

УДК 552.16:553.98(571)

АКВАПИРОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО РИФЕЙСКОГО АРГИЛЛИТА (ЮРУБЧЕНО-ТАХОМСКАЯ ЗОНА НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ)

© 2004 г. А. И. Ларичев, В. Н. Меленевский, Г. Ю. Шведенков, В. И. Сухоручко

Представлено академиком В.С. Сурковым 01.04.2004 г.

Поступило 15.04.2004 г.

Возможности изучения химизма образования нефти и сопутствующих этому процессу реакций значительно расширились с момента [1, 2] использования техники гидротермального пиролиза для моделирования катагенеза органического вещества (ОВ) нефтематеринских пород. При этом считается, что состав генерируемого пиролизата (в отличие от опытов, проводимых в сухих условиях) близок к природной нефти.

Моделирование катагенетических реакций подразумевает, что длительные медленно протекающие геологические процессы заменяются кратковременными лабораторными экспериментами при повышенных температурах. Такие контролируемые эксперименты помогают лучшему пониманию различных аспектов сложного комплекса геохимических процессов, объединяемых термином “созревание” ОВ.

Известны работы по аквапиролизу высокообогащенных ОВ пород баженовской свиты Западной Сибири [3, 4]. Работы подобного плана для нефтематеринских пород Восточной Сибири отсутствуют. С целью восполнения этого пробела проведен аквапиролиз рифейского аргиллита.

В качестве образца для исследования был выбран аргиллит, отобранный из пород ирэмэкэнской свиты верхнего рифея, скв. Юрубченская 104, 2182–2186 м; мощность аргиллитов ~10 м. Содержание органического углерода в образце 12.6 мас. % и хлороформенного экстракта 0.56 мас. %, атомное отношение (Н/С) керогена равно 1.27, концентрация серы составляет 1.5%, величина водородного индекса равна 463 мг углеводородов (УВ)/г $C_{орг}$, а температура $T_{max} = 445^{\circ}C$. Катагенетическая преобразованность исходного субстрата для изученных отложений ориентировочно соответствует длиннопламенной стадии углефикации. Изотермический аквапиролиз длительнос-

тью 3 сут проводили при температурах 330, 340, 350, 360 и 370°C. Детальное описание методики проведения гидротермального опыта и анализа продуктов реакции приведены в работах [3, 4].

Экспериментальные образцы изучали пиролитическим методом в варианте Rock-Eval (прибор SR Analyzer фирмы “Humble Instruments & Services, Inc.”). Суть метода сводится к регистрации пламенно-ионизационным датчиком суммы углеводородов в инертном газе, протекающем через нагревательное устройство, в котором помещена анализируемая проба. Проба нагревалась по температурной программе – на первой ступени при изотерме $T = 300^{\circ}C$ (6 мин), далее со скоростью 25°C/мин до 650°C с последующей 10-минутной выдержкой при этой температуре; поток газа поступал на пламенно-ионизационный датчик (ПИД). Первый пик УВ (S_1), выделяющийся до 300°C, соответствует свободным и адсорбированным УВ, второй пик (S_2) с началом выделения при $T > 350^{\circ}C$ отвечает УВ-продуктам крекинга ОВ (смолисто-асфальтеновая и керогеновая составляющие ОВ). Температура T_{max} отвечает максимальной скорости выделения УВ при крекинге керогена и коррелирует со степенью катагенетической превращенности ОВ.

На рис. 1 приведены пириграммы исходного и экспериментального образцов до и после экстракции. Из представленных данных наглядно видно, как с увеличением температуры гидротермального отжига прогрессивно увеличивается количество новообразований (пик S_1) и уменьшается величина остаточного генерационного потенциала (пик S_2). В температурной области выделения пика S_2 могут также выделяться УВ от разложения смолисто-асфальтеновой фракции пиробитумоида [5], что нашло подтверждение в значительном уменьшении количества УВ пика S_2 для дебитуминизированных образцов (рис. 1б).

Обычно наибольшее количество УВ в гидротермальных опытах генерируется при температурах 320–340°C [6]. В нашем случае это произошло на первой ступени отжига при 330°C – величина

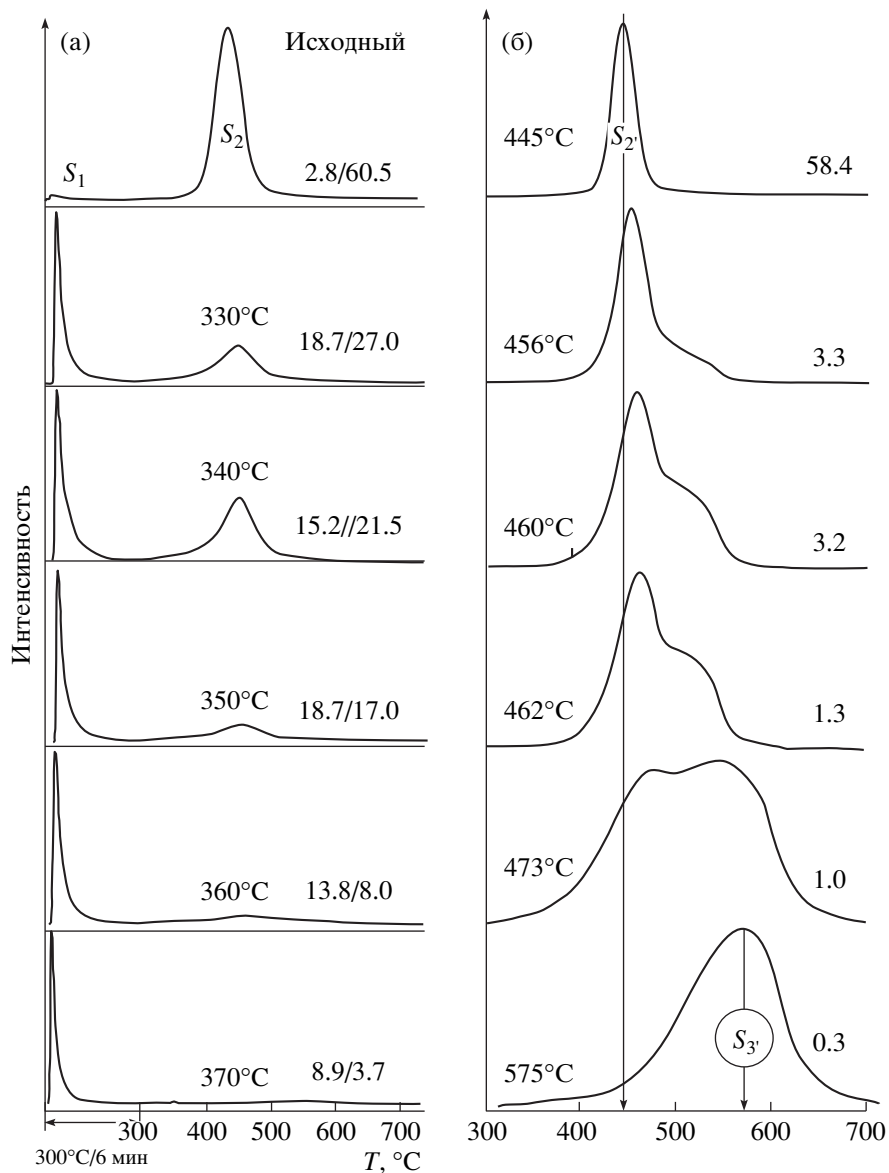


Рис. 1. Пирограммы исходного образца и экспериментальных образцов после гидротермального опыта: а – до экстракции, б – после экстракции. На рис. а: 330°C – температура опыта, слева от черты дроби – величина S_1 в мг УВ/г породы, справа – величина S_2 в мг УВ/г породы; на рис. б: слева приведены значения температуры T_{\max} , справа – величина S_2 в мг УВ/г породы; кривые нормированы при температуре максимальной скорости выделения УВ; остальные пояснения в тексте.

остаточного нефтегазогенерационного потенциала породы (ОП) уменьшилась с 58.4 до 3.3 мгУВ/г породы. В этом же интервале отмечено незначительное образование газов и, возможно, органических кислот [6]. Действительно, если обозначить начальную величину ОП для экстрагированного образца через S_{2_0} , тогда разность $\Delta = S_{2_0} - (S_2 + S_1)_i$ для i -й ступени отжига будет соответствовать части ОП, пошедшей на газообразование. Начиная с 350°C происходит интенсивный процесс разложения жидких продуктов крекинга ОВ.

Интересная особенность процесса гидропириролиза ОВ заключается в появлении второго высокотемпературного пика S_3 на начальных стадиях пириролиза. Он проявляется в виде высокотемпературного “крыла” основного пика S_2 (рис. 1б) и при 370°C становится основным. Его появление может быть связано процессу разложения жидких УВ продуктов до УВ газов и твердофазных продуктов – кокса и пиробитума, обладающих низким значением ОП и высоким уровнем катагенетической преобразованности ($T_{\max} = 575^\circ\text{C}$). Экспертная оценка этого состояния ОВ соответствует переходу

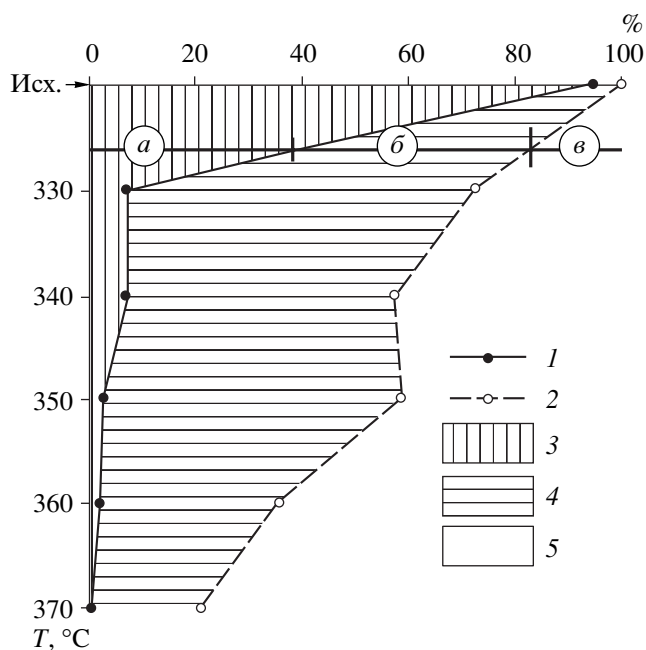


Рис. 2. Динамика баланса продуктов реакции преобразования керогена в процессе лабораторного прогрева. 1 – линия остаточного потенциала породы (ОП); 2 – линия продуктов реакции; 3 – поле ОП; 4 – поле продуктов реакции, 5 – поле продуктов разложения; а – доля остаточного потенциала керогена (в процентах к начальному ОП породы), б – доля продуктов реакции, в – доля продуктов разложения.

ду коксовая–отожненноспекающаяся стадия углефикации. Таким образом, нефтематеринская порода практически полностью исчерпывает свой ОП в гидротермальном пиролизе при 360°C.

На рис. 2 приведены результаты расчета материального баланса по данным пиролитического анализа продуктов реакции гидротермального опыта, записанной в обобщенном виде:

$$OB_{исх} \rightarrow \Pi_{ж,i} + \Pi_{г,i} + \Pi_{о,i},$$

где $OB_{исх}$ – исходное органическое вещество и ее продукты – жидкие ($\Pi_{ж,i}$) и газообразные ($\Pi_{г,i}$), $\Pi_{о,i}$ – остаточный УВ-потенциал ОБ на i -й стадии. Расчет проводился по формулам: $a = S_{2_i} \cdot 100/S_{2_0} \%$,

$$\bar{b} = (S_{1_i} + S_{2_i} - S_{2_0}) \cdot 100/S_{2_0} \%, \quad \bar{в} = (100 - (a + \bar{b}))\%.$$

Из данных, приведенных на рис. 2, можно сделать заключение, что на начальных стадиях процесса аквапиролиза происходит крекинг керогена с образованием жидких и газообразных УВ, причем образование жидких УВ заканчивается преимущественно при 330°C; далее, поскольку условия опытов соответствуют закрытой системе, начинается прогрессивное разложение жидкой фазы с образованием газообразных УВ и нерастворимого ОБ – пиробитума. Конечная температура в опытах соответствует приблизительно концу мезокатагенетического этапа преобразования ОБ.

Как видно из представленных результатов, рифейские осадочные породы, подобные использованным в опытах, в процессах природного созревания ОБ могут генерировать приблизительно 40 кг/т породы жидких УВ или 50 кг/т породы газообразных УВ (максимальная оценка).

Таким образом, результаты эксперимента являются еще одним доказательством того, что древнейшее ОБ по своим нефтегенерационным возможностям не уступает ОБ более молодых отложений, в том числе широко известной в литературе баженовской свите – главной нефтематеринской толще Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции и доказывают высокую нефтегенерационную способность рифейских нефтегазопроизводящих толщ в пределах Юрубчено-Тахомской зоны нефтегазоаккумуляции (Байкитская НГО, Сибирская платформа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewan M.D., Winters J.C., McDonald J.H. // Science. 1979. V. 203. P. 897–899.
2. Winters J.C., Williams J.A., Lewan M.D. In: Advances in Organic Geochemistry. N.Y.: Wiley, 1983. P. 524–533.
3. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Фомичев А.С., Шведенков Г.Ю. // Геология нефти и газа. 1986. № 12. С. 36–41.
4. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Шведенков Г.Ю. и др. // ДАН. 1998. Т. 363. № 5. С. 678–681.
5. Меленевский В.Н. Методические рекомендации по применению пиролитического метода в органической геохимии. Новосибирск, 1991. 42 с.
6. Barth T., Schmidt B.J., Nielsen S.B. // Bull. Can. Petroleum Geol. 1996. V. 44. P. 446–457.