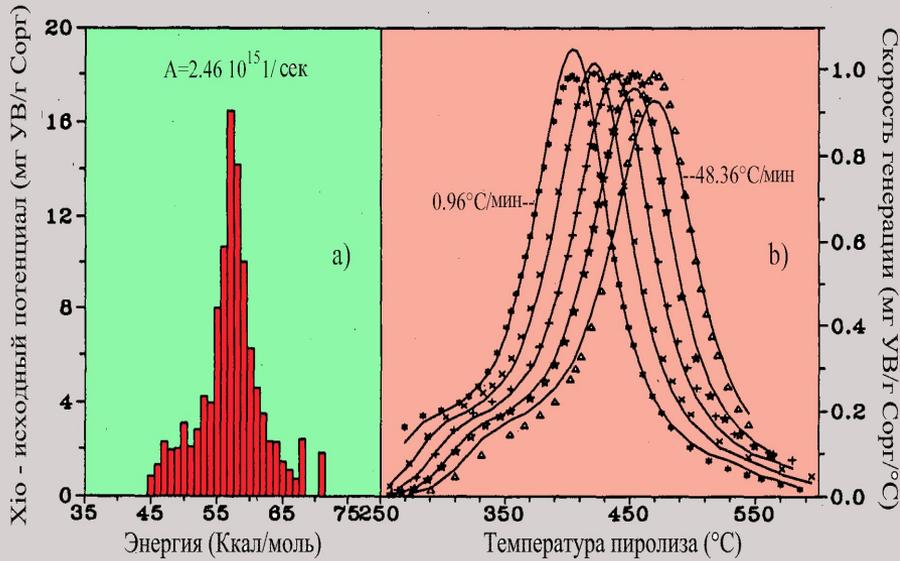
Кероген типа II (высокосернистый)



Кероген типа II (высокосернистый), HI=566 мг УВ/г Сорг

| E (Ккал/моль) | Ai (сек ⁻¹) | нефть | Газ | Кокс | |
|--------------------------------|----------------------------|--|------|------|-------|
| ПЕРВИЧНЫЙ КРЕКИНГ | | Исходный потенциал реакций (мг УВ / г Сорг) | | | |
| 44 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 7,9 | 0,8 | 0,0 | 8,7 |
| 46 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 53,8 | 3,9 | 0,0 | 57,7 |
| 48 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 175,9 | 11,2 | 0,0 | 187,1 |
| 50 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 179,3 | 9,0 | 0,0 | 188,3 |
| 52 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 62,7 | 13,9 | 0,0 | 76,6 |
| 54 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 10,3 | 12,3 | 0,0 | 22,6 |
| 56 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 0,0 | 9,1 | 0,0 | 9,1 |
| 58 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 0,0 | 7,0 | 0,0 | 7,0 |
| 60 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 0,0 | 6,6 | 0,0 | 6,6 |
| 62 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 0,0 | 1,3 | 0,0 | 1,3 |
| 64 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,8 |
| 66 | $2.50 \cdot 10^{13}$ | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,2 |
| ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ (C6+) | | Весовые коэффициенты реакций (%) | | | |
| 57 | $3.00 \cdot 10^{14}$ | | 50,0 | 50,0 | 100,0 |

Восстановление спектра кинетических реакций (1)



Параметры кинетических спектров материнских пород определяются математической процедурой восстановления спектров из результатов экспериментов по открытому и замкнутому пиролизу образцов материнской породы.

Восстановление спектра кинетических реакций (2)

Минимизируется функция ошибок χ^2

σ_i - ошибка i -ого измерения в эксперименте, N - число измерений S_2 , \mathbf{a} - вектор кинетических параметров, включающий M искомым исходных потенциалов реакций, X_i , и M искомым частотных факторов реакций, A_i при заранее выбранном наборе энергий активации E_i . Число $N \leq 80$.

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{S_{2i} - S_2(T_i, \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2$$

$$\sum_{m=1}^M \alpha_{km} \cdot \delta a_m = \beta_k$$

$$\alpha_{km} = 0.5 \cdot \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \cdot \partial a_m} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \left[\frac{\partial S_2(T_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \cdot \frac{\partial S_2(T_i, \mathbf{a})}{\partial a_m} \right]$$

$$\beta_k = 0.5 \cdot \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \{ [S_{2i} - S_2(T_i, \mathbf{a})] \cdot \frac{\partial S_2(T_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \}$$

Обратная задача статистики линеаризуется и отклонение δa_m (m -той компоненты вектора \mathbf{a} от ее предыдущего приближения) находится решением системы алгебраических уравнений. S_2 вычисляется в согласии с формулами на слайдах 2, 4 и 9 презентации 5 для интегральной, 3-ёх и 5-ти компонентной систем, соответственно. При решении системы использовалась комбинация нелинейного метода градиентного спуска (Levenberg-Marquardt method: Press et al. 1986) и линейного метода подбора параметров.

Особенности модуля Г АЛО: 1) $A_i \neq \text{const}$ (слайд 9) и 2) Учёт геологической истории созревания ОВ в пиролизируемом образце.

Восстановление спектра кинетических реакций (3 - учёт геологической истории образца)

Интеграл по времени в выражении для расчёта скоростей выхода УВ (8-4) делится на две части: $t_0 \leq t' \leq t_1$ - время погружения образца материнской породы в бассейне и $t_1 \leq t' \leq t$ - время программируемого нагревания образца в пиролизаторе.

$$\int_{t_0}^t Ki(t') \times dt' = \int_{t_0}^{t_1} Ki(t') \times dt' + \int_{t_1}^t Ki(t') \times dt'$$

Слайд-9 - образец покурской свиты, Уренгойская площадь. Из спектра 2 на слайде 9 ($N_i=110.5$ мг УВ/г Сорг) реакции $E_i=41, 42, 43$ и 45 Ккал/моль могли быть в значительной степени реализованы в течении геологической истории образца. Спектр 3 на слайде 9 - $N_i=121.8$ мг УВ/г Сорг.

