

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СОСТАВА C_1 – C_5 ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ДОМАНИКОВЫЙ СЛАНЕЦ

© 2024 г. Д. А. Бушнев^{а, *}, Н. С. Бурдельная^а, А. А. Ильченко^а, Я. Д. Сенникова^а,
Д. В. Кузьмин^а

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 29.06.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Выполнено 12 автоклавных экспериментов с доманиковым сланцем Ухтинского района (р. Чуть) при температурах 250–375 °С и времени 24 часа (6 опытов), 72 часа (5 опытов) и 48 часов (1 опыт). Для каждого опыта исследован состав углеводородных газов C_1 – C_5 и получены количественные данные об их выходах. На основе этих данных установлены распределения генерационного потенциала индивидуальных газообразных углеводородов по энергиям активации в условиях гидротермального эксперимента. Характер распределений энергий активации образования индивидуальных алканов C_2 – C_5 практически одинаков, их основной узкий максимум соответствует E_a 55 ккал/моль при константе Аррениуса равной 1×10^{14} с⁻¹. Распределение энергий активации образования метана отличается отнесением значительной части генерационного потенциала в область значений энергии активации 60–70 ккал/моль и неопределенностью характера распределения в этой области.

Ключевые слова: многокомпонентные кинетические спектры, углеводородные газы, доманиковый сланец, кероген, гидротермальный эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524120044, EDN: IDMRX

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические исследования органического вещества являются важнейшим этапом изучения нефтегазоносности территорий при выполнении бассейнового моделирования (Espitalié et al., 1993), в том числе и на малоизученных территориях (Галушкин, Котик, 2023). Для получения данных о распределении углеводородного потенциала по шкале энергий активации могут применяться различные методы (Burnham, 2017). Так, однокомпонентные кинетические спектры (для всей суммы углеводородов) получают по данным пиролиза пород при различных скоростях нагрева (Кашапов и др., 2019; Бурштейн и др., 2024). Изучение кинетики образования индивидуальных углеводородов или их избранных сумм (C_{1-5} , C_{6+} , например) выполняется с использованием методов пиролитической

газовой хроматографии (Астахов, 2016; Leushina et al., 2021). Известны работы с исследованием кинетики газообразования по результатам серии изотермических гидротермальных экспериментов (Seewald et al., 1998).

Автоклавный эксперимент более удачно имитирует условия природной среды по сравнению с сухим пиролизом в приборе типа Rock-Eval. В пользу гидротермального опыта говорят присутствие воды, неизбежное в естественном катагенезе и большая продолжительность эксперимента при более низкой температуре. Целью работы является изучение газообразования доманиковым сланцем в автоклаве в присутствии воды и получения данных о распределении генерационного потенциала индивидуальных углеводородов состава C_1 – C_5 по энергиям активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный эксперимент был проведен в автоклаве объемом 740 мл. В автоклав загружалась экстрагированная порода кусочками (примерно $2 \times 1 \times 0.5$ см) и доливалась дистиллированная вода. Данные о температурах эксперимента и временах опыта представлены в таблице. Внутренняя температура автоклава регулировалась электронным терморегулятором и контролировалась образцовым термометром.

После охлаждения автоклава до комнатной температуры давление внутри определялось при помощи соответствующего манометра, после чего анализ газа выполнялся методом газовой хроматографии относительно ГСО-ПГС 1 класса. Расчет выхода углеводородных газов проводился с учетом данных об остаточном давлении в автоклаве и объеме автоклава не занятого жидкостью.

Анализ газообразных углеводородов методом газовой хроматографии выполнялся на хроматографе Кристалл-2000М с насадочной колонкой размерами 3 м $\times$ 3 мм. Сорбент — Рогарак-R. Температура термостата колонок программировалась от 40 °С (выдержка 2 мин) до 145 °С со скоростью 15 °С/мин, затем до 175 со скоростью 10 °С/мин (выдержка 3 мин). Ввод пробы из автоклава и ГСО-ПГС осуществлялся при помощи 6-ходового крана-дозатора с петлей фиксированного объема.

Пиролитические исследования по методу Rock-Eval выполнены в ТПУ, г. Томск с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo и МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва с использованием прибора HAWK.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве породы, представляющей доманиковые отложения и содержащей незрелое органическое вещество, нами использован битуминозный глинисто-кремнисто-карбонатный сланец из естественного обнажения по р. Чуть, неоднократно становившийся объектом наших исследований (Бушнев и др., 2023а).

Постановка гидротермального эксперимента с нефтегазоматеринскими породами преследует цель имитации природного катагенеза, процесса сопровождающегося образованием нефтяных и газообразных углеводородов, гетеросоединений. Поэтому, первым этапом таких работ является оценка уровня термической зрелости, достигнутой при моделировании природного процесса. Отметим, что в случае доманикового сланца использование замеров отражательной способности витрина ограничено ввиду его отсутствия в породе. Однако для оценки зрелости можно использовать как расчетные, так и экспериментальные величины (табл. 1).

Таблица 1. Показатели термической зрелости органического вещества доманикового сланца, достигнутые в гидротермальном эксперименте

Температура*, °С	Время, ч	EASY%Ro	EASY%RoDL	$T_{\max}$, °С
До прогрева (исходная порода)	0	—	—	413
250	24	0.43	0.39	412
250	72	0.48	0.43	408
275	24	0.52	0.46	418
275	72	0.59	0.50	415
300	24	0.64	0.54	424
300	72	0.71	0.59	424
325	24	0.76	0.63	431
325	72	0.85	0.72	433
350	24	0.92	0.81	441
350	48	1.02	0.92	448
350	72	1.08	1.00	450
375	24	1.18	1.16	482

* Температура гидротермального воздействия на породу.

Значения EASY%Ro и EASY%RoDL рассчитаны исходя из температуры и продолжительности опыта (Sweeney, Burnham, 1990; Burnham, 2017b), значения $T_{\max}$ по пиролизу Rock-Eval определены экспериментально. Расчетные величины EASY%Ro и EASY%RoDL весьма близки при максимальной температуре опыта (табл.), а в промежуточных значениях EASY%RoDL дает более низкую оценку. Набор значений полученных показателей (табл.) говорит, что в ходе опытов доманиковый сланец достиг начала градации катагенеза МК₄ по шкале Н. Б. Вассоевича, а главная фаза нефтеобразования завершена. Рис. 1 иллюстрирует сходимость результатов экспериментального моделирования термического созревания доманикового сланца в автоклаве и природного катагенеза доманикового органического вещества.

Кинетические исследования процесса образования углеводородов производились с учетом следующих уравнений кинетики для реакций первого порядка (1, 2):

Скорость реакции в момент времени:

$$-dC / dt = k \cdot C. \quad (1)$$

При условии, что начальная концентрация реагента составляет C_0 при $t = 0$ концентрация реагента в момент времени t определяется следующим уравнением:

$$C(t) = C_0 \cdot \exp(-kt). \quad (2)$$

Величина константы скорости химической реакции (k), согласно уравнению Аррениуса, зависит от температуры (T), энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (частотного фактора или константы Аррениуса (A)) (3).

$$k = A \exp(-E_a / RT). \quad (3)$$

Количество образовавшегося углеводородного газа (V) при температуре и времени одного опыта рассчитываться как сумма псевдокомпонентов (то есть условных, не имеющих химической расшифровки компонентов), образующих данный углеводородный газ и обладающих отличающимися заданными значениями энергиями активации (4):

$$V(T, t) = \sum_{i=1}^n a_i C_0 \left(1 - \exp \left(-A \exp \left(-\frac{E_{a_i}}{RT} \right) t \right) \right), \quad (4)$$

где C_0 — максимально возможный выход углеводородного газа (совпадает с концентрацией структуры — предшественника), i — номер псевдокомпо-

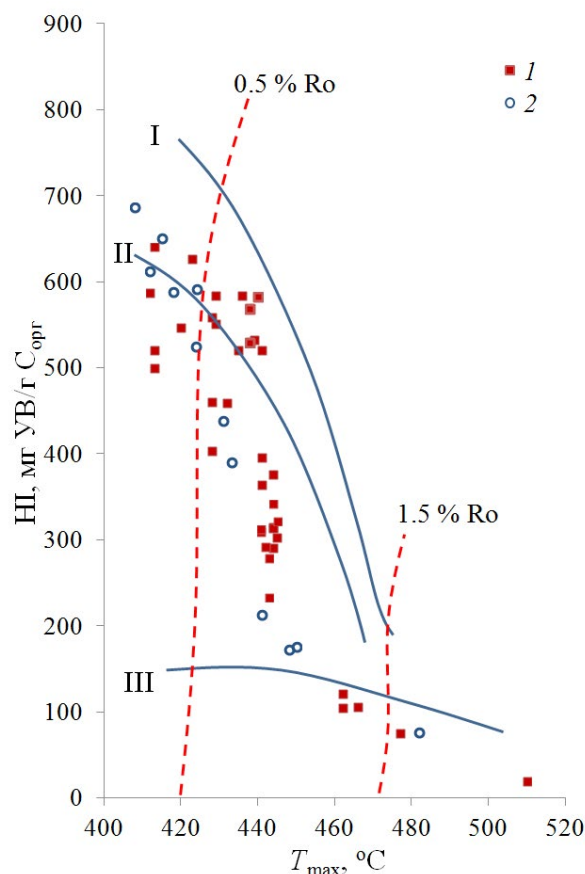


Рис. 1. Эволюция органического вещества доманиковых отложений в природных условиях (1) по данным из (Бушнев и др., 2023а) и в результате автоклавных опытов (2). HI — водородный индекс, $T_{\max}$ — температура максимальной генерации углеводородов по результатам пиролиза Rock-Eval. Линии отвечают изменению соответствующих типов (I — III) керогена.

нента, a_i — доля псевдокомпонента, а E_{a_i} — его энергия активации. Константа Аррениуса принималась одинаковой для всех псевдокомпонентов.

Задача получения распределения начального потенциала образования углеводородов сводится к поиску значений a_i , отвечающих значениям энергии активации E_{a_i} . Необходимые для расчетов данные о максимально возможном выходе углеводородных газов (C_0) при термическом разложении керогена принимались нами как сумма выхода данного УВ при гидротермальном воздействии 375 °C/24 час и сухого (800 °C, 10 с) пиролиза остаточного керогена из этого опыта (Бушнев и др., 2023b, 2023c). Нереализованный потенциал по данным сухого пиролиза остаточного керогена приводился к массе органического углерода исходной породы. Этот подход позволяет учесть в расче-

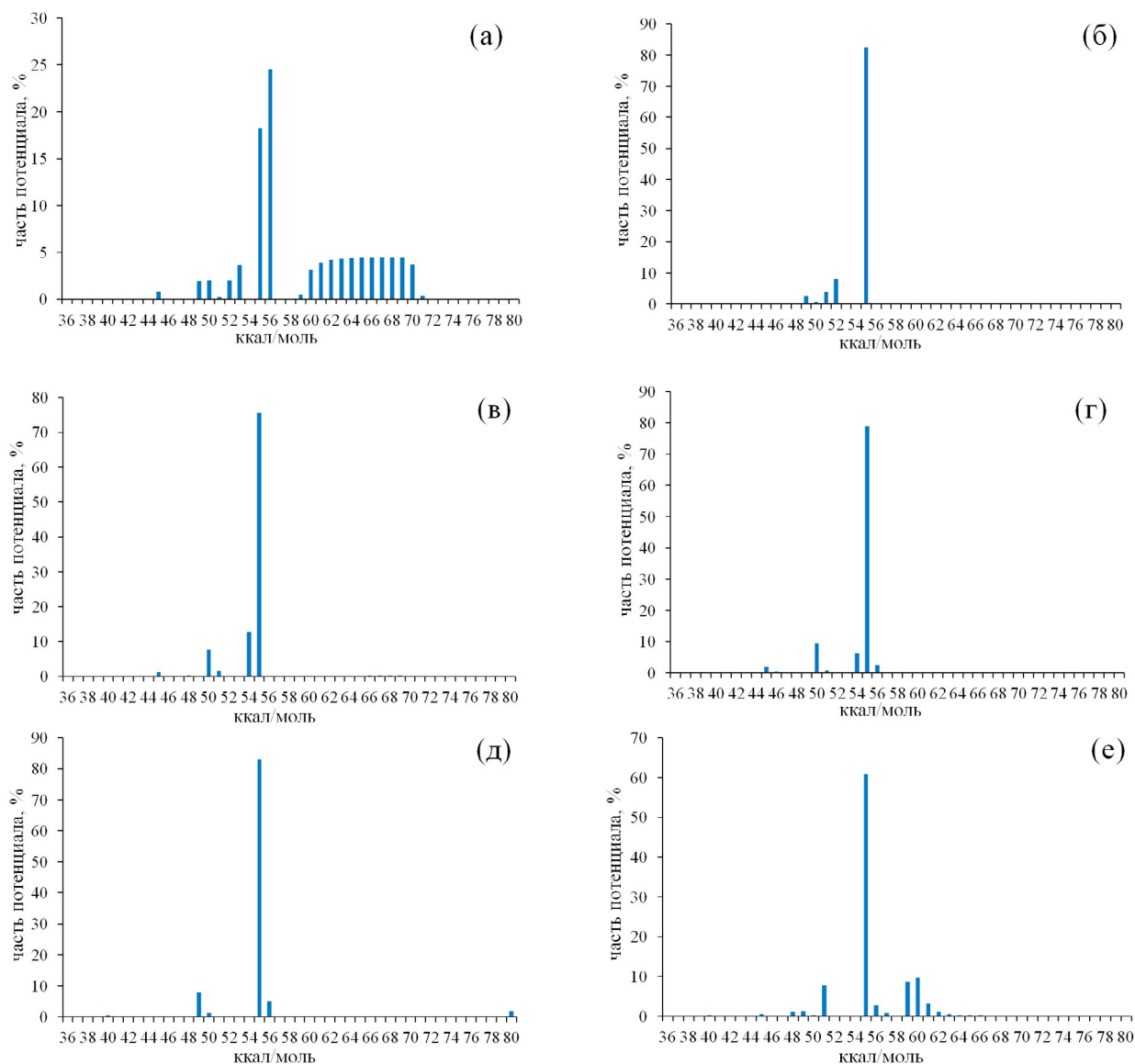


Рис. 2. Распределение энергий активации образования углеводородных газов в гидротермальном эксперименте. Где а-е: а — метан, б — этан, в — пропан+пропилен, г — *n*-бутан, д — *n*-пентан, е — сумма предельных и непредельных газов состава C_1-C_5 без пентенов.

те часть нереализованного в гидротермальном эксперименте углеводородного потенциала. Таким образом, для расчета использовались данные по 12 экспериментальным точкам из автоклавных экспериментов и одна дополнительная, данные которой брались из результатов сухого пиролиза (800°C , 10 с) остаточного керогена, полученного при 375°C за 24 часа. Расчеты производились с фиксированным значением частотного фактора $A = 1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Численное решение задачи о минимизации суммы квадратов разницы между экспериментальными и расчетными значениями выхода газов выполнялось в программе Excel с использованием надстройки Solver.

Полученные гистограммы потенциала образования газов состава C_1-C_5 и их суммы приведены на рис. 2а,е.

Рисунки 3а,е иллюстрируют сходимость экспериментальных данных и расчетных значений выходов газов.

Распределение потенциалов генерации по величинам энергий активации образования для газов C_2-C_5 практически одинаково. Оно характеризуется узким максимумом при 55 ккал/моль. Часть первоначального потенциала образования метана имеет такое же значение энергии активации (55÷56 ккал/моль), а часть генерационного потен-

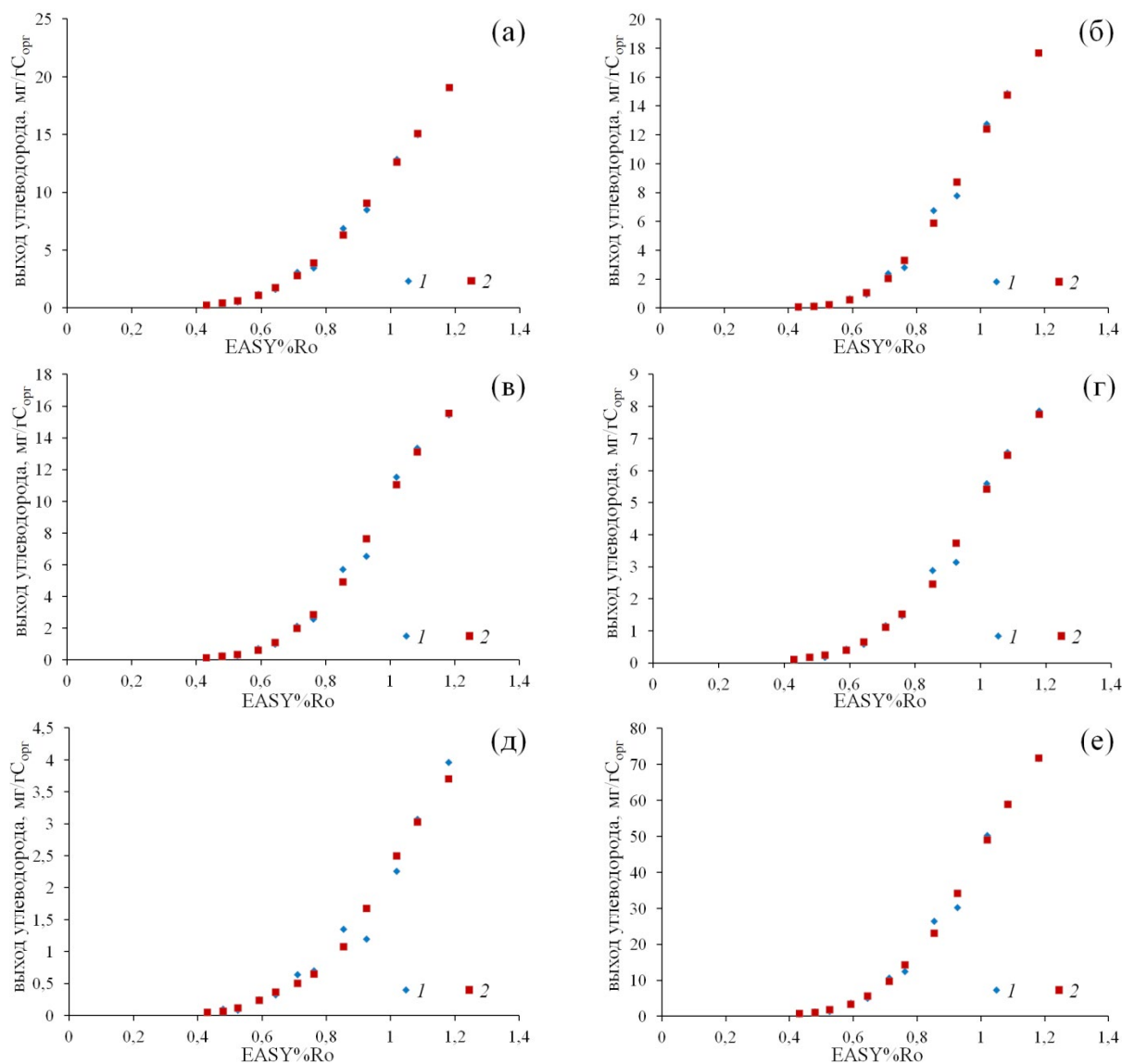


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчета выходов углеводородных газов при гидротермальном воздействии в соответствии с распределением энергий активации на рис. 2. Где а-е: а — метан, б — этан, в — пропан+пропилен, г — н бутан, д — н пентан, е — сумма предельных и непредельных газов состава C_1-C_5 без пентенов. 1 — экспериментальные данные, 2 — результаты расчета.

циала метана относительно равномерно распределена по области 60–70 ккал/моль. Причина такого явления следующая. Для газов состава C_2-C_5 их выходы, фиксируемые при максимальной температуре опыта близки к максимально возможным, то есть интервал температур гидротермального опыта приводит к практически полному исчерпанию структур — предшественников (Бушнев и др., 2023а). В случае же метана гидротермальная обработка при 375 °C/24 часа способствует реализации менее чем половины генерационного потенциала. То есть при нашем гидротермальном эксперименте кинетика образования метана в области высоких температур не охарактеризована, а значит и рас-

пределение потенциала образования метана выше по энергии активации основного максимума носит условный характер.

Единое значение максимума распределения начального потенциала для исследованных нами углеводородов по шкале энергий активации является следствием их образования при акватермализации доманикового сланца вследствие разрушения одних и тех же структур. Судя по данным ИК-спектроскопии керогена, после автоклавного эксперимента наблюдается параллелизм между поглощением в характеристичных для алкильных фрагментов областях и образованием газов C_2-C_5

при сухом пиролизе (Бушнев и др., 2023b). Было показано, что для всех углеводородных газов состава C_2-C_5 наблюдается четкая корреляция между интегральной оптической плотностью керогена в области 2750–3000 cm^{-1} и выходом исследуемых газов при сухом пиролизе при 800 °C, а для метана такая связь отсутствует (Бушнев и др., 2023b). Установлено, что гидротермальное воздействие при температуре 375 °C/24 часа приводит к расходованию от 72 до 86% алифатических фрагментов керогена (Бушнев и др., 2023c). Проведение гидротермального эксперимента в закрытом на протяжении опыта автоклаве предполагает, что газы, образующиеся в ходе эксперимента, могут получаться как из керогена горючего сланца, так и из продуктов его трансформации в битумоид и его компоненты, которые также образуются в ходе опыта. То есть проведение гидротермального опыта с анализом суммарного выхода углеводородного газа не позволяет дифференцировать является ли этот газ продуктом первичного крекинга, либо вторичным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые, на основе совокупности данных о выходах углеводородных газов при гидротермальном воздействии на доманиковый сланец определены распределения начального потенциала образования индивидуальных углеводородов состава C_1-C_5 по шкале значений энергии активации. Основной максимум распределения потенциала образования исследуемых углеводородов представлен узким пиком при 55 ккал/моль при значении частотного фактора $1 \times 10^{14} s^{-1}$. Характер распределения потенциала образования углеводородов C_2-C_5 подтверждает образование данных соединений за счет термического преобразования алкильных структур керогена в едином процессе. Образование метана также имеет основной максимум распределения при значениях энергии активации при 55–56 ккал/моль, но на долю этого максимума приходится меньшая часть его генерационного потенциала (43%) по сравнению с индивидуальными C_2-C_5 (75–83%). До половины генерационного потенциала метана равномерно распределено в области 60–70 ккал/моль и не может быть детально охарактеризовано более детально по результатам проведенных экспериментов.

Авторы выражают глубокую признательность научному редактору В.Б. Полякову и рецензентам за ценные советы и рекомендации к статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23–27–00139, «Изучение образования газообразных углеводородов керогеном доманика при моделировании его термического преобразования в гидротермальном эксперименте и сухом пиролизе»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Астахов С.М. (2016) Кинетические аспекты реакций преобразования органического вещества нефтегазоматеринских отложений. *Нефтегазовая геология. Теория и практика* **11**(1). http://www.ngtp.ru/rub/1/5_2016.pdf
- Бурштейн Л.М., Дешин А.А., Парфенова Т.М., Ярославцева Е.С., Козырев А.Н., Сафронов П.И. (2024) Кинетические характеристики керогенов куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия Сибирской платформы. *Геология и геофизика* **65**(1), 133–150.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Большакова М.А. (2023a) Геохимия углеводородов — биомаркеров и изотопов углевода органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна. *Геохимия* **68**(2), 139–148.
- Bushnev D.A., Burdelnaya N.S., Bolshakova M.A. (2023a) Geochemistry of Hydrocarbons-Biomarkers and Carbon Isotopes of Organic Matter in the Domanik Deposits of the Timan-Pechora Basin. *Geochem. Int.* **61**(2), 127–136.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Ильченко А.А., Сенникова Я.Д. (2023b) Состав углеводородных газов сухого пиролиза керогена доманикового сланца после гидротермального эксперимента. *Нефтехимия* **63**(5), 671–678.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Ильченко А.А., Сенникова Я.Д. (2023c) Образование углеводородных газов доманиковым сланцем при пиролизе в автоклаве в присутствии воды. *Вестник геонаук* **10**(346), 37–41.
- Галушкин Ю.И., Котик И.С. (2023) Оценка реализации углеводородного потенциала нефтегазоматеринских пород юго-западного борта Коротаихинской впадины, Тимано-Печорский бассейн. *Геохимия* **68**(4), 395–408.
- Galushkin Yu.I., Kotik I.S. (2023) Assessment of hydrocarbon potential conversion in source rocks in the southwestern flank of the Korotaikha depression, Timan-Pechora basin. *Geochem. Int.* **61**(4), 374–386.
- Кашапов Р.С., Обласов Н.В., Гончаров И.В., Самойленко В.В., Гринько А.А. Трушков П.В., Фадеева С.В. (2019) Определение кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества нефтегазоматеринских пород. *Нефтегазовая геология. Теория и практика* **14**(1). https://www.ngtp.ru/upload/iblock/667/6_2019.pdf
- Burnham A.K. (2017) Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis. Amsterdam: Springer, 330 p.
- Burnham A. K., (2017b). Advances needed for kinetic models of vitrinite reflectance. Technical Report, December 2017, Stanford University.
- Espitalié J., Marquis F., Drouet S. (1993) Critical Study of Kinetic Modelling Parameters. In *Basin Modelling: Advances and Applications*. Spec. Publ. **3** (Eds. Dore A.G., Hermanrud C., Steward D.J., Sylta Ø.). Amsterdam: Elsevier, Norw. Petrol. Soc., 233–242.
- Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. (2021) The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study. *J. Pet. Sci. Eng.* **204**, 108751.
- Seewald J.S., Benitez-Nelson B.C., Whelan J.K. (1998) Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**(9), 1599–1617.
- Sweeney J.J., Burnham A.K. (1990) Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on Chemical kinetics. *AAPG Bulletin* **74**(10), 1559–1570.

KINETICS OF INDIVIDUAL C₁–C₅ HYDROCARBONS FORMATION OF DOMANIK SHALE IN HYDROTHERMAL EXPERIMENTS

D. A. Bushnev^{a,*}, N. S. Burdelnaya^a, A. A. Ilchenko^a, Ya. D. Sennicova^a, D. V. Kuzmin^a

^a*Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS,
Pervomayskaya St., 54, Syktyvkar, 167982 Russia*

^{*}*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru*

Received June 11, 2024

Revised June 29, 2024

Accepted August 05, 2024

Twelve hydrothermal experiments were conducted with Domanik oil shale from the Ukhta region (Chut River) at temperatures of 250–375 °C and periods of 24 hours (6 experiments), 72 hours (5 experiments), and 48 hours (1 experiment). The composition of hydrocarbon gases C₁–C₅ was studied for each experiment and quantitative data on their yields were obtained. Based on these data, the kinetic spectra of individual gases C₁–C₅ were established under hydrothermal experiment conditions. The character of the kinetic spectra of individual alkanes C₂–C₅ is virtually identical; their main narrow maximum corresponds to Ea 55 kcal/mol with an Arrhenius factor of $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. The distribution of the methane generation potential by activation energies is distinguished by the fact that a significant part of its generation potential falls within the region of activation energies of 60–70 kcal/mol and by the uncertainty of the distribution character in this region.

Keywords: multicomponent kinetic spectra, hydrocarbon gases, Domanik shale, kerogen, hydrothermal experiment