

УДК 541.11, 553.983, 553.985

А.В. Стенников¹, И.А. Бугаев², А.Г. Калмыков³, А.Ю. Бычков⁴, Е.В. Козлова⁵,
Г.А. Калмыков⁶

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТИ ИЗ ПОРОД ДОМАНИКОВОЙ СВИТЫ⁷

Представлены результаты экспериментов по получению синтетической нефти из пород доманиковой свиты при гидротермальных условиях. Потенциал извлечения нефтепродуктов нефтяных фракций пород при гидротермальном воздействии составляет до 60 мг/г (или 6,0 масс.%). При этом введение неорганических добавок, таких, как карбонат натрия или силикагель, не приводит к повышению коэффициента извлечения нефти. Однако количество извлекаемых нефтепродуктов напрямую зависит от минерального состава породы. Установлена зависимость между процентным количеством выделяемых углеводородов и минеральным составом пород. Глинистые минералы и кремнезем увеличивают выход синтетической нефти; карбонаты, наоборот, ингибируют процесс.

Ключевые слова: доманиковая свита, сланцевая нефть, синтетическая нефть, гидротермальное воздействие, крекинг керогена.

The experimental results on the synthetic oil production from Domanik Formation rocks under hydrothermal conditions are given. Oil fractions extracting potential of the rocks under hydrothermal was shown to be up to 60 mg/g or 6,0 wt.%. Inorganic additives (sodium carbonate or silica) incorporation does not influence on the oil recovery factor. Meanwhile the amount of recoverable oil products depends on the mineral composition of the rock. The dependence between the percentage of hydrocarbons emission and mineral composition of the rocks was determined. Clay minerals and silica increase the yield of synthetic oil, carbonates, conversely, inhibit the process.

Key words: Domanik Formation, shale oil, synthetic oil, hydrothermal experiments, kerogen cracking.

Введение. Успехи в добыче сланцевого газа и нефти в США привели к росту общественного и научного интереса к толщам с высоким содержанием органического вещества (ОВ), которые являются источникам углеводородного сырья и считаются нефтематеринскими толщами. Разработка экономически выгодной добычи нефти из таких толщ — одно из первоочередных и перспективных направлений работы многих нефтяных компаний.

Отложения доманиковой свиты давно привлекают внимание геологов-нефтяников как потенциальный источник нефти. Доманиковая свита широко распространена в Тимано-Печорском и Волго-Уральском бассейнах. В отличие от зауральского аналога — битуминозных отложений баженовской свиты Западной Сибири, которые давно разрабатываются на Салымском и других

месторождениях, глинисто-кремнистые известняки и доломиты доманиковой свиты пока не разрабатываются в промышленном масштабе.

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных доманиковым отложениям, в частности выявлению поисковых критериев, оценке запасов и ресурсов, а также изучению нефтегенерационного потенциала [Ступакова и др., 2016; Кирюхина и др., 2013; Фадеева и др., 2015; Ступакова и др., 2015; Гайдеек и др., 2008; Окнова и др., 2013], остается множество вопросов относительно строения этих толщ, распространения в них резервуаров и возможностей промышленной добычи нефти.

Одно из перспективных направлений, получивших активное развитие в последнее время, — разработка новых технологий, посвященных получению нефти путем деструкции (или так на-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирант; *e-mail:* bokuwameru@gmail.com

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирант; *e-mail:* iliabougayev@gmail.com

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail:* a.g.kalmykov@gmail.com

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор; *e-mail:* andrewbychkov@rambler.ru

⁵ Сколковский институт науки и технологии, центр добычи углеводородов, ст. науч. с.; *e-mail:* miliyakozlova@mail.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, вед. науч. с.; *e-mail:* gera64@mail.ru

⁷ Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-00010).

зываемого искусственного дозревания) керогена. В современной литературе существует много работ на тему преобразования керогена под воздействием различных физико-химических факторов, причем преимущественно изучается преобразование ОВ пород при пиролизе [Burnham et al., 1984; Pan et al., 2010; Zhang et al., 2014; Liang et al., 2015]. В ранних работах, как правило, ставилась цель выявления закономерностей преобразования керогена в природных условиях для понимания механизмов образования месторождений нефти и газа [Ishiwatary et al., 1979; Burnham et al., 1984; Behar et al., 1992].

В последние годы направление работ изменилось. Их целью стало не столько изучение процессов, происходящих в недрах, сколько определение потенциала нефте- и газоносности пород для промышленного извлечения углеводородов и увеличения дебита из нетрадиционных резервуаров [Behar et al., 2010; Pan et al., 2010; Rushdi et al., 2011; Zhang et al., 2014; Liang et al., 2015]. Однако эти работы находятся на начальном этапе и не предлагают технологии разработки сланцевой нефти и газа.

Отметим, что в РФ содержится наибольшее количество запасов сланцевой нефти. Из-за большой территории распространения отложений, обогащенных ОВ, ученые начали исследование процессов реализации их генерационного потенциала. Так, работами по тепловому воздействию на породы баженовской свиты (Западная Сибирь, РФ) установлено, что при нагреве образца до 250–300 °С из керогена начинают выделяться жидкие и газообразные углеводороды [Бычков и др., 2015]. При низких значениях температуры увеличивается количество жидких фракций, а при температуре выше 400 °С возрастает доля газообразных углеводородов, особенно метана [Бычков и др., 2015]. Доля углерода органического происхождения, переходящего в нефтяные фракции, в указанной работе достигала 10%. Важно отметить, что органическое вещество относилось к II типу.

При этом в работах, посвященных реализации генерационного потенциала сланцевых формаций США, указано, что разные по составу образцы могут производить разный объем синтезированных углеводородов. Наибольший выход углеводородов получен для образцов из формации Грин Ривер (Green River Formation, Uinta Basin, США). В частности, в работе [Behar et al., 2010] достигнут выход углеводородов, составивший 620 мг/г, из которых 420 мг/г — нефтепродукты, а 200 мг/г — битум. Такое количество соответствует промышленным объектам, на которых в настоящее время проводится добыча сланцевой нефти. На основе этих результатов можно сделать вывод, что состав пород влияет на протекание процесса получения синтетической нефти.

Доманиковская свита, как было сказано выше, — один из крупнейших нетрадиционных резервуаров углеводородов (УВ) в РФ, состав свиты представлен карбонатами и кремнеземом. Ее состав отличается от исследованных ранее пород баженовской свиты. Поэтому представляет интерес изучение возможностей получения синтетической нефти из этих отложений при условиях, аналогичных приведенным в работе [Бычков и др., 2015], а также оценка влияния состава пород на условия протекания процесса и количество получаемых жидких УВ.

Цель нашей работы — изучение возможности реализации генерационного потенциала керогена пород доманиковской свиты и установление закономерностей влияния состава пород на выход синтезированных углеводородов.

Результаты исследований и их обсуждение. Для достижения поставленной цели были выполнены эксперименты по разработанным ранее в лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова методикам изучения минеральных равновесий в гидротермальных условиях. Эксперименты проводились в автоклавах из жаропрочной стали объемом до 50 мл, запираемых медной прокладкой. Такие автоклавы позволяют выдерживать температуру до 600 °С и давление до 1000 атм на протяжении длительного времени.

Эксперимент проводился следующим образом. В автоклав загружалась навеска измельченного (<2 мм) образца породы доманиковской свиты массой от 2,5 до 10 г или цельные цилиндрические образцы средней массой 2,5 г. В автоклав добавляли воду в таком количестве, чтобы давление при используемой температуре было равно необходимому давлению для протекания процесса. Давление в автоклаве варьировали от 85 до 300 атм. После запираания автоклавы помещали в предварительно нагретую до 300 °С трубчатую печь. Температуру задавали с помощью ПИД-регулятора «ОВЕН ТРМ-10» с термопарой хромель–алюмель, точность ±3 °С. Длительность выдержки автоклава при температуре 300 °С составляла 7 суток. Значения температуры, давления и времени выдержки совпадают со значениями, при которых была получена синтетическая нефть из баженовской свиты [Бычков и др., 2015].

После окончания экспериментов автоклавы охлаждали до комнатной температуры. Извлечение проводилось экстракцией 5 мл н-гексана, затем водную и органическую фазы разделяли в делительной воронке. Растворитель удаляли методом испарения при комнатной температуре, количество нефтяных фракций определяли весовым методом.

Для проверки влияния некоторых соединений на процесс деструкции керогена в ряде экспериментов в автоклавы вместо воды помещали водный

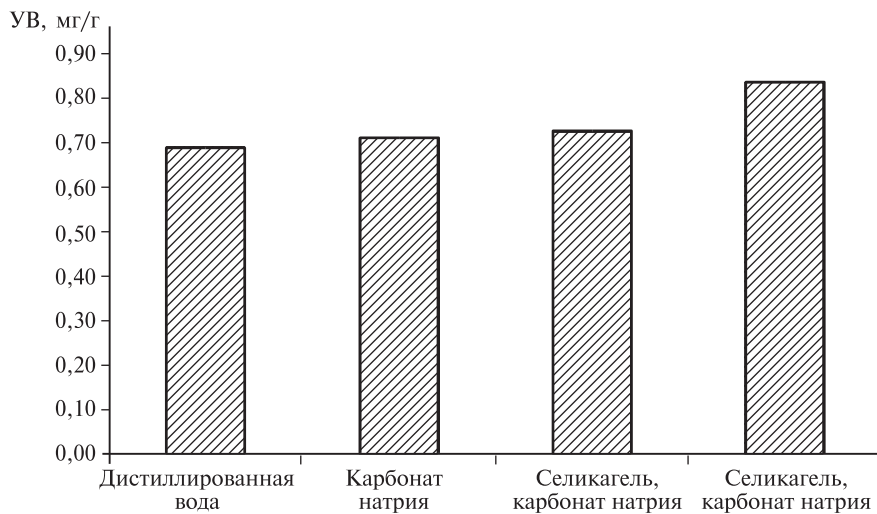


Рис. 1. Выделение нефтяных фракций углеводородов из образца № 46 из доманиковой свиты при воздействии различных реагентов

раствор карбоната натрия (0,05 М), а также проводили эксперименты с добавлением к порошкам породы силикагеля. Эксперименты проводили с образцами пород доманиковой свиты из скважины Пешковская, навеска измельченной породы или породы с добавкой составляла 10 г, объем воды или раствора — 25 мл.

Результаты экспериментов показаны на рис. 1. Выход УВ нефтяных фракций оказался примерно одинаковым во всех случаях, средний выход обычно составлял 0,7 мг/г породы. Полученные результаты позволяют предполагать, что силикагель и раствор карбоната натрия практически не влияют на интенсивность выделения нефтепродуктов. Отметим, что традиционно при экспериментах с образцами принято исследовать измельченную породу, что позволяет добиться равномерного распределения компонентов по пробам и одинакового состава исследуемых образцов. Однако существует предположение, что при истирании могут нарушаться связи между ОВ и минеральной матрицей, формировавшиеся в течение длительного времени

на глубине. Для проверки этого предположения выполнена серия экспериментов с выбуренными в виде цилиндра и измельченными образцами пород доманиковой свиты из скважин Азнакаевская, Березовская и Тлянчи-Тамакская, образцы имели одинаковую массу (2,5 г). Объем добавляемой дистиллированной воды составлял 5 мл.

Результаты исследований влияния измельчения на процесс синтеза нефти приведены на рис. 2. Установлено, что в случае доманиковых пород измельчение приводит к увеличению количества синтезированных жидких УВ. Количество синтезированных нефтепродуктов в цилиндрах варьировало от 0 до 20 мг/г породы, в то время как для измельченных образцов эти значения могут достигать 60 мг/г. При этом для измельченных образцов количество синтетической нефти всегда выше, а для большинства образцов это значение находится в интервале 15–30 мг/г породы. Отметим, что разница между выделившимся из цилиндров и порошков количеством нефти не постоянная, значения могут отличаться как на несколько миллиграммов, так и достигать 50 мг/г породы. Из полученных результатов видно, что неравномерное распределение компонентов в объеме цельного образца существенно влияет на выход продуктов. Следовательно, можно предположить, что в породах доманиковой свиты присутствуют неорганические компоненты, которые по-разному влияют на протекание процесса крекинга

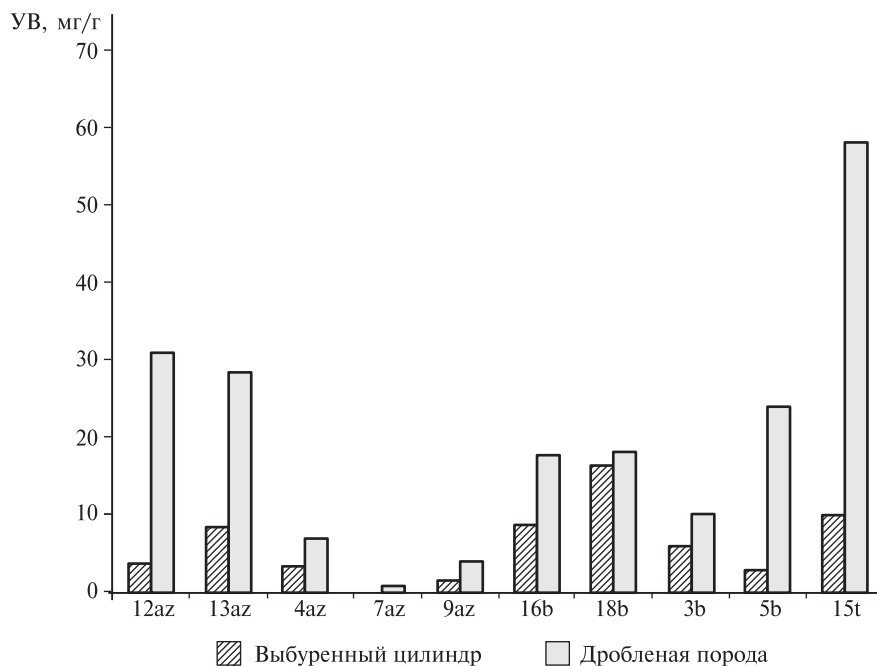


Рис. 2. Выделение нефтяных фракций углеводородов из выбуренных и измельченных образцов доманиковой свиты из скважин Азнакаевская (az), Березовская (b) и Тлянчи-Тамакская (t)

Таблица 1

Минералогическая характеристика пород доманиковой свиты из скважин Азнакаевская, Березовская и Тлянчи-Тамакская

Номер образца	Скважина	Смектит	Гидро-слюда	Кварц	Калиевый полевой шпат	Плаги-оклаз	Роговая обманка	Кальцит	Доломит	Пирит	Сумма
12az	Азнакаевская-23294	2	4	47	6	0	0	38	2	0	100
13az		0	0	74	0	0	0	26	0	0	100
4az		0	0	61	0	0	0	39	0	0	100
7az		0	0	5	0	0	0	72	23	0	100
9az		1	0	31	7	0	0	57	3	1	100
16b	Березовская-32941	2	10	23	9	0	0	50	3	3	100
18b		0	0	77	0	0	0	23	0	0	100
3b		0	0	41	0	0	0	49	10	0	100
5b		0	0	39	0	0	0	59	2	0	100
15	Тлянчи-Тамакская-300	6	14	23	14	12	13	8	4	3	100
28		7	3	30	0	17	0	43	0	0	100
35		0	0	97	0	0	0	3	0	0	100

Таблица 2

Результаты исследования методом пиролиза пород доманиковой свиты из скважин Азнакаевская, Березовская и Тлянчи-Тамакская, общее содержание $C_{орг}$

керогена, либо активизируя его, либо, наоборот, ингибируя.

Для исследования влияния различных компонентов на протекание процесса был проведен рентгенофазовый анализ образцов пород. Минералогический состав образцов приведен в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что в образцах существенно варьирует количество кварца — от 5 до 97 масс.%. Также отмечен большой разброс содержания кальцита, которое изменяется от 3 до 72 масс.%. В то же время в некоторых образцах породы присутствуют глинистые соединения, которые в процессе нагрева могут выделять молекулы воды, менять состав и становиться катализаторами процесса. Поэтому на следующем этапе стояла задача оценить влияние каждого компонента на количество выделяемой нефти.

Для корректной оценки количества выделяемой нефти необходимо помимо состава пород учитывать количество в них ОБ и, соответственно, генерационный потенциал пород. При этом зависимость между общим содержанием $C_{орг}$ и генерационным потенциалом линейная, поэтому, зная стадию зрелости и тип органического вещества, удобнее приводить результаты, отнесенные к содержанию общего органического углерода (ТОС), который технически проще определять. В табл. 2 приведены результаты пиролитических исследований образцов методом RockEval-6. Как видно из данных этой таблицы, значения ТОС существенно отличаются, т.е. ТОС также может влиять на протекание процесса, так как в связи с разным количеством ОБ может изменяться площадь его контакта с катализирующими или ингибирующими добавками. Определенный в результате исследований состав образцов пород доманиковой свиты представлен в табл. 3.

На основе проведенных ранее экспериментов были построены графики, показывающие зависимость между отношением количества выделенных

Номер образца	Скважина	Пиролиз			
		S1	S2	$T_{max}, ^\circ C$	ТОС, %
		мг УВ/г			
12az	Азнакаевская-23294	3,01	26,47	437	6,02
13az		3,62	21,15	437	5,39
4az		1,34	11,07	436	2,79
7az		13,77	48,04	429	13,39
9az		5,05	35,56	439	7,77
16b	Березовская-32941	6,86	81,38	428	14,47
18b		6,44	123,4	432	20,98
3b		5,13	69,51	431	12,49
5b		6,07	45,89	430	8,56
15	Тлянчи-Тамакская-300	2,07	54,83	418	10,17
28		0,11	97,75	417	16,25
35		1,82	15,13	417	3

Примечания. S1 — свободные УВ, до 300 °С, мг УВ/г породы; S2 — УВ продукты пиролиза керогена и смолисто-асфальтеновых веществ, 300–650 °С, мг УВ/г породы.

Таблица 3

Состав пород доманиковой свиты из скважин Азнакаевская (az), Березовская (b) и Тлянчи-Тамакская

Номер образца	ТОС, %	УВ, % от породы	УВ/ТОС, %	Глинистые минералы, %	Кремнезем, %	Карбонаты, %
12az	6,02	0,373	6,20	12	47	40
13az	5,39	0,875	16,24	0	74	26
4az	2,79	0,370	13,27	0	61	39
7az	13,39	0,038	0,29	0	5	95
9az	7,77	0,151	1,94	8	31	60
16b	14,47	1,023	7,07	21	23	53
18b	20,98	1,658	7,90	0	77	23
3b	12,49	0,613	4,91	0	41	59
5b	8,56	0,288	3,37	0	39	61
15	10,17	0,977	9,61	48	23	12
35	3	1,819	60,64	0	97	3

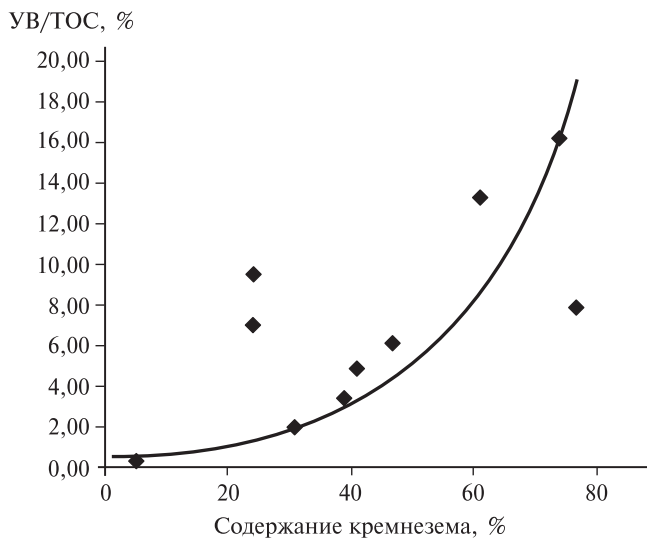


Рис. 3. Зависимость выделения нефтяных фракций углеводородов из образцов пород доманиковой свиты от содержания кремнезема

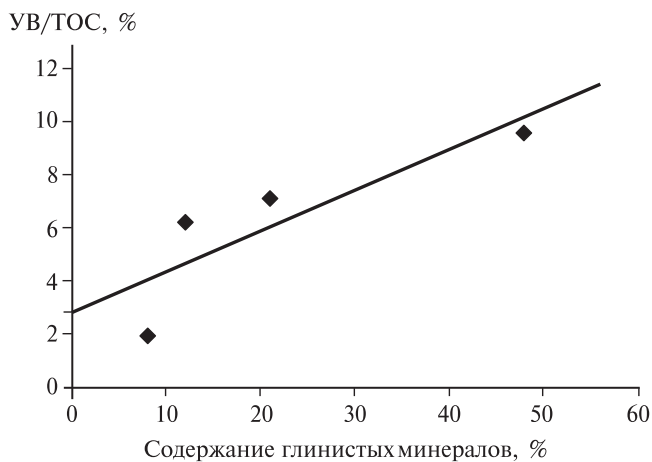


Рис. 4. Зависимость выделения нефтяных фракций углеводородов из образцов пород доманиковой свиты от содержания глинистых минералов

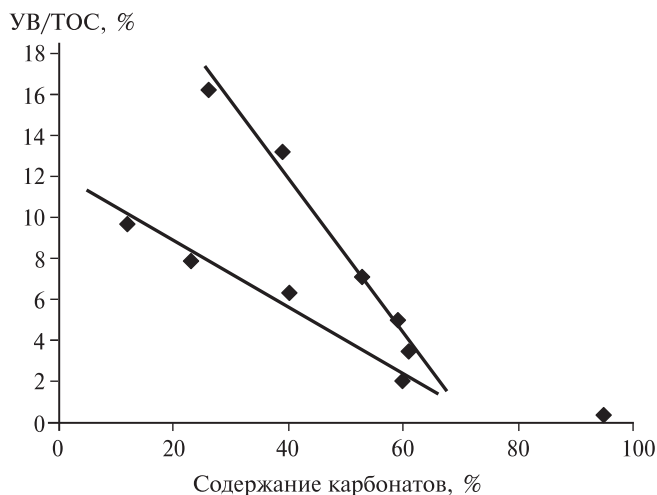


Рис. 5. Зависимость выделения нефтяных фракций углеводородов из образцов пород доманиковой свиты от содержания карбонатов

УВ к количеству общего органического углерода (УВ/ТОС, %) и процентным содержанием некоторых минеральных фаз в породе (рис. 3–5). При анализе к глинистым минералам были отнесены слюды, калиевый полевой шпат и плагиоклаз, а к карбонатам — кальцит и доломит. Установлено, что увеличение количества кремнезема в измельченном образце увеличивает количество выделяемых УВ нефтяных фракций (рис. 3). При этом зависимость наблюдается степенная, т.е. чем больше кремнезема в породе, тем продуктивнее идет крекинг керогена. Отметим 2 точки при концентрации кремнезема ~20 масс.%, для них характерно существенное увеличение количества выделившихся продуктов. Однако этот рост объясняется наличием в них, в отличие от остальных образцов, 20–35 масс.% глинистых минералов. Из полученных результатов можно сделать вывод, что глинистый компонент так же, как и кремнистый, положительно влияет на протекание процесса формирования синтетической нефти из керогена.

В случае глинистых минералов (рис. 4) наблюдалась линейная зависимость между выходом УВ нефтяных фракций и содержанием глинистых компонентов. Однако в рассматриваемом случае в образцах присутствовали карбонаты и кремнезем, также влияющие на процесс, поэтому более детальное исследование преобразования глин и их роли в процессе крекинга керогена может привести к получению зависимости, отличающейся от линейной. Однако полученные результаты позволяют утверждать, что глинистые минералы стимулируют получение большего количества синтетической нефти.

Для карбонатов полученная зависимость имеет обратную форму. На рис. 5 видно, что количество выделяемых УВ нефтяных фракций существенно снижается с увеличением количества карбонатов. При этом на графике видны две линейные зависимости: для образцов с высоким и с низким содержанием ОБ. Возможно, увеличение количества ОБ приводит к снижению количества контактов с карбонатами, что приводит к меньшему ингибированию протекания процесса.

Выводы. 1. Из пород доманиковой свиты, как и из пород баженовской свиты, можно получать синтетическую нефть в результате гидротермального воздействия. Потенциал получения нефтепродуктов нефтяных фракций в этом случае при воздействии в течение 7 суток при температуре 300 °С может достигать 60 мг/г (или 6 масс.%), что позволяет оценить образцы доманиковой свиты в качестве перспективного объекта для повышения дебита нефти с помощью воздействия третичными методами.

2. Экспериментальные исследования показали, что минеральная матрица принимает активное участие в процессе крекинга керогена, проходящем в гидротермальных условиях. Повышение

контактов с активаторами процесса при дроблении образцов приводит к повышению выделяемой синтетической нефти. При этом количество получаемых углеводородов в первую очередь зависит непосредственно от минерального состава исходной породы, контакта ОВ с активаторами и ингибиторами процесса.

3. Кремнезем (в первую очередь кварц) и глинистые минералы положительно влияют на синтез

нефти из керогена — повышение их концентрации в породе приводит к увеличению выхода УВ нефтяных фракций. Карбонаты в свою очередь, наоборот, негативно влияют на этот процесс, снижая выход вещества. Таким образом, зная состав пород, можно выбирать пропластки доманиковой свиты, на которые гидротермальное воздействие будет оказывать наибольший стимулирующий эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А. и др. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальных условиях // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 4. С. 34–39.

Гайдеек В.И., Никонов Н.И., Петренко Е.Л. Перспективы нефтегазоносности доманикитов Тимано-Печорской провинции // Литологические и геохимические основы прогноза нефтегазоносности. СПб.: ВНИГРИ, 2008. С. 174–182.

Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В. и др. Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87.

Окнова Н.С., Коханова А.Н. Особенности доманиковых отложений Тимано-Печорской провинции // II Всерос. литол. совещ. СПб., 2013. С. 338–341.

Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Коробова Н.И. и др. Резервуары нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Науч.-техн. вестн. ОАО НК «РОСНЕФТЬ». 2016. № 2. С. 46–52.

Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А. и др. Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Георесурсы. 2015. № 2. С. 77–86.

Фадеева Н.П., Козлова Е.В., Полудеткина Е.Н. и др. Генерационный потенциал пород доманиковой формации Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 6. С. 44–52.

Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J.L., Vandenberg M. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking. // Org. Geochem. 1992. Vol. 19, N 1–3. P. 173–189.

Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling // Org. Geochem. 2010. Vol. 41. P. 1235–1247.

Burnham A.K., Happe J.A. On the mechanism of kerogen pyrolysis // Fuel. 1984. Vol. 63. P. 1353–1356.

Ishiwatary R., Fukushima K. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43. P. 1343–1349.

Liang M., Wang Z., Zheng J. et al. Hydrous pyrolysis of different kerogen types of source rock at high temperature-bulk results and biomarkers // J. Petrol. Scie. and Engineering. 2015. Vol. 125. P. 209–217.

Pan C., Geng A., Zhong N., Liu J. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Steranes and triterpenoids // Fuel. 2010. Vol. 89. P. 336–345.

Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Hydrothermal alteration of sedimentary organic matter in the presence and absence of hydrogen to tar then oil // Fuel. 2011. Vol. 90. P. 1703–1716.

Zhang Z., Volkman J.K., Greenwood P.F. et al. Flash pyrolysis of kerogens from algal rich oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China // Org. Geochem. 2014. Vol. 76. P. 167–172.

Поступила в редакцию
16.11.2016