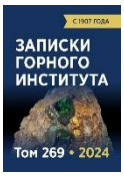
ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья

Термодинамическое моделирование как основа прогноза фазовых состояний углеводородных флюидов на больших и сверхбольших глубинах

О.М.Прищепа✉, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Прищепа О.М., Луцкий Д.С., Киреев С.Б., Синица Н.В. Термодинамическое моделирование как основа прогноза фазовых состояний углеводородных флюидов на больших и сверхбольших глубинах // Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832. EDN CWLSTC

Аннотация. Возможность выявления залежей нефти и газа на больших (более 5 км) и сверхбольших (более 6 км) глубинах рассматривается в двух аспектах. Первый – условия сохранности крупных по величине скоплений углеводородов, образованных в условиях глубин до 4 км и вследствие разнообразных геологических и тектонических процессов, опустившихся на большие и сверхбольшие глубины с частичным преобразованием нефти в газ. Установлено, что к числу факторов, контролирующих сохранение жидких и газообразных углеводородов, относятся температура, давление, скорость погружения (скорость наращивания температуры и давления), время нахождения в сверхвысоких термобарических условиях, первичный состав органического вещества. Возможность существования жидких компонентов нефти на больших и сверхбольших глубинах характерна для осадочных бассейнов Китая, Мексиканского залива, бассейнов Сантос и Кампос на шельфе Бразилии, а в Российской Федерации наиболее вероятна для Прикаспийской впадины, некоторых предгорных прогибов и зон интенсивного накопления молодых осадков. Определение критических температур и давлений фазовых переходов и начала крекинга возможно с применением рассматриваемого в статье подхода, базирующегося на оценке степени преобразования органического вещества, кинетических и термобарических моделях, учитывающих состав углеводородного флюида. Второй аспект – оценка состава углеводородов, ассоциированных с образованными на сверхбольших глубинах породами или породами, преобразованными в условиях критических температур и давлений. Этот значительный по наукоемкости аспект пока вряд ли может рассматриваться как практически значимый. Исследование посвящено изучению возможностей термодинамического моделирования и применения альтернативных методов изучения степени преобразования жидкого пластового флюида в компоненты сопутствующего ему газа на примере двух площадей с выявленными нефтяными, конденсатными и газовыми скоплениями.

***Ключевые слова*:** глубинная нефть; термодинамическое моделирование; фазовые переходы углеводородов; сохранность углеводородов; глубокие залежи

Финансирование. Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания FSRW-2024-0008 «Исследование термодинамических процессов Земли с позиции генезиса углеводородов на больших глубинах».

Поступила: 30.05.2024 ***Принята: 14.10.2024*** ***Онлайн: 12.11.2024*** ***Опубликована: 12.11.2024***

Введение. Большое количество залежей нефти и газа, обнаруженных в последнее время на больших и сверхбольших глубинах благодаря развитию технологий бурения, и получение косвенных признаков наличия коллекторов в сверхкритических термодинамических условиях заставляют пересматривать теоретические представления об условиях образования и сохранения углеводородов (УВ) в зонах высоких давлений и температур, а также разрабатывать методики поиска зон разуплотнения или устойчивости коллекторов [1, 2].

Наиболее обсуждаемыми и дискуссионными являются следующие вопросы:

• аргументация наличия признаков нефтегазообразования на больших и сверхбольших глубинах;

• влияние термобарических условий на формирование и деструкцию УВ;

• влияние скорости и масштабов погружения и воздымания, обуславливающих время воздействия высоких температур на формирование и переформирование УВ;

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

• выявление критериев (граничных значений) фазовых переходов УВ;

• влияние первичного состава и преобразования органического вещества, типа керогена на фазовый состав генерированных УВ;

• влияние литологического состава, условий седиментации и диагенеза керогенсодержащих толщ на их углеводородный потенциал, условия миграции и аккумуляции;

• влияние перекрывающих соленосных толщ и глубинных проводящих разломов, существенно изменяющих распределение градиентов температуры и давления и определяющих характер и максимальную глубину нахождения скоплений нефти и газа;

• влияние и вклад глубинного метана в формирование скоплений УВ, в том числе высокомолекулярных соединений.

Хотя разработка указанных вопросов в разной мере влияет на развитие теоретических представлений, только их совместное рассмотрение позволяет надеяться на возможность получения практических результатов и конкретных технологий поисков скоплений углеводородов на больших и сверхбольших глубинах.

Ярким примером влияния теоретических разработок на реализацию практических достижений является дискуссия, развернувшаяся в 50-60-х гг. прошлого столетия, по проблеме происхождения и миграции нефти, позволившая провести массовые эксперименты, структурировать знания и представления в хорошо организованные теории, выделить возможные для практического использования методы изучения, закономерности и зависимости, позднее реализованные в виде высокоэффективных технологий поисков и разведки скоплений нефти и газа. Основой данных технологий поиска стали экспериментально доказанные и не противоречащие законам физики и химии балансовые уравнения, позволяющие рассчитать объемные соотношения продуктов преобразования компонентов органического вещества в углеводородные соединения [3-5], а позднее разработать инструменты численного бассейнового моделирования и с успехом использовать их при прогнозе и оценке перспектив нефтегазоносности.

Снижение эффективности геологоразведочных работ, вызванное исчерпанием крупных антиклинальных ловушек нефти и газа, привело к необходимости всестороннего анализа всех процессов онтогенеза нефти и газа, начиная от выявления возможных источников, условий захоронения осадков, обогащенных органическим веществом, истории погружения (влияния температур и давлений), путей миграции, распределения зон аккумуляции и сохранения сформированных углеводородов. Разработанная технология бассейнового моделирования была эффективно встроена в процесс геологоразведки и оценки углеводородного потенциала, поэтому теория сторонников глубинного происхождения нефти и газа, не имеющая тогда очевидного практического выхода [6, 7], оказалась невостребованной.

Вызов нового тысячелетия, связанный с принципиально новой сырьевой базой, приуроченной к низкопроницаемым сланцевым и карбонатным толщам, заставил пересмотреть представления не столько по вопросам нефтегазообразования, сколько по одному из процессов онтогенеза – миграции (эмиграции из толщ генерации), а также эффективности использования и технологического наращивания фильтрационно-емкостного пространства. При этом теория нефтеобразования получила дальнейшее развитие за счет детальности изучения нефтепроизводящих толщ, вмещающих не эмигрировавшие из них подвижные углеводороды.

Выполненный анализ влияния совокупности указанных факторов на перспективы глубокозалегающих комплексов с учетом новых исследований и достижений преимущественно по осадочным бассейнам Китая (Таримский, Джунгарский, Ордос, Сычуаньский), Мексиканского залива и шельфа Бразилии (Сантос) позволил типизировать осадочные бассейны и крупные впадины РФ с выделением районов, перспективных для изучения УВ на больших и сверхбольших глубинах.

Разработаны термобарические и историко-геологические критерии и предложена методология детального изучения перспективных районов, включающая геохимические исследования углеводородов и их экстрактов (пиролитические, хроматографические), литологического и петрофизического изучения керна, направленные на оценку перспектив нефтегазоносности глубокозалегающих комплексов в осадочных бассейнах РФ и последующую локализацию наиболее перспективных участков для постановки глубокого бурения.

Для оценки фазового состава и термодинамических параметров формирования и трансформации залежей углеводородов на больших и сверхбольших глубинах наряду с экспериментальными

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

исследованиями, частично воспроизводящими условия больших глубин, широко применяется термодинамическое моделирование. В его основе лежит предположение о существовании в системе локального равновесия, которое позволяет проводить расчеты с привлечением математического аппарата равновесной термодинамики. Как показали многочисленные исследования, допущение о достижении равновесия можно считать обоснованным, если процессы протекают при высокой температуре (>1500 К), или время, имеющееся для установления равновесия, достаточно велико [8].

Теоретические основы термодинамического анализа были сформулированы Гиббсом в работе [9]. Установлено, что все известные методы расчета состава и параметров равновесного состояния реальных термодинамических систем можно разделить на комбинированные и прямые. Алгоритмы комбинированного типа применимы не только к слабо неидеальным, но и к сильно неидеальным термодинамическим системам. Прямые алгоритмы, в отличие от комбинированных, предполагают непосредственный расчет равновесного состава и параметров реальных систем. Равновесное состояние характеризуется заданными значениями температуры и давления или температуры и объема, поэтому алгоритм расчета равновесного состава в изобарно-изотермических условиях заслуживает рассмотрения в первую очередь.

Экспериментальные исследования водно-нефтяных флюидов показали, что до 320 °С фазовый состав и состояния нефти остаются неизменными. Однако при более высоких температурах, особенно в интервале 350-380 °С, и давлениях, близких к давлениям насыщенного пара и выше (до 150 МПа), нефть начинает активно изменяться с образованием метана, бутана, пропана и углекислого газа. Одновременно во флюиде увеличивается доля легких фракций, которые обнаруживаются в газовой фазе в виде конденсата или так называемой невидимой нефти. Появляются также твердые битумы. При 550-600 °С нефть полностью превращается в метан и антраксолит, вплоть до графита [10]. Данные исследований подтверждают крайне высокое влияние соотношения пластовых температур и давлений на температуру начала крекинга нефти в пласте, т.е. существенное повышение температуры начала крекинга при аномально высоком пластовом давлении.

В предыдущих исследованиях в качестве основного инструмента термодинамического моделирования был принят метод термодинамических потенциалов [11, 12], позволяющий исследовать систему геохимических органоминеральных фаций (областей термодинамической устойчивости) [13, 14].

В качестве прототипа взята интерпретация равновесных процессов, описанная в работе Х.Хельгесона [15]. Модель Хельгесона позволяет предположить последовательность процессов преобразования биомассы с постадийным образованием битумов и керогена, а также жидкой нефти и сопутствующего ей газа, формирующихся в том числе в областях высоких давлений, температур и глубин. Модель основана на предположении, что все преобразования протекают в соответствии с основными постулатами закона Гесса, закона Кирхгофа и второго начала термодинамики. При этом возможно представить нефть, газ и твердый кероген в виде химических соединений заданной стехиометрии, а следовательно, привести их термодинамические функции состояния для дальнейших расчетов. Например, легкие нефти можно представить как соединения типа $C_{10}H_{22}$, твердые керогены – $C_{128}H_{68}O_7$, $C_{292}H_{288}O_{12}$, газы (алканы) – C_nH_{2n+2} [15]. Подобное допущение упрощает совокупность возможностей преобразования УВ, однако позволяет судить о возможности существования индивидуальных компонентов жидкой нефти, газообразного пластового флюида и твердой массы керогена в различных термобарических условиях.

Решая систему уравнений для различных температур и давлений, можно получать зависимости количественного соотношения описанных компонентов от глубины залегания, что в свою очередь позволит прогнозировать места залегания нефти в атипичных геологических условиях.

Современный бассейновый анализ также использует модели прогнозирования степени преобразования керогена и масштабов формирования нефти в потенциальных породах-источниках. Подобные модели присваивают кинетические параметры на основе общей среды отложения и стратиграфического возраста, это полезно в областях с низким уровнем геохимических знаний, включая границы разведки. Выделяется пять кинетических органофаций керогена, каждая из которых характеризуется определенным вкладом органического вещества и ранним диагенетическим отпечатком, в широком смысле они могут быть отнесены к осадочным фациальным/возрастным ассоциациям, даже при использовании только стратиграфии сейсмических последовательностей:

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

• A – водная, морская, кремнистая или карбонатная/эвапоритовая любого возраста;
• B – водная, морская, кремнекластическая любого возраста;
• C – водный, неморский, озерный, фанерозойский;
• D/E – терригенный, неморский, вечно влажный, прибрежный, мезозойский и более молодой;
• F – терригенный, неморский, прибрежный, позднепалеозойский и более молодой [16].

Существует возможность разделения органического углерода в незрелой исходной породе на основании данных базового пиролитического анализа на четыре исходных компонента: нефть, нефтеносные, газогенерирующие и инертные. При этом получают кинетические параметры для нефте- и газогенерирующих фракций, позволяющие рассчитать эволюционирующую концентрацию и состав продуктов.

Термическое преобразование органического вещества пород. Наиболее распространенной точкой зрения о процессах, приводящих к формированию скоплений нефти и газа, являются представления о том, что нефть и газ представляют собой продукты температурного преобразования органического вещества (осадочно-миграционная теория), накопившегося в осадочных толщах, позднее подвергшегося погружению в область высокого давления и температуры. Согласно этой теории, базирующейся на многочисленных экспериментах по влиянию температуры на физико-химические преобразования основных компонентов органического вещества (ОВ), выявленных зависимостях первичного состава ОВ и углеводородных продуктов, разработанных балансовых расчетах и уравнениях [5, 17, 18], можно определить этапы эволюции УВ как функцию давления и температуры для каждого выделяемого типа органического вещества. Еще в 60-х гг. прошлого века даже при относительно ограниченных возможностях лабораторных исследований ОВ и кинетики его преобразования были предложены граничные температурные значения, определяющие компонентный и фазовый состав формирующихся углеводородов [5]. Дальнейшее развитие теории привело к пониманию того, что при оценке условий преобразования ОВ в УВ, собственно фазовых преобразований УВ и их деструкции необходимо учитывать не только влияние температуры, но и время ее воздействия, скорость ее увеличения, сочетание факторов «температура – давление» и цикличность повышения-снижения температуры, вызванных комплексом геологических факторов, присущих объектам изучения.

Аргументы сторонников абиогенного происхождения нефти сводятся к труднообъяснимым, на первый взгляд, противоречиям, таким как выявление углеводородных соединений в метеоритах, вулканических и метаморфических толщах, подвергшихся температурному воздействию существенно выше граничных значений, определенных экспериментальными данными по преобразованию из ОВ углеводородов. И, хотя таких случаев в мире относительно немного (менее 0,5 % всех выявленных промышленных скоплений УВ, согласно данным С.Г.Неручева [5]), при детальном изучении находятся дополнительные факты, позволяющие легко объяснить возникшие противоречия, как, например, в случае с группой широко известных месторождений на шельфе Вьетнама или крупного месторождения Хасси-Массауд в Алжире (сформированных за счет потенциала ОВ перекрывающих продуктивные отложения нефтегазоматеринских толщ, частично размытых в районе выявленных залежей). Указанные противоречия инициируют многочисленные исследования, в основе которых лежат представления о глубинном неорганическом происхождении углеводородов, а в последнее время проводятся эксперименты, направленные на доказательство эволюции трансформации углеводородов, существенно отличающейся от принятой в осадочно-миграционной теории (представляется как неорганические источники углерода керогена – нефтяные и газовые углеводороды (HC_s) → природный газ → нефть → кероген), т.е. при подъеме глубинных HC_s флюидов к поверхности в результате падения фугитивности водорода формируются резервуары нефти. В связи с этим наиболее непонятным с точки зрения возможности физико-химических преобразований является обсуждение возникающих вследствие уменьшения давления водорода и температуры фазовых переходов (замерзание) жидкой нефти в твердые керогены. В качестве механизма предлагается дегидрогенизация нефти в процессах высокотемпературной фиксации CO_2 и низкотемпературной гидратации HC_s, являющихся основными геохимическими путями трансформации нефти в кероген [14].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

Преобразованию ОВ под влиянием повышения температуры и давления противопоставляется образование углеродного вещества в результате регрессивного метаморфизма глубинных HC_s флюидов. Такая постановка вопроса не нова. Многочисленные дискуссии о происхождении нефти в 60-70-х гг. прошлого века заканчивались невозможностью практического использования преимущественно умозрительных результатов сторонников глубинного происхождения нефти во главе с Н.А.Кудрявцевым в силу отсутствия доказательной базы физико-химических превращений «радикалов» и условий их преобразования в углеводороды [19].

В осадке, содержащем ОВ, при выходе из зоны диагенеза прекращается бактериальная деятельность, процессы превращения ОВ под действием бактерий прекращаются, и начинается новая стадия изменения осадочных пород и их ОВ под воздействием температуры и давления в недрах – стадия катагенеза.

Катагенез начинается от конца диагенеза и продолжается до начала метагенеза. При этом значительно возрастают пластовая температура (до 250-300 °С) и давление (до 130-150 МПа). Химические процессы зависят от температуры, нарастающей с глубиной погружения. Изменения физических свойств пород определяются давлением. Происходит значительное уплотнение глинистых пород. К концу катагенеза пористость глинистых пород уменьшается до 1-2 %. Глинистые породы в древних бассейнах на соответствующих глубинах имеют несколько бóльшую плотность, чем в молодых бассейнах, т.е. в какой-то мере сказывается время воздействия давления, но разница незначительная. В песчаниках также уменьшается пористость в 2-3 раза, от 25 до 10 % и менее. В полимиктовых песчаниках происходят и химические изменения, в глинах – минералогические. Монтмориллонит – набухающий минерал – постепенно превращается в гидрослюдистые минералы. Органическое вещество пород при этом от первоначальной стадии протокатагенеза до высоких стадий катагенеза сильно изменяется по составу на градациях $МК_1$-$МК_2$, когда происходит деструкция полимерлипидных компонентов ОВ. Деструкция полимерлипидных компонентов ведет к образованию жидких и, в меньшей мере, газообразных УВ. На более высоких стадиях катагенеза происходят другие процессы: сапропелевое ОВ, потеряв при деструкции основную часть полимерлипидных компонентов, приближается по своему составу к гумусовому ОВ, и далее преобладают процессы газообразования – в основном метанообразования, но образуется и двуокись углерода, NH_3 и H_2S [17, 18]. Преобладает точка зрения, что главным фактором катагенеза является температура, когда она достигает пределов активации определенных реакций [17].

Самым чутким компонентом интенсивности катагенеза является органическое вещество осадочных пород. Основной показатель, который возможно замерить – показатель отражения витринита, который можно использовать, составив соответствующую шкалу катагенетических преобразований осадочных пород и органического вещества на шкале катагенеза, созданной Н.Б.Вассоевичем и его выдающимися учениками Н.В.Лопатиным и С.Г.Неручевым (табл.1) [13, 17, 18]. Показаны глубины, на которых происходят те или иные изменения ОВ, и критические значения показателя отражения витринита.

Шкала катагенеза связана со шкалой метаморфизма углей И.И.Аммосова [20]. Протокатагенез отвечает буроугольной стадии углей, мезокатагенез и его градации отвечают серии марок углей: $МК_1$ – длиннопламенным, $МК_2$ – газовым, $МК_3$ – жирным, $МК_4$ – коксовым, $МК_5$ – остаточно спекающимся. В апокатагенезе градация $АК_1$ соответствует тощим углям, $АК_2$ – начальным стадиям антрацитовых, а $АК_4$ – высшей степени углефикации антрацитов, когда они содержат 95-98 % углерода.

Для оценки катагенеза используют как угли, так и витринит, но поскольку до начала каменноугольного времени угли, так же, как и наземная палеорастительность и, соответственно, витринит, встречаются крайне мало, диагностику можно проводить по остаткам фитопланктона, коллоидальные формы которого использованы при обосновании шкалы катагенеза Г.М.Парпаровой [5]. Такая шкала катагенеза для рассеянного органического вещества по коллоальгиниту хорошо сопоставляется с коэффициентами преломления в воздухе и позволяет судить о стадийности катагенеза пород и ОВ в отложениях, в которых нет витринита и остатков наземной растительности. Современная аналитика, в частности пиролитические исследования, позволяет получить представление о степени преобразования ОВ по показателю T_{max}.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

Таблица 1

Шкала катагенеза (составлена Г.С.Калмыковым с добавлениями Г.М.Парпаровой [5])

R°, %	Унифицированная шкала ВНИГРИ МГУ и ВНИИГГ (С.Г.Неручев и др., 1975)				Шкала ИГиРГИ (И.И.Аммосов и др., 1967, 1971)			Шкала сравнения марок угля и R°	
	Ориентировочная глубина, км	Стадия литогенеза	Градация	Rº, %	Этап	Стадия (марка угля)	Rº, %	Градация катагенеза (марка угля)	Rº, %
0-0,5	1-3	Диагенез	Д	0,25	Буроугольный	0_1-$Б_1$	0,26	Б-ПК	0,45
		Протока-тагенез	$ПК_1$	0,3		0_2-($Б_2$)	0,41		
			$ПК_2$	0,4					
			$ПК_3$	0,5		0_3-($Б_3$)			
0,5-0,8		Мезокатагенез	$МК_1$	0,65	Каменноугольный	I (Д)	0,50	Д-$МК_1$	0,60
			$МК_2$	0,85		II (Г)	0,64	Г-$МК_2$	0,85
0,8-1,5	2-6		$МК_3$	1,15		III (Ж)	0,90	Ж-$МК_3$	1,15
			$МК_4$	1,55		IV (К)	1,12	К-$МК_4$	1,55
1,5-2,0			$МК_5$	2,0		V (ОС)	1,61	ОС-$МК_5$	2,00
2,0-2,5		Апокатагенез	$АК_1$	2,5	Антрацитовый	VI (Т)	2,04	Т-$АК_1$	2,50
3,0 3,5 4,0 4,5 5,0 5,5 6,0 … 11,0	3-9		$АК_2$	3,4		VII ($А_1$)	2,45 3,04	А-$АК_2$	3,50
						VIII ($А_2$)			
	4-12		$АК_3$	11		IX ($А_3$)	3,85	А-$АК_3$	5,00
	5-15		$АК_4$			X ($А_4$)	5,2 6,2	А-$АК_4$	6,00

Установленная глубинная зональность катагенеза рассеянного органического вещества палеозойских и мезозойских отложений в некоторых нефтегазовых регионах России, например, в Прикаспийской впадине, кончается зоной $МК_3$ на глубине 8,5 км, а зона $МК_4$ простирается, по прогнозам, до 10 км [21-23], стадия $АК_3$ – до 12 км. Все исследователи сходятся во мнении, что основная причина подобной глубинной зональности – низкий тепловой поток или отсутствие теплоизолирующей покрышки, поэтому время воздействия тепловой энергии существенно сокращено, и температуры значительно ниже на больших глубинах, а высокие градации катагенеза достигаются на очень больших глубинах. Возможны и другие причины. Например, в южной части Сибирской платформы выявлены значительные по размерам залежи нефти и газа на больших глубинах при фиксируемых крайне низких забойных температурах, что обусловлено наличием толщи солей.

В палеозойских отложениях Прикаспийской впадины дополнительным фактором является высокая теплопроводность перекрывающих соленосных пород, влияние которой распространяется не только на органическое вещество, но и на вмещающие породы. Из-за перекрытия солями глинистых пород не было эффективного оттока воды, и породы характеризуются значительно большей пористостью, чем в обычных разрезах. Интенсивность превращения органического вещества зависит не столько от глубины, сколько от температурного режима на соответствующих градациях катагенеза. По глубинной зональности катаганеза в том или ином изучаемом бассейне

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

можно приблизительно судить, каких стадий превращения достигло рассеянное органическое вещество пород, что с ним происходило, на каких глубинах генерировались нефтяные и газовые углеводороды.

На основе данных о преобразованности органического вещества можно определить, на каких этапах катагенеза, каких глубинах погружения, в каких отложениях осадочного бассейна происходят процессы нефтеобразования, газообразования, т.е. можно выявлять источники генерации и эмиграции нефтяных и газовых УВ и использовать эти данные при рассмотрении проблемы нефтегазоносности изучаемого бассейна.

Примеры применения термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование является одним из наиболее эффективных подходов к оценке фазового состояния углеводородов на больших глубинах.

Анализ, выполненный на предыдущем этапе работ по группе осадочных бассейнов внутреннего Китая (Таримскому, Джунгарскому и Сычуанскому), показал, что наряду с такими важными для сохранения углеводородов на больших глубинах показателями, как давление, температуры, скорость погружения, наличие охлаждающего эффекта – солей и/или толщи морской воды, существенную роль играет первичный состав ОВ [24, 25].

Схожие выводы получили исследователи [26] при тестировании моделирования генерации, миграции и крекинга нефтяных флюидов с помощью двумерного композиционного симулятора бассейна с использованием кинетических моделей, основанных на химических классах соединений по району месторождения Элгин (Северное море), которое характеризуется как высоким давлением (110 МПа), так и высокой температурой (190 °С). Исследование было направлено на кинетическое моделирование вторичного крекинга, поскольку в этой зоне были обнаружены парафиновые конденсаты, содержащие почти 50 % алканов C_{6+}, в то время как, учитывая условия высоких температур, ожидался исключительно газ (C_{5-}). Подробный состав углеводородов формации Fulmar sands месторождения Элгин сравнивался с результатами нескольких симуляций, направленных на проверку влияния материнских пород юрского возраста, кинетических параметров и изменений температуры на прогнозируемый состав флюидов. Влиянием давления при моделировании пренебрегли на основе результатов, опубликованных в источнике [26]. Результаты показывают, что в районе Северного моря первичный крекинг керогена с получением нефти был завершен независимо от того, какая материнская порода рассматривается. В то же время отмечается вторичный крекинг накопленных нефтяных углеводородов. Наличие монофазной парафиновой жидкости (алканов), несмотря на высокую температуру, объясняется ее совсем недавним повышением от 160 до более чем 180 °С за последний миллион лет, т.е. высокой скоростью погружения. Результаты использования композиционно-кинетической схемы Ф.Бехар и др. [26] для вторичного крекинга показали достаточно хорошее соответствие между расчетным и наблюдаемым детальным составом флюида, за исключением метилированных ароматических соединений, которые завышены, и метана, который занижен [27]. Сравнение кинетических параметров, полученных в результате экспериментов по пиролизу модельных соединений, показало, что ошибочно предполагать, как это делалось ранее, одинаковый частотный коэффициент для всех химических классов соединений. Более высокая стабильность метилированных ароматических соединений по сравнению с насыщенными, наблюдаемая в лабораторных условиях, может распространяться и на геологические условия. Набор симуляций с использованием частотных коэффициентов и энергий активации, полученных на этих модельных соединениях, лучше соответствовал метилированным ароматическим соединениям. Однако метан по-прежнему очень недооценен, что требует отдельного обсуждения.

Физико-химическое моделирование сложных гетерогенных техногенных и природных систем возможно на основе принципа определения равновесного состава входящих в состав системы компонентов.

Термодинамическое моделирование как основа прогноза фазовых состояний УВ на больших и сверхбольших глубинах. Основным современным подходом для решения проблемы термодинамического моделирования равновесного состава УВ пластового флюида является метод, основанный на составлении всевозможных реакций между компонентами пластового флюида,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

расчете констант равновесия для данных реакций и дальнейшем решении системы уравнений с использованием в качестве данных для моделирования исходного состава, температуры и давления, при которых будут происходить превращения. Данная методика подробно описана в работе [28], подход хорошо зарекомендовал себя при моделировании сорбционных процессов [27], разработке методологии повышения эффективности очистки карьерных вод [29], изучении вторичного минералообразования [30], гипергенных процессов рудообразования [31], осадкообразования в Балтийском море [32], расчете физико-химических свойств техногенных систем [33, 34], моделировании равновесного ионного состава растворов [35].

Основной задачей работы была разработка, теоретическое обоснование и практическая реализация метода термодинамического моделирования, позволяющего прогнозировать устойчивость углеводородов в земной коре при различных термобарических условиях.

Методология моделирования. Термодинамическое моделирование возможности существования жидких углеводородов, входящих в состав нефти, базируется на основных постулатах физической химии и химической термодинамики [36], а также закономерностях влияния термобарических характеристик на формирование пластовых флюидов [37, 38]. Термодинамические расчеты проводились с применением программного комплекса Mathcad. Основные термодинамические характеристики компонентов пластового флюида были получены с применением общедоступных баз данных*. В качестве объектов моделирования были выбраны флюиды месторождений углеводородов России.

В составе нефтей данных месторождений преобладают алифатические углеводороды, что позволило апробировать на них предложенную упрощенную термодинамическую модель, учитывающую взаимодействие жидких и газообразных линейных алканов длиной до C_7 с компонентами попутного нефтяного газа, учитывая водород, углекислый газ, угарный газ, водяной пар. Алканы с большей длиной углеводородного радикала в модели не учитываются, поскольку обладают большей термической устойчивостью по сравнению с более короткими представителями гомологического ряда.

Моделирование пластовых условий Урманского месторождения (Западно-Сибирский осадочный бассейн). Одной из задач, поставленных в данной работе, было моделирование образования жидких компонентов пластового флюида из газовых фракций, входящих в состав попутного нефтяного газа. В качестве основной площади исследования выбрана Нюрольская впадина с локализующимися в ее пределах Арчинским и Урманским месторождениями в юго-восточной части Западно-Сибирского бассейна.

Опираясь на статистические данные о локализации залежей углеводородов, их площадном распространении и приуроченности к тектоническим и геологическим структурам, можно определить основные перспективные направления и площади, представляющие научный интерес с точки зрения изучения фактической нефтегазоносности на больших глубинах и предполагаемом фазовом составе углеводородов.

Залежи углеводородов в палеозойских отложениях преимущественно локализуются в пределах пласта М (кора выветривания), сложенной алюмосиликатами (бокситоподобные отложения) и сидеритизированными разностями карбонатов от известняков до доломитов. В качестве исходных данных для моделирования использовались результаты количественного анализа нефти, газовых конденсатов и попутных газов ряда глубинных скважин (табл.2).

Пласт Ю-14-15 характеризовался пластовой температурой 100 °С на глубине 3050 м и пластовым давлением 29,6 МПа (рис.1); для пласта М + M_1 характерна пластовая температура 104 °С и пластовое давление 32,7 МПа, глубина залегания 3129 м (рис.2).

* *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United States Government Printing Office, 1995. U.S. Geological Survey Bulletin. Vol. 2131. 461 p. DOI: 10.3133/b2131

Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United States Government Printing Office, 1978. U.S. Geological Survey Bulletin. Vol. 1452. 456 p. DOI: 10.3133/b1452

Ghiorso M.S., Sack R.O. Chapter 6. Thermochemistry of the Oxide Minerals / Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Mineralogical Society of America, 1991. P. 221-264. DOI: 10.1515/9781501508684-009

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

Таблица 2

Характеристика флюидов Урманского месторождения

Параметр	Пласт Ю-14-15					Пласт М + $М_1$				
	При однократном разгазировании пластовой нефти в стандартных условиях		При дифференциальном разгазировании пластовой нефти в рабочих условиях		Пластовая нефть	При однократном разгазировании пластовой нефти в стандартных условиях		При дифференциальном разгазировании пластовой нефти в рабочих условиях		Пластовая нефть
	Выделившийся газ	Нефть	Выделившийся газ	Нефть		Выделившийся газ	Нефть	Выделившийся газ	Нефть	
Двуокись углерода	3,02	0,00	3,14	0,00	1,56	2,10	0,03	2,12	0,03	1,42
Азот	0,24	0,00	0,25	0,00	0,13	0,64	0,00	0,64	0,00	0,43
Гелий	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Метан	51,22	0,23	53,19	0,07	26,58	79,68	0,35	80,40	0,10	53,28
Этан	9,03	0,28	9,36	0,25	4,80	7,14	0,23	7,15	0,30	4,84
Пропан	14,76	1,75	14,69	2,27	8,48	5,78	0,69	5,59	1,14	4,09
Изобутан	6,30	1,83	5,84	2,45	4,14	1,21	0,41	1,10	0,63	0,95
н-бутан	8,37	3,70	7,48	4,76	6,11	2,12	1,05	1,88	1,54	1,77
Изопентан	3,15	3,62	2,62	4,13	3,37	0,53	0,68	0,44	0,85	0,58
н-пентан	3,10	4,88	2,57	5,34	3,96	0,47	0,82	0,39	0,97	0,59
Гексаны	0,68	10,62	0,66	10,29	5,48	0,33	1,64	0,28	1,72	0,77
Гептаны + высшие	0	73,08	0,2	70,45	35,38	0,00	94,10	0,0	92,71	31,32

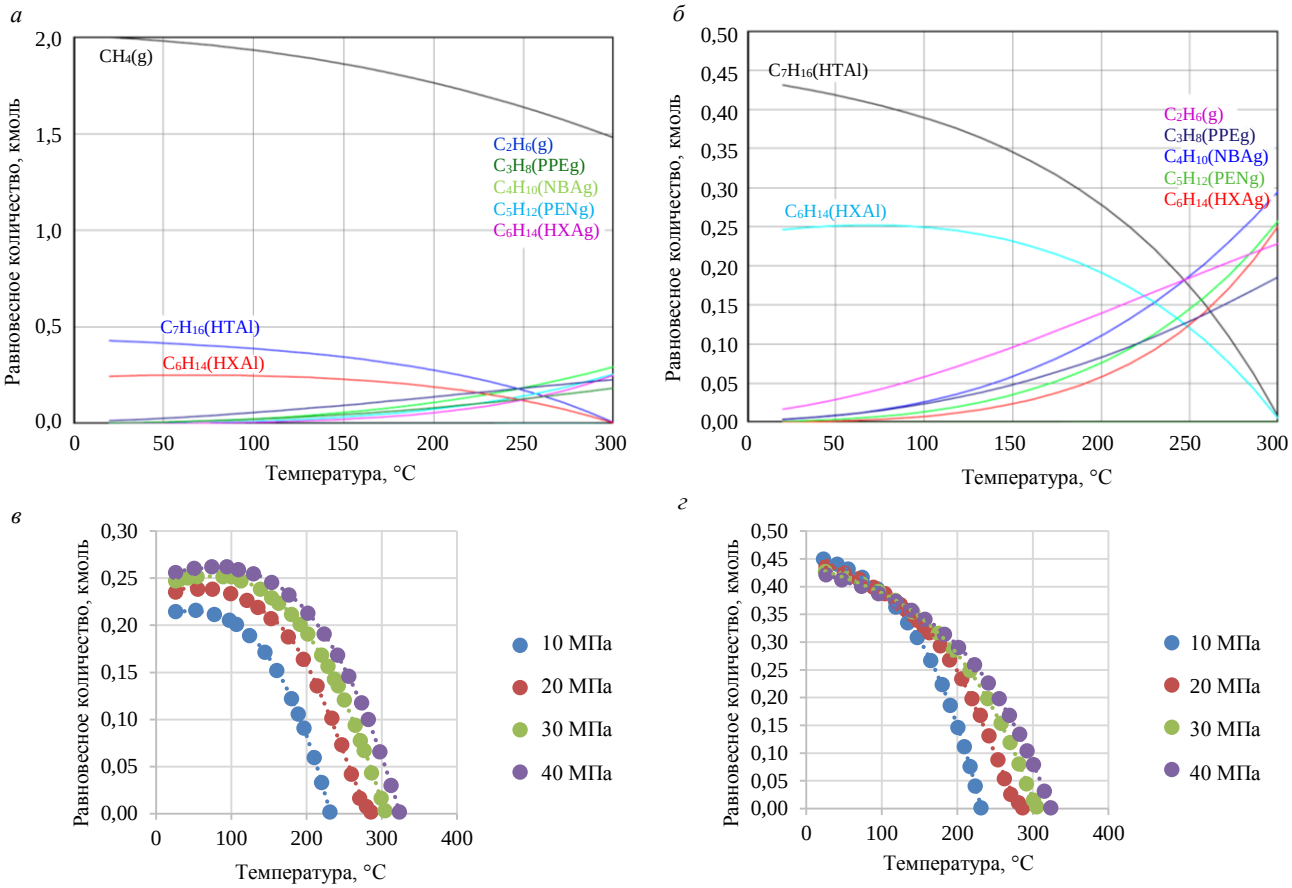


Рис.1. Равновесный состав пластового флюида пласта Ю-14-15 (температуры 20-300 °С, давление 29,6 МПа) (*а*), без учета метана (*б*) и равновесное количество в пластовом флюиде пласта Ю-14-15 в различных пластовых условиях (результаты моделирования) жидкого гексана (*в*), жидкого гептана (*г*)

C_6H_{14}(HXAl) – гексан (жидкий); C_7H_{16}(HTAl) – гептан (жидкий); CH_4(g) – метан (газообразный); C_2H_6(g) – этан (газообразный); C_3H_8(PPEg) – пропан (газообразный); C_4H_{10}(NBAg) – бутан (газообразный); C_5H_{12}(PENg) – пентан (газообразный); C_6H_{14}(HXAg) – гексан (газообразный)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

Исходя из данных моделирования для пласта Ю-14-15 (рис.1), существование жидких углеводородов при давлении 29,6 МПа возможно во всем моделируемом диапазоне температур от 20 до 300 °С, при этом с повышением температуры (или более низком давлении) жидкая фаза распадается с образованием более коротких газообразных алканов, преимущественно до метана. Для подтверждения позитивного влияния пластового давления на устойчивость жидких углеводородов были рассчитаны равновесные составы компонентов пластового флюида при различных давлениях (рис.1, *в*, *г*).

Из рис.1, *г* следует, что для пласта Ю-14-15 существование жидких углеводородов при давлении 29,6 МПа возможно во всем диапазоне температур от 20 до 300 °С, при этом существенная их доля сохраняется до 220-230 °С. С повышением температуры жидкая фаза также распадается с образованием более коротких газообразных алканов. Давление увеличивает долю сохранившихся жидких углеводородов, и наоборот.

Для пласта М + $М_1$ были рассчитаны равновесные составы компонентов пластового флюида при различных давлениях (рис.2). Исходя из данных моделирования, существование жидких углеводородов при давлении 32,7 МПа возможно в более узком диапазоне температур – от 20 до 220 °С, при этом с повышением температуры (или при более низком давлении) жидкая фаза распадается с образованием более коротких газообразных алканов, преимущественно до метана.

Для пласта М + $М_1$ существование жидких углеводородов при давлении 32,7 МПа сохраняется при гораздо более низких температурах 180-210 °С, чем для пласта Ю-14-15, что соответствует нижней границе зоны нефтеобразования катагенеза стадий $МК_3$-$МК_4$. С повышением температуры жидкая фаза также распадается.

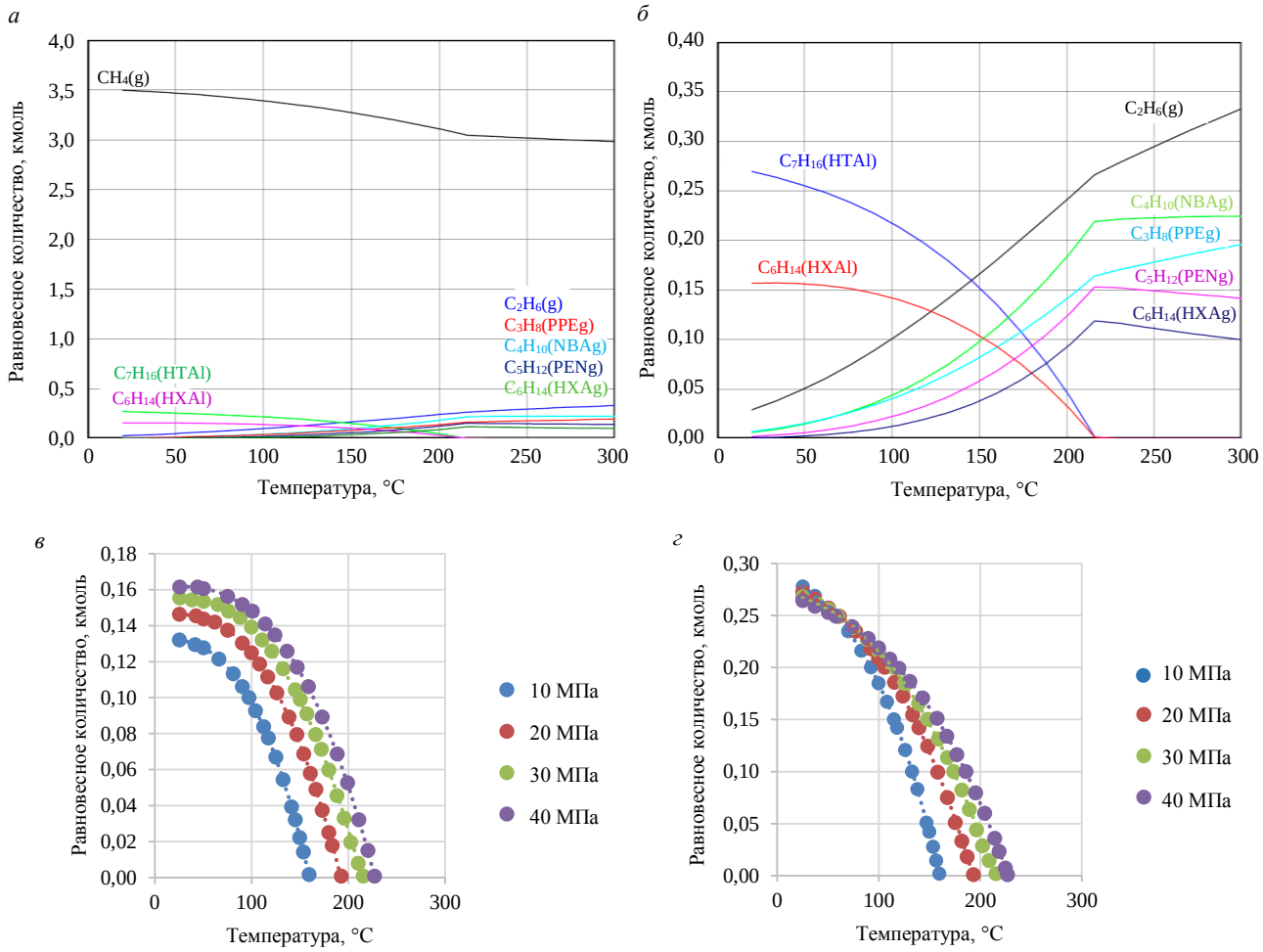


Рис.2. Равновесный состав пластового флюида пласта М + $М_1$ (температуры 20-300 °С, давление 32,7 МПа) (*а*), без учета метана (*б*) и равновесное количество в пластовом флюиде пласта М + $М_1$ в различных пластовых условиях (результаты моделирования) жидкого гексана (*в*), жидкого гептана (*г*)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

Полученные в результате моделирования данные подтверждают возможность существования жидких углеводородов Урманского месторождения на глубинах более 3000 м.

Моделирование пластовых условий зоны сочленения Соль-Илецкого свода Волго-Уральской НГП и Базыровской зоны Прикаспийской НГП (участок бурения скв. 501 Вершиновская). Одной из задач данной работы была оценка возможностей моделирования образования жидких компонентов пластового флюида из газовых фракций, входящих в состав попутного нефтяного газа.

В качестве исходных данных для моделирования применялся химический состав попутных газов, полученных при опробовании параметрической скв. 501 Вершиновской, которая расположена в пределах Соль-Илецкого свода в зоне сочленения Соль-Илецкого нефтегазоносного района Оренбургской нефтегазоносной области Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, Сакмаро-Илекского нефтегазоносного района Южно-Предуральской нефтегазоносной области Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и Базыровской зоны нефтегазонакопления Прикаспийской нефтегазоносной провинции (НГП).

Наиболее глубокопогруженный эйфельско-нижнефранский комплекс вскрыт скважиной на глубине 6288 м и представлен известняками среднего девона. Породы плотные, мелко-среднезернистые, трещиноватые с редкими кавернами до 2 см с пористостью 0,3-4,2 % без признаков нефти и газа. В результате опробования в интервале 6267-7005 м получен приток пластовой воды.

По данным лабораторных исследований коэффициент пористости образцов керна, отобранных в интервале глубин 6188-6288 м, изменяется от 0,4 до 6,5 %, газопроницаемость – от 0,02 до 0,1 мД, объемная плотность – от 2,72 до 2,83 г/см^3. В интервале 6199-6220 м (отложения турнейского яруса нижнего карбона) проведено испытание на приток. Приток пластового флюида не получен.

Выше по разрезу вскрыт окско-башкирский нефтегазоносный комплекс (НГК) в интервале 5357-6124 м, по данным ГИС отложения башкирского яруса в интервале 5370-5398 м интерпретированы как нефтегазонасыщенные с пористостью 6-10 %.

Нижнепермский карбонатный НГК оценивается как наиболее перспективный в пределах Сакмаро-Илекского, Соль-Илецкого нефтегазогеологических районов. Здесь открыто Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение, находящееся в промышленной разработке. На Нагумановском месторождении газ артинской газоконденсатной залежи имеет следующий состав: метан 72-81, этан 4,6-7,4, пропан 2,9-5,9, сероводород 2,9-8,0, углекислый газ 2,3-3,9 %. Плотность газа 0,735-0,740 г/см^3, массовая концентрация конденсата 140 г/м^3.

В разрезе скв. 501 Вершиновская нижнепермский НГК вскрыт в интервале 4883-5353 м и представлен рифогенными и органогенно-обломочными известняками ассельского возраста нижней перми. В интервале 4951-4963 м, по результатам интерпретации ГИС, выделен продуктивный пласт с пористостью 5-12 %, нефтегазонасыщенностью 60-80 %, проницаемый по микрометодам.

В результате испытания на приток (интервал 5359-5369 м башкирских и интервал 5285-5345 м ассельских отложений) получены притоки пластовой воды. В интервале перфорации 4875-4940 м получен приток пластовой воды с пленкой нефти.

В интервале 4810-5174 м получен приток газа перебитого черной жидкостью с пленкой конденсата. В интервале 4825-5301 м за 58 мин открытого периода получен приток УВ газа, пластовое давление 53,2 МПа. По составу газ метановый (81-85 %) плотностью 0,772-0,840 г/см^3. В интервале 5040-5141 м притока из пласта не получено.

Химический состав природного газа Вершиновской площади, полученный из пробы с глубины 4991,3 м, пластовая температура 114 °С, давление 55,9 МПа: метан 81,3, этан 6,26, пропан 3,28, изобутан 0,52, *н*-бутан 1,16, изопентан 0,47, *н*-пентан 0,45, гексан 0,49, гептан 0,25 об.%.

Результаты моделирования равновесного состава для полученного газа отображены на рис.3. Из полученных данных можно сделать вывод, что жидкая фаза в пластовых условиях при давлении 55,9 МПа может конденсироваться при температурах, не превышающих 102 °С. По данным, полученным из скв. № 501 Вершиновская, температура пласта на глубине 4991,3 м составляет 114 °С, что соответствует зоне существования исключительно газовой фазы.

При миграции газа к поверхности внутрипластовое давление будет понижаться, и для подтверждения возможности конденсации жидких компонентов газа в результате миграции был определен равновесный состав компонентов флюида при давлении 10 МПа (рис.4).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

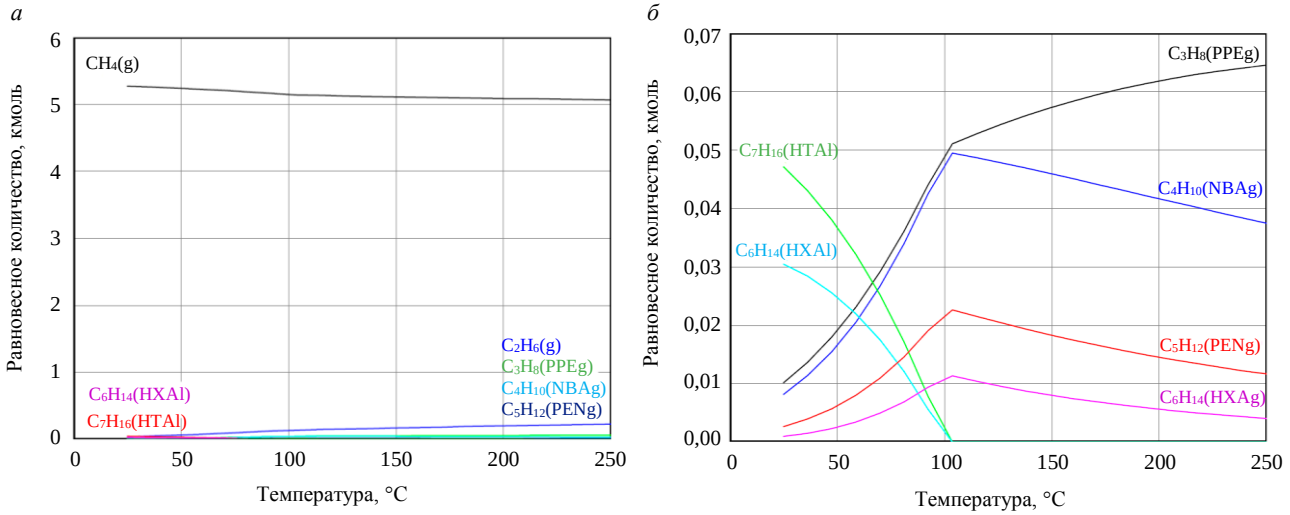


Рис.3. Равновесный состав пластового флюида Вершиновской площади (температура 20-300 °С, давление 55,9 МПа) (*а*), без учета метана и этана (*б*)

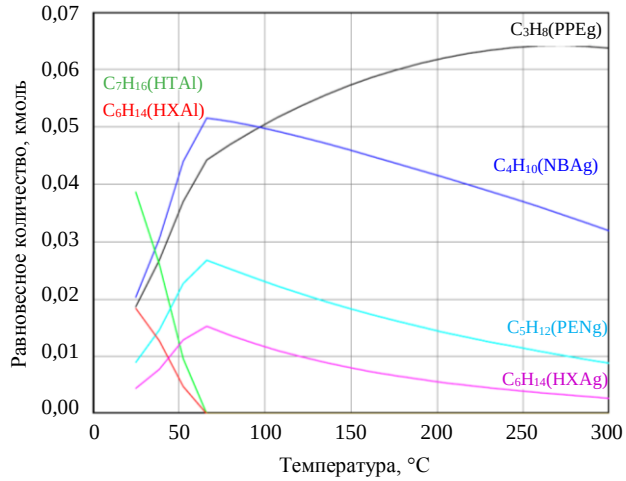


Рис.4. Равновесный состав пластового флюида Вершиновской площади (температура 20-300 °С, давление 10 МПа) без учета метана и этана

Из данных моделирования видно, что при давлении в 10 МПа существование жидкой фазы возможно при температурах, не превышающих 62 °С. Отсюда можно сделать вывод о повышении термической устойчивости жидких углеводородов с ростом пластового давления.

Моделирование равновесного состава флюида, содержащего алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды. Основным упрощением предложенной ранее модели [24] являлась невозможность учитывать ароматические и нафтеновые соединения, входящие в состав пластового флюида. На данном этапе была предпринята попытка внесения в модель изменений, которые позволят снять данные ограничения. В качестве исходного состава для моделирования была принята система, состоящая из эквимолярного количества метилциклогексана (представитель нафтенов), метилбензола (представитель ароматических соединений), 2-метилгексана (представитель алифатических). Зависимость равновесного состава от температуры при давлении 10 МПа представлена на рис.5.

Из результатов моделирования следует, что с ростом температуры уменьшается количество нафтеновых углеводородов (метилциклогексан) за счет дегидрирования и термического крекинга, и, в свою очередь, наблюдается рост количества жидких алифатических (2-метилгексан) и ароматических (метилбензол) углеводородов до достижения температуры 170-190 °С, после чего их количество также начинает убывать за счет перехода в газообразное состояние. Результаты моделирования показывают, что при давлении 10 МПа жидкие компоненты изучаемой системы могут существовать при температурах ниже 375 °С. На основании модели можно отметить, что с ростом температуры формирования пластового флюида в нем будет преобладать алифатическая и ароматическая составляющие.

Полученные результаты термодинамического моделирования для оценки возможности существования индивидуальных компонентов жидкой нефти, газообразного пластового флюида и твердой массы керогена в различных термобарических условиях должны быть дополнено аналитическими данными пиролитических исследований углеводородов, экстрактов битумоидов из керна и

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

изучением их кинетических характеристик. Такие исследования широко применяются для оценки фазовых состояний в осадочных бассейнах Китая [39].

Альтернативные подходы к определению граничных значений фазовых переходов углеводородов. Термическим крекингом принято называть процесс расщепления длинноцепочечных углеводородов с образованием более коротких. При атмосферном давлении данный процесс реализуется при температурах выше 300 °С. В подобных условиях будет наблюдаться фазовый переход большинства жидких компонентов нефти в газообразную форму, а также крекинг твердых асфальтенов, смол и парафинов с образованием более простых углеводородов. Как и процессы образования нефтей из твердого керогена, данные процессы будут протекать по свободнорадикальным и карбоний-ионным механизмам [40, 41]. Как правило, основными факторами, влияющими на степень термического разложения высокомолекулярных углеводородов, являются термобарические характеристики, время экспозиции при данных условиях и состав исходного органического материала.

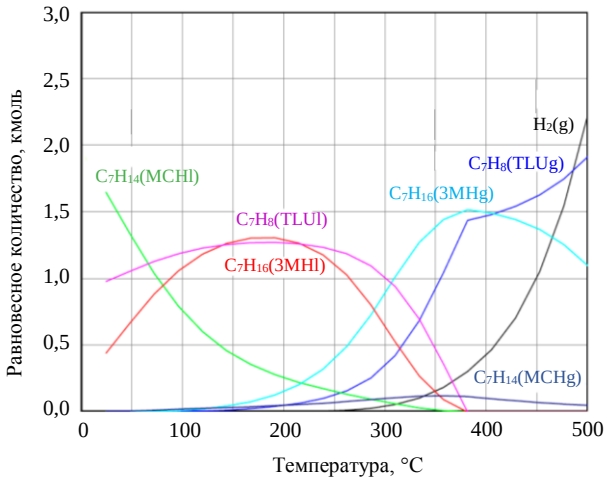


Рис.5. Влияние температуры на равновесный состав системы (метилциклогексан, метилбензол, 2-метилгексан) при давлении 10 МПа

C_7H_{14}(MCHl) – метилциклогексан (жидкий);
C_7H_{14}(MCHg) – метилциклогексан (газ);
C_7H_{16}(3MHl) – 2-метилгексан (жидкий);
C_7H_{16}(3MHg) – 2-метилгексан (газ);
C_7H_8(TLUl) – метилбензол (жидкий);
C_7H_8(TLUg) – метилбензол (газ); H_2(g) – водород (газ)

Степень термического крекинга жидких углеводородов нефти увеличивается с глубиной залегания и достигнет максимума в зоне, расположенной ниже так называемого нефтяного окна (или «главной зоны нефтеобразования» по Н.Б.Вассоевичу [17]), которое обычно ограничивается глубиной около 4-5 км и температурой 150-180 °С [17, 18, 42].

Изучение физико-химических равновесий между жидкими, твердыми и газообразными компонентами нефти позволило сделать выводы о закономерностях связи между составом и диапазоном термобарических условий ее образования. Так, согласно С.Н.Обрядчикову [43], можно выделить два типа нефтей:

• нефти, образовавшиеся в температурном диапазоне 250-300 °С – в составе преобладают метановые углеводороды нормального строения с незначительными примесями нафтеновых углеводородов;

• нефти, которые образовались при низких температурах (менее 150 °С) – в составе преобладают шестичленные нафтены, а метановые УВ представлены преимущественно изомерными формами.

Исходя из данной классификации, на основании соотношения количества циклогексана и метилциклопентана [44], определен теоретический температурный диапазон образования нефтей – от 150 °С (район Грозного, СССР) до 250 °С (Мидвей Калифорния, США), 290 °С (Ист Техас, США) 310 °С (Майкоп, Северный Кавказ, СССР) и 340 °С (Винклер, Техас США). Это свидетельствует о существовании четкой корреляции между составом исследованных нефтей и термобарическими условиями их образования, что может быть использовано при моделировании в исследовании. Данный факт подтвержден многочисленными исследованиями по всему миру. Например, в глубокозалегающих коллекторах центральной части Северного моря (Великобритания) нефть получена из пласта, температура которого составляла 174-195 °С; исследование образцов показало минимальную степень ее термического крекинга [45]. Также во впадине Цзичжун в бассейне Бохайского залива (Китай) притоки жидких углеводородов были получены из коллектора с пластовой температурой 190-201 °С [46]. Аналогично легкая нефть была получена из скважины Лунтан-1 (LT1) на поднятии Табей на глубине до 8260 м и при температуре до 171 °С [47]. Таким образом, можно говорить не только о больших глубинах сохранения жидких углеводородов (в районах с аномально низкими температурами), но и о существенно различной предельной температуре существования жидких углеводородов в разных бассейнах, что может быть связано с рядом различных факторов, влияющих на стабильность жидких фракций нефти.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

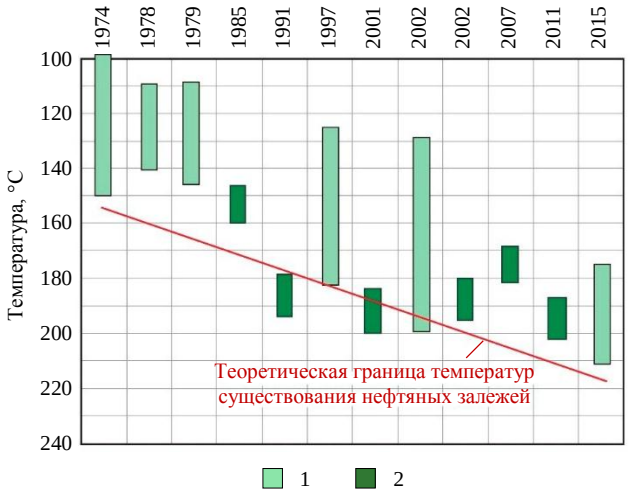


Рис.6. Теоретическая граница возможности существования нефтяных залежей [21, 52]
1 – теоретические допущения; 2 – открытые залежи

В качестве факторов, потенциально влияющих на стабильность нефти, рассматриваются высокое давление, быстрый нагрев, а также кратковременное пребывание при высоких температурах [24, 48, 49]. Важно отметить, что присутствие глинистых минералов в составе пласта коллектора, наоборот, относится к неблагоприятным факторам, влияющим на термическую устойчивость жидких углеводородов [50, 51].

Избыточное давление замедляет созревание органического вещества и образование нефти за счет увеличения энергии активации термического крекинга [48]. Стабильность нефтяного состава сильно различается в разных осадочных бассейнах в зависимости от термобарических условий. Так, благодаря развитию современных технологий геологической разведки была установлена возможность существования углеводородов на больших глубинах (рис.6) [24, 25].

В самом общем случае и температура, и давление являются функцией глубины залегания, и, соответственно, на больших и сверхбольших глубинах высоким давлениям должны соответствовать высокие температуры.

Поскольку давление может подавлять термическое преобразование углеводородов, возможность сохранения жидких и газообразных углеводородов в условиях повышенного давления будет осуществляться на больших глубинах. Аномально высокое давление также может замедлять уплотнение вышележащих отложений, что способствует формированию и сохранению глубоких и сверхглубоких зон с высокой остаточной пористостью [22, 25, 53], типичными примерами являются газовые месторождения Кешен в Таримском бассейне, Келасу и Дабей в Кукаинской впадине Джунгарского бассейна [54].

В работах, посвященных изучению термобарических условий глубокозалегающих скоплений углеводородов [24-26, 55], выделяются следующие типы бассейнов:

- осадочные бассейны высоких давлений и высоких температур;
- осадочные бассейны высоких давлений и низких температур;
- осадочные бассейны низких давлений и высоких температур.

В последних работах предлагаются новые индикаторы для определения степени конверсии нефти в газ, позволяющие судить о стабильности нефти и дающие возможность прогнозирования фазового распределения углеводородов в глубоких коллекторах [23]. В качестве такого индикатора можно использовать количество алмазоидов – класса нефтяных соединений, уникальная термическая стабильность которых приводит к их постепенной концентрации в процессе крекинга [56]. Степень конверсии нефти в газ также может быть оценена и более традиционным способом по соотношению газ/нефть при допущении, что коллектор рассматривается как замкнутая система, а содержащиеся в нем углеводороды рассматриваются как реагенты и продукты [57, 58]. Индикатор степени конверсии был предложен при изучении уникального осадочного бассейна Китая – Таримского, где была возможность изучить состав залежей в широком диапазоне глубин, температур, а также исследовать факторы, влияющие на стабильность нефти (с использованием скорректированного метода определения алмазоидов Даля и др. с оценкой влияния степени восстановления серы). Основной задачей исследования являлось выявление корреляции между факторами, определяющими стабильность нефти и ее состава путем сравнения механизмов генезиса нефти и газа в разных коллекторах.

Работы по Таримскому бассейну, где были изучены около 90 нефтей из кембрийских и ордовикских отложений на больших глубинах, показали возможность определения граничных условий преобразования нефти [39]. Нефти были проанализированы на наличие биомаркеров, алмазоидов и тиадиамондоидов, и по ним были определены соотношения газ/нефть.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 815-832
© О.М.Прищепа, Д.С.Луцкий, С.Б.Киреев, Н.В.Синица, 2024

Для трех районов в Таримском осадочном бассейне (Тажонг, Табей и Шунбей), где выявлены углеводороды на больших глубинах, максимальные глубины притоков легкой нефти 8260 м, температура на забое скважин при этом довольно низкая –171 °С, с использованием индикатора степени конверсии – количества алмазоидов (EOGC) определена максимальная температура, при которой могут сохраняться жидкие углеводороды [39]. Также отмечено, что на преобразование нефти существенное влияние оказывает показатель восстановления серы. Так, в районе Тажонг выделены нефти, не испытавшие влияния восстановления серы (TSR). В районе Тажонг отмечаются более высокие значения EOGC (28,0-49,2%), чем для двух других (Табей 0-9,7 %) и (Шунбей 0-32,7 %). Сделан вывод, что большая продолжительность нагрева (< 5 млн лет) при высоких температурах (> 150 °С) могла быть причиной более низких значений EOGC в районах Табей и Шунбей.

Нефть может быть полностью преобразована в газ с преобладанием метана, если она подвергалась воздействию высоких температур в течение более длительного времени, как это показано на примере газовых залежей нижнего кембрия в бассейне Сычуань. В этом случае нефть нагревалась со скоростью 1 °С/млн лет с момента ее генерации и аккумуляции в резервуар и выдерживала температуру > 200 °С в течение 50 млн лет. Термохимическое восстановление сульфатов, обнаруживаемых в нефти, увеличило конверсию нефти в газ, что привело к увеличению значений EOGC от 30 % для не испытавших воздействие TSR, до 98 % для подвергшихся такому воздействию. Аналогичный случай повышенного EOGC из-за влияния TSR известен в формации Смаковер в Мексиканском заливе.

Согласно полученным выводам, жидкие углеводороды в районах Табей и Шунбей могут сохраняться при температуре > 200 °С и на глубине > 9500 м (геотермальный градиент 19 °С/км). Точный порог температуры и глубины, на которой жидкая нефть преобразовывается в газ можно оценить и с помощью кинетического моделирования.

Предполагается, что процесс крекинга нефти с получением газа может быть описан с помощью набора параллельных реакций первого порядка [49], т.е. использованием постоянного частотного коэффициента 1,78 × 1014 $с^{-1}$ и энергии активации, распределенных по Гауссу [$\sigma = 2{,}5\%E_0$], что можно применить для моделирования крекинга нефти.

Так, в Таримском бассейне, фиксируя текущие значения EOGC путем кинетического моделирования, можно определить, что максимальные температура и глубина, при которых нефть сохраняется в отдельной жидкой фазе (EOGC < 51 %), достигает 9800 м и температур до 205 °С в районе Табей, до 7000 м и 170 °С в районе Тажонг, где не наблюдается воздействие TSR (рис.7), и лишь около 6100 м и 150 °С, где такое влияние существенно.

Таким образом, имеется несколько путей оценки глубины и температуры конверсии нефти в газ, позволяющих судить о стабильности нефти и прогнозировать фазовое распределение углеводородов на больших и сверхбольших глубинах. Важнейшим условием получения объективных представлений как при термодинамическом моделировании, так и при использовании количества алмазоидов в качестве индикатора, характеризующихся термической стабильностью в процессе крекинга, является достоверная информация о составе углеводородов.

Заключение. Осадочные бассейны с широко развитыми залежами УВ на больших и сверхбольших глубинах уверенно типизируются по перспективности, определяемой соотношением температуры к пластовым давлениям, геотермическим градиентом, наличием (или прогнозом) толщ, содержащих специфическое органическое вещество, и принадлежностью к определенной геодинамической (тектонической) обстановке, определяющей скорость нарастания температуры при погружении и время ее воздействия.

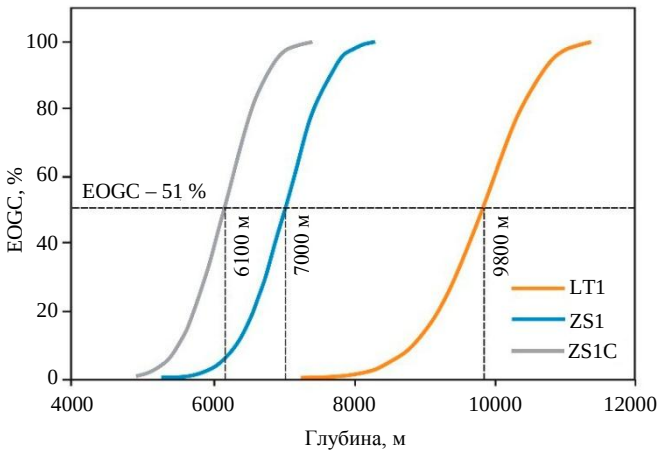


Рис.7. Зависимость EOGC от глубины захоронения, полученная с помощью кинетического моделирования [57]

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Одним из существенно недооцененных факторов для больших глубин, не включенных в технологию бассейнового моделирования, является фактор времени (который относится и к скорости погружения и ко времени воздействия высоких температур). Эффективное время нагрева существенно влияет на фазовый состав ранее образованных, но перемещенных на сверхбольшие глубины углеводородных скоплений.

Возможность сохранения нефтяных и газоконденсатных, значимых по величине запасов, залежей на больших и сверхбольших глубинах в 8-10 км определяется как низким геотермическим градиентом, аномально большими давлениями, так и быстрой скоростью нагрева. Выявление газовых залежей в условиях прогрессирующего крекинга нефти или при сравнительно низких температурах не лимитировано сверхвысокими давлениями, возможно, до глубины 10-12 км.

В целом, термодинамическое моделирование свидетельствует о возможности сохранения УВ при гораздо более высоких температурах, чем в стандартных балансовых уравнениях в случае интенсивного погружения ранее сформированных в условиях «классических» температур и катагенеза нефтяных и газоконденсатных скоплений. Наращивание доли газов и метана с глубиной является следствием термического крекинга высокомолекулярных соединений, в том числе жидких, образование которых непосредственно не связано с исчерпанием потенциала нефтегазоматеринских толщ больших глубин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Данильев С.М., Секерина Д.Д., Данильева Н.А.* Локализация участков развития геомеханических процессов в подземных выработках по результатам трансформационно-классификационного анализа сейсморазведочных данных // Записки Горного института. 2024. Т. 266. С. 260-271.

2. *Кожанов Д.Д., Большакова М.А.* Оценка вклада докембрийских отложений в формировании нефтеносности восточной части Волго-Уральского бассейна по результатам моделирования // Записки Горного института. 2024. Т. 266. С. 199-217.

3. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 500 с.

4. *Peters K.E., Kontorovich A.Eh., Huizinga B.J. et al.* Multiple Oil Families in the West Siberian Basin // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1994. Vol. 78. Iss. 6. P. 893-909. DOI: 10.1306/a25fe3dd-171b-11d7-8645000102c1865d

5. *Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парпарова Г.М. и др.* Нефтегазообразование в отложениях доманиковского типа. Л.: Недра, 1986. 246 с.

6. *Nefedov Y., Gribanov D., Gasimov E. et al.* Development of Achimov deposits sedimentation model of one of the West Siberian oil and gas province fields // Reliability: Theory & Applications. 2023. Vol. 18. Special Issue 5 (75). P. 441-448.

7. *Черданцев Г.А., Жарков А.М.* Перспективы нефтегазоносности верхнепермских отложений юго-западной части Вилюйской синеклизына основе анализа обстановок осадконакопления и геохимических условий нефтегазоносности // Записки Горного института. 2021. Т.251. С. 698-711. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.9

8. *Белов Г.В.* Расчет равновесного состава и свойств термодинамических систем при повышенных давлениях // Математическое моделирование. 2001. Т. 13. № 8. С. 9-12.

9. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.

10. *Балицкая Е.Д., Плотникова И.Н., Балицкий В.С. и др.* Метаморфизм водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких термобарических параметрах и оценка глубин существования нефти в земных недрах (эксперимент с использованием флюидных включений) / Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа – XXI век: Материалы Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 150-летию академика АН СССР И.М.Губкина и 110-летию академика АН СССР и РАН А.А.Трофимука, 14-15 сентября 2021, Новосибирск, Россия. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2021. С. 61-64.

11. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.: Государственное издательство технико-теоритической литературы, 1950. 492 с.

12. *Коржинский Д.С.* Избранные труды. Основы метасоматизма и метамагматизма. М.: Наука, 1993. 239 с.

13. Очерки физико-химической петрологии / Отв. ред. В.А.Жариков, А.А.Маракушев, Л.Л.Перчук. М.: Наука, 1969. Т. 1. 326 с.

14. *Маракушев С.А., Белоногова О.В.* Термодинамические факторы естественного отбора в автокаталитических химических системах // Доклады Академии наук. 2012. Т. 444. № 1. С. 92-97.

15. *Helgeson H.C., Richard L., McKenzie W.F. et al.* A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. Vol. 73. Iss. 3. P. 594-695. DOI: 10.1016/j.gca.2008.03.004

16. *Pepper A.S., Corvi P.J.* Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen // Marine and Petroleum Geology. 1995. Vol. 12. № 3. P. 291-319. DOI: 10.1016/0264-8172(95)98381-E

17. *Вассоевич Н.Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1967. № 11. С. 135-156.

18. *Неручев С.Г.* Закономерности преобразования рассеянного органического вещества в погружающихся осадках как основа для диагностики нефтепроизводивших отложений / Генезис нефти и газа: Доклады, представленные на Всесоюзное совещание по генезису нефти и газа, г. Москва, февраль 1967 г. М.: Недра, 1967. С. 71-77.

19. *Кудрявцев Н.А.* Генезис нефти и газа. Л.: Недра, 1973. 216 с.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

20. *Аммосов И.И., Малинин С.И.* Стадии изменения углей и вмещающих пород / Геология углей Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1965. С. 5-26.

21. *Косенкова Н.Н., Сынгаевский П.Е., Хафизов С.Ф.* Обзор современных представлений о процессах формирования залежей углеводородов на больших глубинах // Нефтяное хозяйство. 2022. № 5. С. 6-12. DOI: 10.24887/0028-2448-2022-5-6-12

22. *Волож Ю.А., Гогоненков Г.Н., Милетенко Н.В., Петров Е.И.* Освоение ресурсов нефти из глубоких горизонтов традиционных регионов нефтедобычи // Геология нефти и газа. 2021. № 6. С. 7-21. DOI: 10.31087/0016-7894-2021-6-7-21

23. *Керимов В.Ю., Осипов А.В., Мустаев Р.Н. и др.* Условия формирования и развития пустотного пространства на больших глубинах // Нефтяное хозяйство. 2019. № 4. С. 22-27. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-4-22-27

24. *Prischepa O.M., Martynov A.V., Nefedov Yu.V. et al.* Theoretical and methodological approaches to identifying deep accumulations of oil and gas in oil and gas basins of the Russian Federation // Frontiers in Earth Science. 2023. Vol. 11. № 1192051. DOI: 10.3389/feart.2023.1192051

25. *Zhanli Ren, Junping Cui, Kai Qi et al.* Control effects of temperature and thermal evolution history of deep and ultra-deep layers on hydrocarbon phase state and hydrocarbon generation history // Natural Gas Industry B. 2020. Vol. 7. Iss. 5. P. 453-461. DOI: 10.1016/j.ngib.2020.09.003

26. *Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J.L., Vandenbroucke M.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking // Organic Geochemistry. 1992. Vol. 19. Iss. 1-3. P. 173-189. DOI: 10.1016/0146-6380(92)90035-V

27. *Нандиянто Асеп Б.Д., Нуграха Вилли К., Юстиа Интан и др.* Изотерма и кинетическая адсорбция частиц рисовой шелухи как модельного адсорбента для решения проблем устойчивой добычи золота в результате выщелачивания ртути // Записки Горного института. 2024. Т. 265. С. 104-120.

28. *Fialkovsky I.S., Litvinova T.E., Lutsky D.S., Alexeev A.A.* Determination of the parameters of thermodynamic stability constants of bromide complexes of rare earth metals for modeling the optimal regimes of hydrometallurgical extraction // Arab Journal of Basic and Applied Sciences. 2022. Vol. 29. Iss. 1. P. 1-9. DOI: 10.1080/25765299.2021.2015897

29. *Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Bolotov V.A. et al.* Thermodynamic Characteristics of the Hydrogen Sulfide Sorption Process by Ferromanganese Materials // ACS Omega. 2022. Vol. 7. Iss. 3. P. 3007-3015. DOI: 10.1021/acsomega.1c06037

30. *Пашкевич М.А., Коротаева А.Э., Матвеева В.А.* Экспериментальное моделирование системы болотных биогеоценозов для повышения эффективности очистки карьерных вод // Записки Горного института. 2023. Т. 263. С. 785-794.

31. *Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др.* Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 4. С. 3-21.

32. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. et al.* Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming // Geochemistry International. 2001. Vol. 39 (11). P. 1108-1119.

33. *Поваров В.Г., Ефимов И.И.* Применение модели UNIFAC в расчете физико-химических свойств экотоксикантов для технологических и экоаналитических целей // Записки Горного института. 2023. Т. 260. С. 238-247. DOI: 10.31897/PMI.2023.41

34. *Халифа А.А., Бажин В.Ю., Устинова Я.В., Шалаби М.Э.Х.* Изучение особенностей кинетики процесса получения окатышей из красного шлама в потоке водорода // Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 261-270. DOI: 10.31897/PMI.2022.18

35. *Litvinova T., Kashurin R., Lutskiy D.* Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media // Materials. 2023. Vol. 16. Iss. 8. № 3140. DOI: 10.3390/ma16083140

36. *Helgeson H., Richard L., McKenzie W. et al.* A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks // Geochimica et cosmochimica acta. 2009. Vol. 73. P. 594-695. DOI: 10.1016/j.gca.2008.03.004

37. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the National Chemical Laboratory for Industry. 1988. Vol. 83. P. 27-121.

38. *Holland T.J.B., Powell R.* An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // Journal of Metamorphic Geology. 1998. Vol. 16. Iss. 3. P. 309-344. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x

39. *Daowei Wang, Chunfang Cai, Lu Yun et al.* Controls on petroleum stability in deep and hot reservoirs: A case study from the Tarim Basin // Marine and Petroleum Geology. 2023. Vol. 147. № 106014. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.106014

40. *Lewan M.D.* Experiments on the role of water in petroleum formation // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. Vol. 61. Iss. 17. P. 3691-3723. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00176-2

41. *Lewan M.D.* Sulphur-radical control on petroleum formation rates // Nature. 1998. Vol. 391. № 6663. P. 164-166. DOI: 10.1038/34391

42. *Mackenzie A.S., Quigley T.M.* Principles of Geochemical Prospect Appraisal // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1988. Vol. 72. Iss. 4. P. 399-415. DOI: 10.1306/703c8ea2-1707-11d7-8645000102c1865d

43. *Обрядчиков С.Н.* Температурные условия образования нефти в природе // Нефтяное хозяйство. 1946. № 3-4. С. 39-44.

44. *Лурье М.А., Шмидт Ф.К.* К вопросу о происхождении нефти. Гетерокомпоненты, изотопия углерода и серы нефтей как генетические показатели. Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета, 2013. 209 с.

45. *Pepper A.S., Dodd T.A.* Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: oil-gas cracking // Marine and Petroleum Geology. 1995. Vol. 12. Iss. 3. P. 321-340. DOI: 10.1016/0264-8172(95)98382-F

46. *Zhao Xianzheng, Jin Fengming, Wang Quan et al.* Niudong 1 ultra-deep and ultra-high temperature subtle buried hill field in Bohai Bay Basin: Discovery and significance // Acta Petrolei Sinica. 2011. Vol. 32. № 6. P. 915-927. DOI: 10.7623/syxb201106001

47. *Guangyou Zhu, Alexei V. Milkov, Jingfei Li et al.* Deepest oil in Asia: Characteristics of petroleum system in the Tarim basin, China // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. Vol. 199. № 108246. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.108246

48. *Hao Fang, Zou Hua-yao, Ni Jian-hua et al.* Evolution of Overpressured Systems in Sedimentary Basins and Conditions for Deep Oil/Gas Accumulation // Earth Science. 2002. Vol. 27. № 5. P. 610-615.

49. *Waples D.W.* The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics // Organic Geochemistry. 2000. Vol. 31. Iss. 6. P. 553-575. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00023-1

50. *Seewald J.S.* Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins // Nature. 2003. Vol. 426. № 6964. P. 327-333. DOI: 10.1038/nature02132

51. *Tannenbaum E., Kaplan I.R.* Role of minerals in the thermal alteration of organic matter–I: Generation of gases and condensates under dry condition // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985. Vol. 49. Iss. 12. P. 2589-2604. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90128-0

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

52. *Caineng Zou, Jinhu Du, Chunchun Xu et al.* Formation, distribution, resource potential, and discovery of Sinian–Cambrian giant gas field, Sichuan Basin, SW China // Petroleum Exploration and Development. 2014. Vol. 41. Iss. 3. P. 306-325. DOI: 10.1016/S1876-3804(14)60036-7

53. *Захаров Л.А., Мартюшев Д.А., Пономарева И.Н.* Прогнозирование динамического пластового давления методами искусственного интеллекта // Записки Горного института. 2022. Т. 253. С. 23-32. DOI: 10.31897/PMI.2022.11

54. *Lu Xuesong, Zhao Mengjun, Liu Keyu et al.* Forming condition and mechanism of highly effective deep tight sandstone gas reservoir in Kuqa foreland basin // Acta Petrolei Sinica. 2018. Vol. 39. № 4. P. 365-378. DOI: 10.7623/syxb201804001

55. *Осипов А.В., Керимов В.Ю., Василенко Е.И., Монакова А.С.* Условия формирования углеводородных систем в глубокопогруженных отложениях юго-восточной части Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // SOCAR Proceedings. 2019. № 1. С. 4-18. DOI: 10.5510/OGP20190100374

56. *Dahl J.E., Moldowan J.M., Peters K.E. et al.* Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking // Nature. 1999. Vol. 399. № 6731. P. 54-57. DOI: 10.1038/19953

57. *Claypool G.E., Mancini E.A.* Geochemical Relationships of Petroleum in Mesozoic Reservoirs to Carbonate Source Rocks of Jurassic Smackover Formation, Southwestern Alabama // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1989. Vol. 73. Iss. 7. P. 904-924. DOI: 10.1306/44b4a28f-170a-11d7-8645000102c1865d

58. *Aleksandrova T., Nikolaeva N., Kuznetsov V.* Thermodynamic and Experimental Substantiation of the Possibility of Formation and Extraction of Organometallic Compounds as Indicators of Deep Naphthogenesis // Energies. 2023. Vol. 16. Iss. 9. № 3862. DOI: 10.3390/en16093862

Авторы: **О.М.Прищепа,** *д-р геол.-минерал. наук, заведующий кафедрой, prischepa_om@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0001-8404-7073 (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия),* **Д.С.Луцкий,** *канд. техн. наук, доцент, https://orcid.org/0000-0002-9124-0418 (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия),* **С.Б.Киреев,** *заведующий лабораторией, https://orcid.org/0000-0003-2127-2702 (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия),* **Н.В.Синица,** *аспирант, https://orcid.org/0009-0001-9508-0749 (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия).*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0