

ОТРАЖЕНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГЕОТЕРМИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЗЕМЛИ

Навроцкий Олег Константинович, главный научный сотрудник, Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики, 410012, Российская Федерация, Саратовская обл., г. Саратов, ул. Московская, 70, oknavr01@gmail.com, профессор, доктор геолого-минералогических наук, действительный член Академии горных наук, заслуженный геолог РФ; Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Зинченко Иван Андреевич, начальник отдела геологического моделирования, Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики, 410012, Российская Федерация, Саратовская обл., г. Саратов, ул. Московская, 70, ZinchenkoIA@rusgeology.ru

Меркулов Олег Игоревич, управляющий директор, Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики, 410012, Российская Федерация, Саратовская обл., г. Саратов, ул. Московская, 70, MerkulovOI@rusgeology.ru, кандидат геолого-минералогических наук

Зотов Алексей Николаевич, исполнительный директор, главный геолог, ООО «Лукбелойл», 410056, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Ульяновская, 42, Zotov@lukbeloil.com

Прочухан Константин Юрьевич, кандидат химических наук, менеджер технологических проектов повышения нефтеотдачи пластов, ООО «Газпромнефть – Технологические партнерства», г. Санкт-Петербург, ул. Якубовича, 24 лит. А., prochukhanky@list.ru

Наука к природным факторам, обеспечивающим современное геотермическое поле Земли, относит тепло гравитационной дифференциации, радиогенное тепло, аккреционное тепло, тепло приливного трения, ротационное тепло. Наиболее полно оценены первые четыре источника. Особняком стоят экзотермические реакции, которые объясняются либо особенностями постседиментационных изменений осадочных пород, либо особыми гидрогеологическими условиями. Установлено, что образование углеводородов относится к реакциям экзотермического характера, причем эффект прироста температур настолько силен, что изменяет геотермическую кривую, создаваемую эндогенным теплом. Вид геотермической кривой носит локально-выпуклый характер. В этой зоне образуются углеводороды и формируется залежь. Этот процесс показан на примере нефтегазового месторождения в коллекторах бобриковского возраста в северо-западном обрамлении Прикаспийской впадины. Более того, детализируя шаг замеров температур по глубине, фиксируется зона водонефтяного контакта. Геолого-геохимический материал дает основание несколько детализировать представления об органической теории генезиса нефти и газа, в частности о температурах, создаваемых самими осадочными отложениями при их попадании в условия более высоких температур и давлений.

Ключевые слова: геотермическое поле, формы геотермических кривых, экзотермические реакции, углеводороды, Прикаспийская впадина, коллекторы бобриковского возраста, нефтеорганический синтез, залежь, водонефтяной контакт

REFLECTION OF EXOTHERMIC REACTIONS OF HYDROCARBON FORMATION IN THE EARTH'S GEOTHERMAL FIELD

Navrotsky Oleg K., D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Full Member of the Academy of Mining Sciences, Honored Geologist of the Russian Federation, Saratov National Research University named after N. G. Chernyshevsky, 83 Astrakhanskaya st., Saratov, 410012, Russian Federation; Chief Researcher, JSC "NVNIIGG", 70 Moskovskaya, st. Saratov, 410012, Russian Federation, oknavr01@gmail.com

Zinchenko Ivan A., Head of Geological Modeling Department, JSC "NVNIIGG", 70 Moskovskaya, st. Saratov, 410012, Russian Federation, ZinchenkoIA@rusgeology.ru

Merkulov Oleg I., PhD in Geology and Mineralogy, Managing director, JSC "NVNIIGG", 70 Moskovskaya, st. Saratov, 410012, Russian Federation, MerkulovOI@rusgeology.ru

Zotov Aleksey N., Executive Director, Chief Geologist, LLC "Lukbeloil", 42 Ul'yanovskaya st., Saratov, 410056, Russian Federation, Zotov@lukbeloil.com

Prochukhan Konstantin Yu., Enhanced oil recovery technology project manager, «Gazpromneft – Technological Partnership» LLC, St. Petersburg, Yakubovich street, 24 lit. A

The heat of gravitational differentiation, radiogenic heat, accretion heat, heat of tidal friction, and rotational heat are natural factors that provide the modern geothermal field of the Earth. The first four sources are primarily evaluated. Exothermic reactions stand apart, which are explained either by the peculiarities of postsedimentary changes in sedimentary rocks, or by special hydrogeological conditions. It has been established that the formation of hydrocarbons refers to reactions of an exothermic nature, and the effect of the temperature increase is so strong that it changes the geothermal curve created by endogenous heat. The geothermal curve is locally convex. In this zone, hydrocarbons and its accumulation are formed. This process is shown on the example of an oil and gas field in reservoirs of the Bobrikov horizon in the northwestern framing of the Caspian Basin. Moreover, by detailing the step of temperature measurements in depth, the zone of oil-water contact is fixed. Geological and geochemical material gives reasons to detail the ideas about the organic theory of the genesis of oil and gas, in particular about the temperatures created by the sedimentary deposits themselves when they get into conditions of higher temperatures and pressures.

Key words: geothermal field, geothermal curve shapes, exothermic reactions, hydrocarbons, Caspian Basin, reservoirs of Bobrikov horizon, petroleum synthesis, accumulation, oil-water contact

Adhuc sub iudice lis est

(А спор продолжается и поныне – лат.)

В настоящее время принято считать, что тепловое поле Земли, геотермические особенности территорий являются главными причинами созревания органического вещества в осадочных породах до уровня углеводов и до конечной стадии его преобразования – графита.

Наука к природным факторам, обеспечивающим современное геотермическое поле Земли, относит тепло гравитационной дифференциации, радиогенное тепло, аккреционное тепло, тепло приливного трения, ротационное тепло. Наиболее полно первые четыре источника оценены в работе [1].

Особняком стоят экзотермические реакции, которые объясняются либо особенностями постседиментационных изменений осадочных пород, либо особыми гидрогеологическими условиями [2–4].

Исследуя особенности геотермического поля нефтегазовых месторождений в пределах северо-западного обрамления Прикаспийской впадины, было обращено внимание на работы регионального характера, которые касались геотермической характеристики глубоко залегающих горизонтов по всему земному шару [5, 6].

Множество (500 скважин) исследуемых термограмм, более 300 рассчитанных уравнений, характеризующих геотермический режим различных осадочно-породных бассейнов мира и проведенная на этой основе их классификация, позволили выделить несколько типов геотермических кривых.

Так, например, для Европейской части России выделяются:

- вогнутый вид;
- выпуклый вид;
- линейный вид.

При этом форма кривой связывается с характером геологических процессов, например, восходящее движение разогретых флюидов создаёт выпуклый тип геотермической кривой, нисходящие потоки, широкое развитие солей в осадочном чехле – вогнутый и т. д.

Несмотря на многочисленные работы и успехи в этом направлении, остается много дискуссионных и проблемных вопросов. Для нефтегазовой геологии остается нерешенным вопрос местоположения залежей нефти и газа в геотермическом поле Земли, например, какой тип геотермической кривой характерен для залежей УВ.

Однако в работе [7] четко показано, что «нелинейность нарастания температуры служит критерием перспективности бассейна на нефтегазоносность, а плавное нарастание температур указывает на его бесперспективность». Наблюдения показывают, что выпуклость геотермической кривой, кроме всего прочего, связывается с проявлением непосредственно в осадочной толще экзотермических реакций. Например, уплотнение осадочных пород в процессе литогенеза приводит к увеличению температур.

В работе [8] наиболее полно раскрыта интерпретация геотермического режима по формам термограмм. Однако и здесь остается за кадром положение в разрезе нефтегазовых залежей.

С целью установления возможной корреляции между нефтегазовыми залежами в осадочном чехле и геотермическим полем была рассмотрена особенность геологического строения месторождения (Подгорненское) в северо-западном обрамлении Прикаспийской впадины (рис. 1), открытого в отложениях бобриковского возраста.

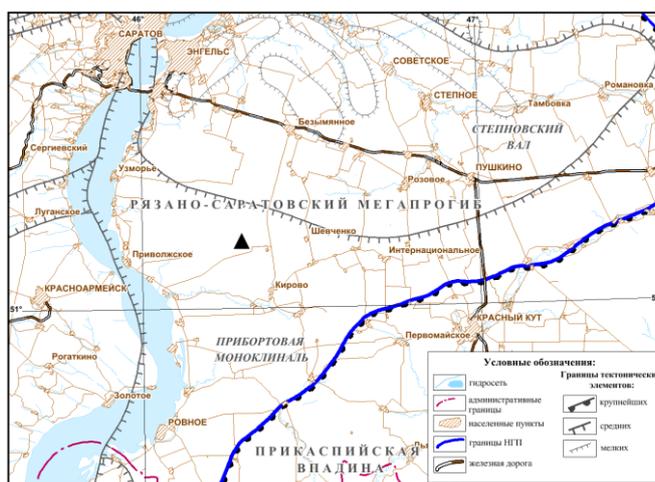


Рис. 1. Схема расположения Подгорненского месторождения

Положение Подгорненского месторождения на региональном профиле северо-западного обрамления Прикаспийской впадины показано на рисунке 2.

Из всех термограмм, характерных для восточного полушария Земли (рис. 3), выбрана наиболее характерная для Прикаспийской впадины (рис. 4).

По результатам анализа геологического строения Подгорненского месторождения УВ установлено, что оно приурочено к зоне экзотермического эффекта (рис. 4).

Таким образом, неоднородность геотермического поля, в частности, зонально-выпуклый характер геотермической кривой указывает на то, что в этой зоне шла экзотермическая реакция генерации углеводородов. Например, термохимическая реакция образования метана из органического вещества протекает с выделением тепла, т. е. носит экзотермический характер:



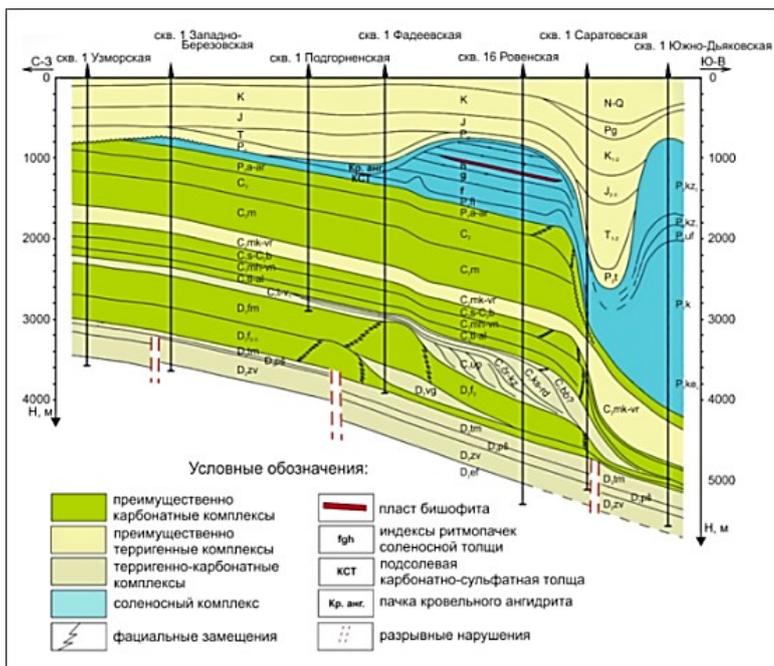


Рис. 2. Геологический разрез осадочного чехла северо-западного обрамления Прикаспийской впадины (Писаренко Ю. А., АО «НВНИИГГ», 2019 г.)

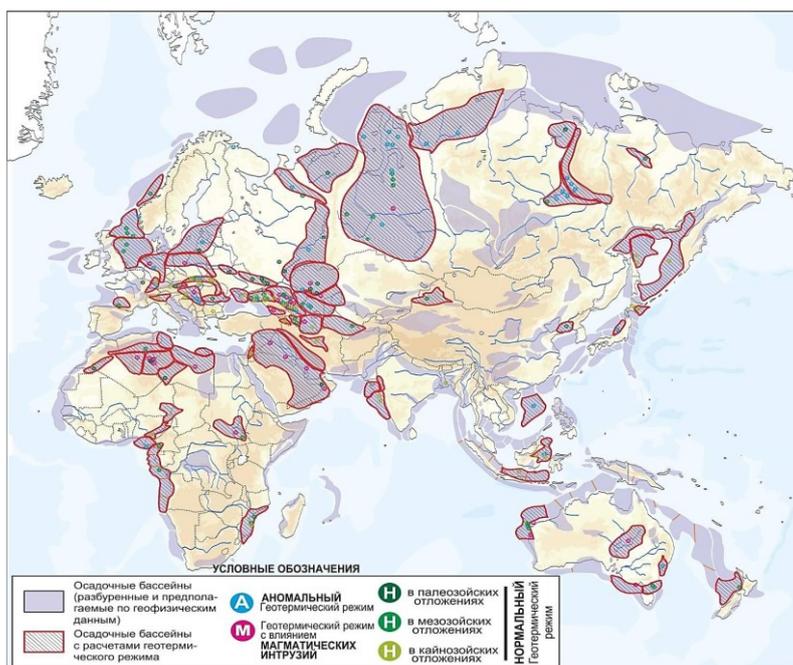


Рис. 3. Карта осадочно-породных бассейнов восточного полушария Земли с рассчитанным геотермическим режимом [5, 6]

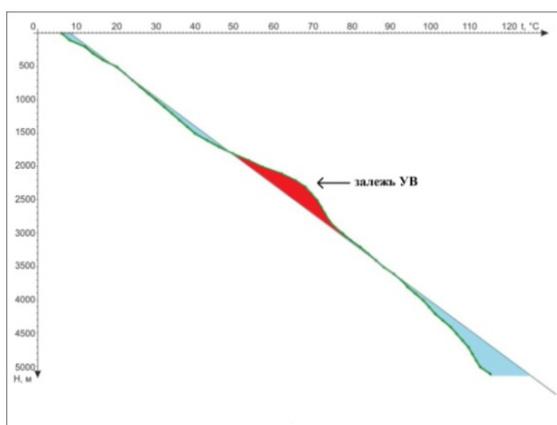


Рис. 4. Характерная термограмма для Прикаспийской впадины

Если учесть, что исходное захороненное органическое вещество (как источник будущих УВ) содержит практически весь набор химических элементов (С, Н, О, S, N, Р), который участвует в образовании углеводородов, гетероатомных соединений, кислых газов, воды, то к экзотермическим реакциям образования УВ присоединяются реакции образования воды:



причем в таком количестве, что могут изменить исходный тип пластовых вод [9]. Строго говоря, практически все химические реакции, охватывающие органическую и неорганическую природу образующихся соединений, могут быть систематизированы по их тепловому эффекту. В данном случае мы рассмотрим химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла во внешнюю среду применительно к процессам образования углеводородов (УВ).

Понимая, что в настоящий момент ни один детерминированный подход не решит задачи генерации углеводородов в недрах Земли, высказано предположение о возможности протекания химических реакций, опираясь на решения технологических операций производства УВ.

Для того чтобы произошло взаимодействие компонентов, вступающих в реакцию, необходимо преодолеть энергетический барьер активации, для чего нужен источник энергии. Это может быть внешняя энергия, внутренний источник (результат межмолекулярного взаимодействия), и время как характеристика процесса, позволяющее оценить совокупность единичных актов превращения веществ [10].

Учитывая глубины залегания нефтяных пластов, таким источником внешней энергии выступают давление и температура, а роль катализатора химических процессов образования углеводородов в пласте берет на себя литологическая матрица, изобилующая химическими элементами, традиционно используемыми в процессах нефтеорганического синтеза.

Поскольку нефть представляет собой смесь углеводородов различного строения, то не приходится добиваться высокой селективности процессов химических превращений.

Возможно, что благодаря именно различному минералогическому составу нефтесодержащих пластов существуют нефти с различным химическим составом и физико-химическими свойствами.

Увеличение количества атомов углерода в цепи углеводорода можно рассмотреть с точки зрения энергетических предпосылок присоединения более легких углеводородов. Учитывая неисключительные условия реализации процесса в пластовых условиях, можно предположить, что в присутствии природных катализаторов низкого

уровня селективности, авторы будут иметь дело с целым набором конкурирующих химических реакций к локальному образованию сложных органических соединений, что, в конечном итоге, приведет к формированию в пластовых условиях некой балансной смеси углеводородов переменного состава.

Возможную аналогию данному процессу можно проследить на примере реакции алкилирования, когда из двух УВ образуется углеводород с более высокой молекулярной массой [11].

В указанном химическом процессе катализатор может быть не обязательно жидким, но и твердым (алюмосиликаты) [12]. При этом данная реакция является экзотермической и идет с выделением значительного количества тепла. С этой целью при технологическом оформлении процесса алкилирования предусмотрен отвод тепла, а именно – для подавления конкурирующих неконтролируемых реакций роста молекулярной массы УВ. Бесконтрольный выход протекания химической реакции алкилирования выше 26 °С чреват ростом содержания в продуктах реакции тяжелых УВ C₁₂₊.

Безусловно, что поступление эндогенного тепла оказывает существенное влияние на химические процессы преобразования УВ. Так как термодинамическая стабильность углеводородов снижается с повышением температуры (в одном гомологическом ряду стабильность соединений падает с повышением молекулярной массы), то в геологической среде возможен распад и образование новых предельных и непредельных химических соединений, которые будут служить сырьем для последующих реакций. Принимая этот факт во внимание, возможно предположить, что создаются условия для протекания и других экзотермических реакций, таких как окисление, олигомеризация и пр.

Еще одним немаловажным фактором, влияющим на превращения углеводородов, вкладом которого не стоит пренебрегать, является радиолит органического вещества под воздействием ионизирующего излучения [13].

В этом случае формируются условия, при которых образуются реакционно активные свободные радикалы, вносящие свой вклад в цепные радикальные реакции органических соединений (в том числе алкилирование, олигомеризация и пр.). Эти реакции, наиболее вероятно, являются основой механизма роста цепи УВ и также являются экзотермическими.

Таким образом, не исключено, что литологическая матрица обладает каталитическими свойствами и может инициировать химические реакции образования и преобразования УВ, а процесс утяжеления нефти в пласте, многообразии фракционного состава и физико-химических свойств обязаны низкой селективности породы как катализатора протекания реакций.

Итак, углеводородная залежь Подгорненского месторождения (рис. 5) фиксируется в геотермическом поле Прибортовой моноклинали в виде зонально резкого увеличения температур, что логично объясняется экзотермическими реакциями образования УВ.

Эффект температурного скачка зафиксирован во многих работах. Сошлемся в этом плане на одну из них.

В работе [14] показаны характерные особенности температурного поля в пределах Пермско-Башкирского свода. Что привлекает внимание в этом исследовании:

– утверждение о том, что геотемпературные графики представляют собой плавные кривые без резких отрицательных или положительных аномалий, что характеризует сравнительно однородный литологический состав пород;

– в то же время фиксируются резкие скачки быстрого нарастания температур. Это связывается с присутствием в разрезе залежи углеводородов, что, безусловно, является хорошим поисковым критерием.

Однако вопрос о причинах повышенных температур в областях скопления углеводородов остался открытым. Можно предположить, что скачки в повышении температур в пределах месторождений обязаны тем же экзотермическим реакциям.

Путем анализа замеров температур в скважине Подгорненского месторождения с шагом 1 м в «зоне экзотермического эффекта» обнаружен резкий скачок понижения температур (рис. 6).

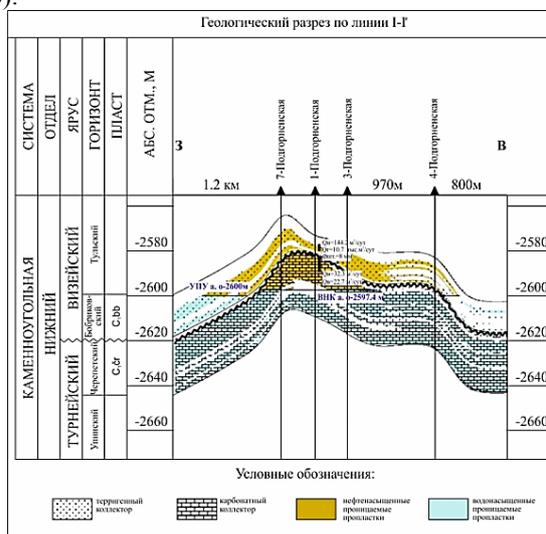


Рис. 5. Геологический разрез Подгорненского месторождения

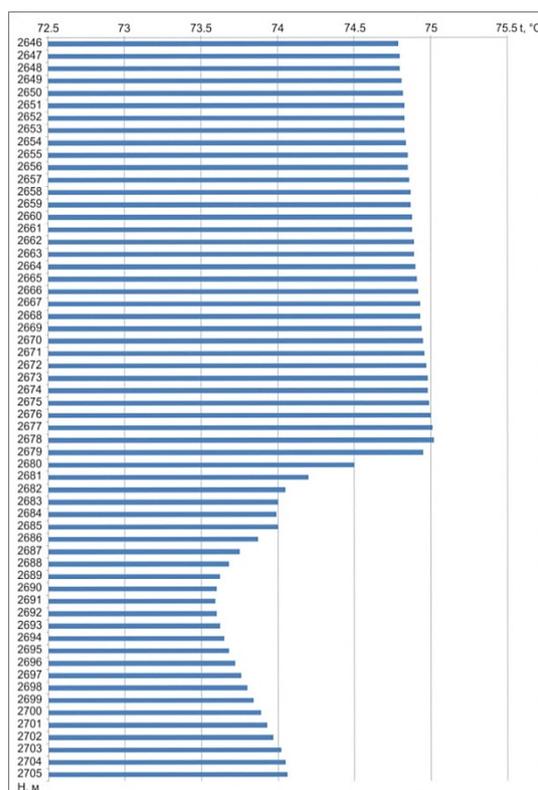


Рис. 6. Характерная термограмма в скв. Подгорненского месторождения, выполненная с шагом 1 м. По оси ординат – точки замеров в интервале 2646–2705 м

Более детальный шаг замеров (0,01 м) точнее отразил картину изменения термограммы в зоне формирования месторождения (рис. 7).

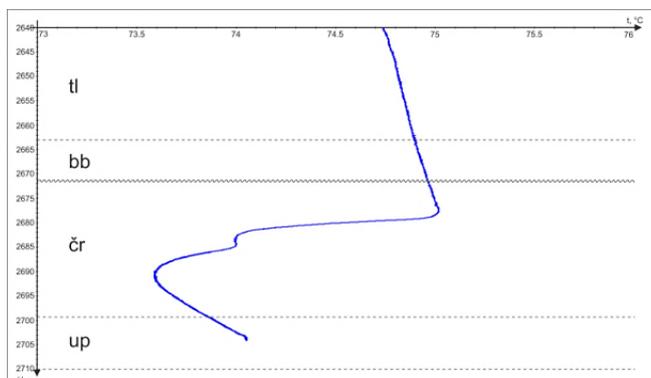


Рис. 7. Отражение ВНК в резком спаде температур в продуктивном горизонте при шаге 0,01 м. На рисунке показаны границы горизонтов (сверху вниз): тульский, бобриковский, черепетский, упинский

Сопоставление с геологическим разрезом месторождения (рис. 5) дало основание утверждать, что подобный характер изменения термограммы отражает границу пластовая вода ↔ углеводороды (ВНК).

Таким образом, приведенный материал дает основание сделать выводы:

– залежи углеводородов отражаются в геотермическом поле в виде зонального увеличения температур, что объясняется экзотермическими реакциями образования углеводородов;

– детальный шаг замеров температур (в нашем случае 1–0,01 м) отражает положение ВНК;

– вполне возможно, что процессы генерации УВ и формирования залежи происходят в гидродинамически закрытых ловушках и не связаны с миграционными процессами [15]. Такое явление имеет право быть. Как показано в работе [16], «рождение» Оренбургского НГКМ обязано реализации нефтегазоматеринского потенциала органическим веществом самих карбонатных пород. Это доказывается данными люминесцентной микроскопии, Rock-Eval и биомаркерами. Реализация потенциала УВ произошла на стадии катагенеза ПК₃–МК_{1,2}, а процесс генерации углеводородов идет и в настоящее геологическое время (рис. 8);

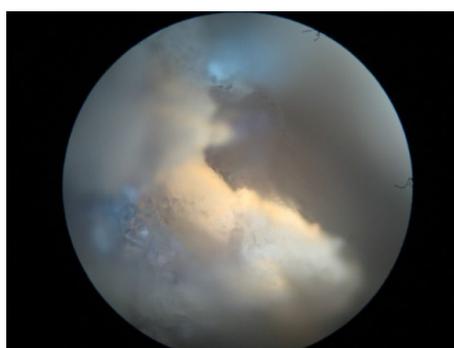


Рис. 8. Процессы генерации УВ органическим веществом карбонатных пород на стадиях катагенеза ПК₃–МК_{1,2} – современный этап (черное коллоидное ОВ, смолистые компоненты – оранжево-розоватый цвет, голубой – ароматические УВ)

– отмеченная закономерность может (и должна) быть использована на поисковых и разведочных этапах геологоразведочных работ на нефть и газ: специальная обработка результатов геотермических исследований в глубоких скважинах даст основание для выбора новых продуктивных объектов и обнаружения пропущенных залежей углеводородов.

Список литературы

1. Сорохтин, О. Г. Глобальная эволюция Земли / О. Г. Сорохтин, С. А. Ушаков. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 446 с.
2. Череменин, Г. А. Геотермия / Г. А. Череменин. – Ленинград : Недра, 1972. – 271 с.
3. Поляк, Б. Г. О геотермическом градиенте Русской платформы / Б. Г. Поляк // Труды Лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР. – М. : – 1962. – Т. 42. – С. 25–36;
4. Сергиенко, С. И. Гидрогеотермический режим недр Восточного Предкавказья / С. И. Сергиенко. – М. : Наука, 1971. – 152 с.
5. Астахов, С. М. Геотермические режимы осадочно-породных бассейнов мира для историко-генетического моделирования нефтегазоносности / С. М. Астахов, А. Н. Резников // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2014. – № 9. – С. 16–21.
6. Астахов, С. М. Геореактор. Алгоритмы нефтегазообразования / С. М. Астахов. – Ростов-на-Дону : КОНТИКИ, 2015. – 256 с.
7. Захаров, Е. В. Геотермический режим недр – один из основных факторов, определяющих степень перспективности нефтегазоносных бассейнов / Е. В. Захаров // Геология нефти и газа. – 1997. – № 12. – С. 31–36.
8. Назаркин, Л. А. Влияние темпа седиментации и эрозионных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов / Л. А. Назаркин. – Саратов : Изд-во Саратовского университета, 1979. – 336 с.
9. Чистякова, Н. Ф. Гидрогеохимические показатели условий формирования залежей углеводородов (на примере Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна) / Н. Ф. Чистякова, М. Я. Рудкевич // Геология нефти и газа. – 1993. – № 5. – С. 29–39.
10. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. Цепные химические реакции при низких температурах. – Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 3. – С. 245–261.
11. Прочухан, К. Ю. Новый способ сернокислотного алкилирования изопарафинов олефинами. Химия и технология топлив и масел / К. Ю. Прочухан, Э. Р. Исламов, И. В. Нефедова, Р. Н. Гимаев, Ю. А. Прочухан, П. Г. Навалихин, Г. Г. Алексанян. – 1999. – № 2. – С. 16–17.
12. Гарифзянов, Г. Ф. Тенденции в разработке катализаторов алкилирования изобутана олефинами / Г. Ф. Гарифзянов, Н. Ю. Башкирцева, Д. А. Ибрагимов, С. М. Петров, Р. К. Ибрагимов, М. Б. Ганачевская // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 2. – С. 57–60.
13. Джаббарова, Л. Ю. Влияние радиационного излучения на нефтяные топлива / Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, С. З. Меликова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 7–2. – С. 239–243.
14. Шестов, И. Н. Геотермические условия газонефтеводоносных комплексов Пермско-Башкирского свода в пределах Пермского края / И. Н. Шестов, И. М. Тюрина, Риянова А. Р. // Вестник пермского университета, геология. – 2015. – вып. 2 (27). – С. 75–84.
15. Кулаков Н. В. Палеогидрогеологические условия формирования газонефтяных месторождений / Н. В. Кулаков. – М. : Недра, 1964. – 194 с.
16. Навроцкий, О. К. Реализация нефтематеринского потенциала карбонатных пород на современном этапе геологического развития (на примере Оренбургского НКМ). Петрофизика сложных коллекторов: проблемы и перспективы 2015; сб. статей / О. К. Навроцкий, Н. А. Скибицкая, И. А. Серебрякова / сост. Б. Н. Еникеев – М. : ООО «ЕАГЕ Геомодель», 2015. – С. 340–346.

References

1. Sorokhtin, O. G., Ushakov, S. A. *Global evolution of the Earth*. Moscow MSU Publishing House, 1991, 446 p.
2. Cheremensky, G. A. *Geothermy-Leningrad*: Nedra, 1972, 271 p.
3. Polyak, B. G. *O geotermicheskom gradient Russian platform. Proceedings of the Laboratory of hydrogeological problems of the USSR Academy of Sciences*. M., 1962, vol. 42, pp. 25–36.
4. Sergienko, S. I. *Hydrogeothermic regime of the subsurface of the Eastern Ciscaucasia*. M., Nauka, 1971, 152 p.
5. Astakhov, S. M., Reznikov, A. N. *Geothermal regimes of sedimentary rock basins of the world for historical and genetic modeling of oil and gas potential. Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2014, no. 9, pp. 16–21.
6. Astakhov, S. M. *Georeactor. Algorithms of oil and gas formation*. Rostov on/Don, Kontiki, 2015, 256 p.
7. Zakharov, E. V. *Geothermal regime of subsurface resources – one of the main factors determining the degree of prospects of oil and gas basins. Geology of oil and gas*, 1997, no. 12, pp. 31–36.
8. Nazarkin, L. A. *Influence of the sedimentation rate and erosion sections on the oil and gas content of sedimentary basins*. Saratov, Publ. house of the Saratov University, 1979, 336 p.
9. Chistyakova, N. F., Rudkevich, M. Ya. *Hydrogeochemical indicators of conditions for the formation of hydrocarbon deposits (on the example of the West Siberian oil and gas basin)*. *Geology of Oil and Gas*, 1993, no. 5, pp. 29–39.
10. Kiryukhin, D. P., Barkalov, I. M. *Chain chemical reactions at low temperatures. Advances in chemistry*, 2003, vol. 72, no. 3, pp. 245–261.
11. Prochukhan, K. Yu., Islamov, E. R., Nefedova, I. V., Gimaev, R. N., Prochukhan, Yu. A., Navalikhin, P. G., Aleksanyan, G. G. *A new method of sulfuric acid alkylation of isoparaffins by olefins. Chemistry and technology of fuels and oils*, 1999, no. 2, pp. 16–17.
12. Garifzyanov, G. F., Bashkirtseva, N. Yu., Ibragimova, D. A., Petrov, S. M., Ibragimov, R. K., Ganachevskaya, M. B. *Trends in the development of catalysts for the alkylation of isobutane with olefins*. *Bulletin of the Technological University*, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 57–60.
13. Jabbarova, L. Yu., Mustafaev, I. I., Melikova, S. Z. *Influence of radiation radiation on oil fuels. International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2017, no. 7–2, pp. 239–243.
14. Shestov, I. N., Tyurina, I. M., Riyanova, A. R. *Geothermal conditions of gas and oil-bearing complexes of the Perm-Bashkir arch within the Perm territory. Bulletin of the Perm University, Geology*, 2015, issue 2 (27), pp. 75–84.
15. Kulakov, N. V. *Paleohydrogeological conditions for the formation of gas and oil fields*. Moscow, Nedra, 1964, 194 p.
16. Navrotsky, O. K. *Realization of the oil-source potential of carbonate rocks at the present stage of geological development (on the example of the Orenburg NGCM). Petrophysics of complex reservoirs: problems and prospects 2015*; Collection of articles O. K. Navrotsky, N. A. Skibitskaya, I. A. Serebryakova // Comp. B. N. Enikeev-M., OOO "EAGE Geomodel", 2015, pp. 340–346.