В.А. Юдин

ПРОБЛЕМЫ В ОБОСНОВАНИИ ЧИСЛЕННЫХ МОДЕЛЕЙ РАЗРАБОТКИ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ С ЗАКАЧКОЙ В ПЛАСТ ВОЗДУХА



Москва 2018

УДК 622.276
ББК 33.361

Рецензенты:
Арутюнов В.С., доктор химических наук
Фёдоров В.Н., доктор технических наук
Патлажан С.А., доктор физико-математических наук
Ковалёва Г.А., кандидат технических наук
Коновалов В.В., кандидат химических наук

Юдин В.А.
Проблемы в обосновании численных моделей разработки баженовской свиты с закачкой в пласт воздуха. Т. II. – М.: ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, 2018. – 496 с.
ISBN 978-5-93838-068-4

В работе дана сводка основных опубликованных сведений о баженовской свите (БС), в том числе: механизмах формирования; литологических особенностях; трещиноватости и моделях коллекторов; типах и размерах пустот; пористости и проницаемости. Приведены данные по изменению пористости и растрескиванию пород при нагреве и термолизе твѐрдого органического вещества (ОВ) в скелете пород (керогена) БС и сходных с ней отложений; по смачиваемости пород БС и степени изученности изменения смачиваемости при нагреве. Рассмотрены возможные физико-химические причины существования нелинейной фильтрации пластовых флюидов в породах БС. Описаны особенности и характеристики искусственного термолиза ОВ в горючих сланцах и БС, а также процесса окисления ОВ (и керогена, и нефти) при закачке воздуха. Часть работы посвящена проблемам комплексного учѐта неоднородности пород БС по различным свойствам, а также подходам к численному моделированию фильтрации в породах БС с учѐтом их значительной неоднородности и трещиноватости. Указана принципиальная возможность создания новых методик изучения трещиноватости пород БС путѐм комплексирования ГДИ, ГИС и искусственно вызываемых фильтрационных процессов, а также некоторые усовершенствования трассерного метода для его применения при исследовании пород БС.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН на 2018 год по программе Президиума РАН I.2.П27, тема (проект) № 0065-2018-0110.

УДК 622.276
ББК 33.361

ISBN 978-5-93838-068-4

© ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, 2018
© Юдин Валерий Адольфович, 2018

ПРОБЛЕМЫ В ОБОСНОВАНИИ ЧИСЛЕННЫХ МОДЕЛЕЙ РАЗРАБОТКИ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ С ЗАКАЧКОЙ В ПЛАСТ ВОЗДУХА

Том II

ЧАСТЬ V. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОРОДАХ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

> Важные исследования задерживаются из-за того, что в одной области неизвестны результаты, уже давно ставшие классическими в смежной области.
>
> *Норберт Винер*

Как уже указывалось выше, отличительной особенностью пород БС является наличие твёрдого ОВ в скелете породы. Одна из целей применения ТГВ состоит в искусственном преобразовании этого ОВ в жидкие продукты термолиза и их извлечении на поверхность.

Однако, хотя это ОВ изучается в течение 60 лет, лишь в единичных работах оно рассматривалось как сырьё для преобразования и добычи. Дальнейшее изложение представляет собой попытку до некоторой степени восполнить этот пробел, прежде всего – на основании литературного обзора результатов различных исследований, проведённых на сходных с БС объектах. Данные по ОВ самой БС, в которых оно рассматривалось бы с этих позиций, крайне немногочисленны и появились, в основном, в последние годы; прежде всего, по инициативе активного разработчика ТГВ – А.А. Боксермана.

5.1. Общая схема формирования и преобразования ОВ

5.1.1. Общая схема формирования ОВ в морских осадках

Формирование органического вещества в морских осадках (напомним, что, согласно данным, приведённым в **п. 2.2**, по современным представлениям образование баженовской свиты происходило именно в морском бассейне) и его последующее преобразование по мере погружения осадка в настоящее время исследованы достаточно подробно. Эти сведения отражены во многих монографиях и учебниках, например, в монографиях [105, 161, 163]. Отсылая читателя к соответствующей литературе, приведём, **исключительно для полноты изложения**, ряд основных положений. Наличие подобного краткого изложения предназначено для удобства читателей, мало знакомых с геохимией нефти и газа (математиков, физиков, химиков и специалистов иных направлений, участвующих в процессе формирования численных моделей залежей нефти в БС).

Погибающие морские организмы являются основным источником органического вещества, осаждающегося на дно и скапливающегося

(совместно с минеральными компонентами различного происхождения) на дне бассейна. Принципиальная схема баланса органического углерода в океане приведена на **рис. 5.1.1**. Разумеется, подавляющая часть биологической продукции не доходит до дна, а минерализуется в толще воды [105, 161, 163]. Минерализующееся ОВ образует стойкие растворённые органические соединения, количество которых на два порядка превышает массу фитопланктона [105].

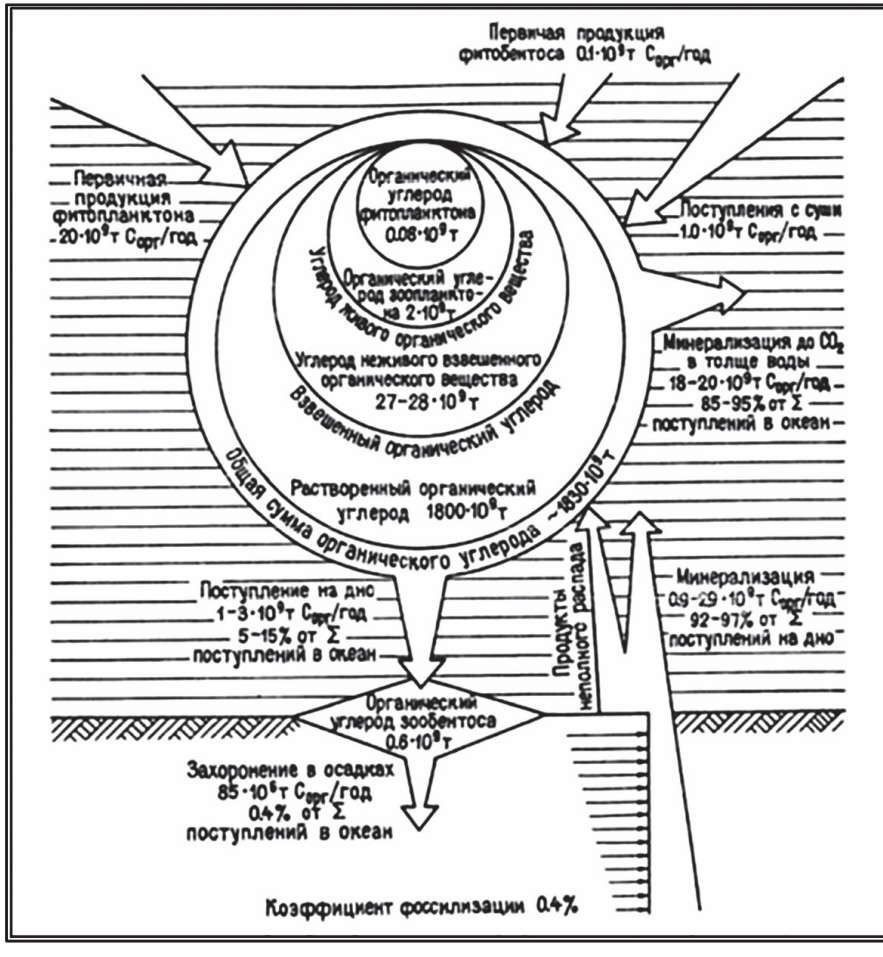


Рис. 5.1.1. Баланс органического углерода в океане [105]

Биологическую продуктивность в морских обстановках контролирует значительное число разных факторов: свет, температура, минеральные вещества, течения, газовый режим, высота водной толщи и другие. На **рис. 5.1.2** приведён схематический профиль через бассейн осадконакопления, демонстрирующий факторы, влияющие на накопление ОВ [105, 161, 163].

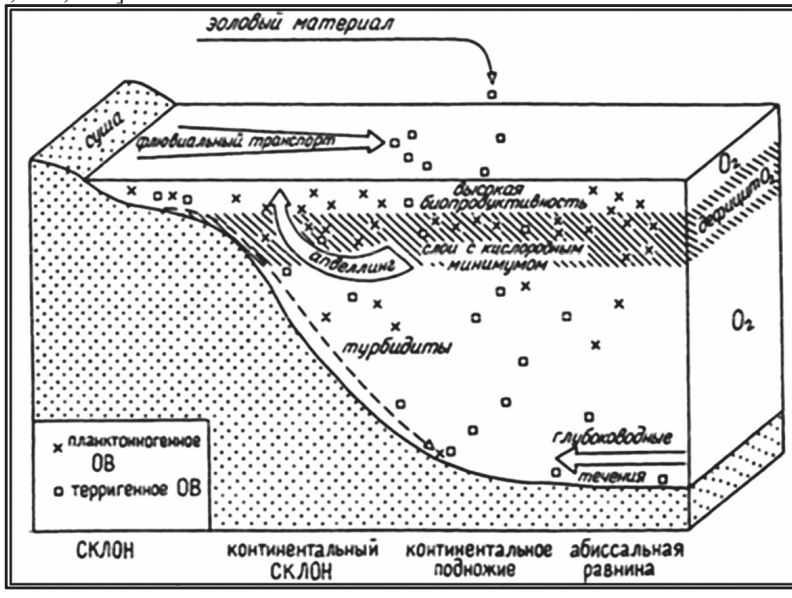


Рис. 5.1.2. Схематическая модель бассейна осадконакопления [105]

Главный же фактор – питательные вещества, которые поступают из разных источников: с континента (реки и флювиальные потоки) и из динамического резервуара океана (с последующим переносом течениями). Значительную роль в подъёме вод и питательных веществ к поверхности играет апвеллинг, которому способствуют циклонические круговороты, сгонные ветры, места стыка холодных и горячих течений, штормы, муссонные ветры и тому подобное. [105, 161, 163].Как следует из данных **п. 2.2**, **все эти процессы были характерны и для баженовского моря в процессе формирования отложений баженовской свиты.**

Поэтому следует ожидать различий – и количества, и состава ОВ, осаждённого в различных морфоструктурных зонах баженовского бассейна.

Кроме того, на количество и состав ОВ в процессе осадконакопления влияет и ряд других факторов. **По мере осаждения ОВ разрушается действием анаэробных гетеротрофных бактерий [105].** Часть этих бактерий

вызывает ферментативный гидролиз и брожение белков, липидов, полисахаридов ОВ с образованием низших жирных кислот, спиртов, альдегидов, кетонов, CO_2, H_2O. Эти продуцируемые соединения служат объектами последующего преобразования для сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий [105].

Высокая скорость осаждения сокращает время и возможность действия этих бактерий и способствует сохранению ОВ; его количество в осадке возрастает. **Поэтому в мелководных частях бассейна осаждённое количество ОВ выше, чем в глубоководных частях** [105, 161, 163]**.**

На концентрацию и состав ОВ влияет также и размер осаждающихся минеральных частиц, поскольку он является одним из факторов, определяющих и скорость осаждения, и интенсивность сорбции ОВ поверхностью частиц. Имеет значение и минеральный состав частиц: например, высокое содержание ОВ коррелирует с распространением в осадке иллита и монтмориллонита [105, 161, 163].

В баженовской свите этот фактор играет весьма заметную роль ввиду специфического взаимодействия ОВ с минеральными компонентами в процессе седиментации (смотри **п. 4.3.5**). В процессе осаждения ОВ его растворимые части дополнительно (по сравнению с седиментогенезом) сорбируются как глинистыми минералами, так и образующимся коллоидальным кремнезёмом **[**306, 309]. В результате создаются сложные комплексы из глинистых минералов, ОВ и кремнезёма **[**306, 309]. **Сорбированные компоненты ОВ легче преобразуются под действием температуры и давления, так как энергия их активации меньше, чем энергия активации свободных ионов или молекул. Следовательно, облегчается последующая термическая деструкция органического вещества [**306, 309] (смотри ниже **п. 5.1.4**).

Важна также и концентрация кислорода в воде: недостаток кислорода способствует сохранению ОВ. Как указано в **п. 2.2**, **за время осадконакопления воды баженовского моря периодически обеднялись кислородом, происходило сероводородное заражение бассейна; всё это способствовало периодическому росту концентрации ОВ в осадке.**

5.1.2. Некоторые особенности формирования ОВ в баженовском бассейне

Изложенная выше схема отложения и преобразования ОВ является лишь кратким изложением общих закономерностей. Накопление ОВ в баженовском бассейне обладает рядом уникальных особенностей; например, отложения характеризуются высоким содержанием ОВ. Наиболее полно эти особенности

БС изложены в классических работах В.А. Захарова [133]. Согласно проведённому им обобщению, накопление ОВ в баженовском бассейне в основном происходило в условиях пелагиальной системы, а центральным её звеном являлся фитопланктон. Ядро экосистемы бассейна составляли различные пелагиальные организмы: паразинофиты, кокколитофориды, динофлагелляты, радиолярии, личинки беспозвоночных, ракообразные, пелагические костистые рыбы, аммониты, белемниты, палеокальмары морские ящеры, бентосные двустворчатые моллюски, фораминиферы и остракоды.

Большое количество ОВ связывается не только с большим количеством существовавших организмов и значительным числом их видов, сколько с длительностью существования морского бассейна – как указано в **п. 2.2**, формирование отложений длилось около 8 млн лет [133]. В течение этого времени функционирование всей экосистемы поддерживалось рядом факторов: круговоротом живого вещества, наличием поверхностных течений из западной части Арктики, циклоническими течениями в толще глубоководной впадины, придонными противотечениями и так далее [186], уже отмеченными выше в **п. 2.2**.

Большой концентрации ОВ способствовало и превышение биогенного осадконакопления над накоплением в осадке терригенного и терригенно-кремнистого материала, причём при низкой скорости седиментации (смотри **п. 2.2**), а также преобладание скорости прогибания дна над скоростью биогенного (по преимуществу) осадконакопления [133].

Периодические движения порога, изменявшие сообщаемость полузамкнутого бассейна с Арктическим (смотри **п. 2.2**), приводили к периодическому снижению концентрации кислорода в воде, что также способствовало высокой концентрации ОВ в осадке [133].

Пелагиальная часть баженовского бассейна характеризовалась большим количеством питательных веществ для растений и наличием богатого планктона [133], поэтому в осадок поступало разнообразное ОВ, как по белковому составу, так и в других отношениях.

Выпадавшее из круговорота ОВ должно было составлять от 2 до 10% ОВ, произведённого пелагической экосистемой [133], а общее количество ОВ, накопившегося в осадках Центральной части бассейна, оценивается примерно в 18 млрд т [369].

Для баженовского бассейна была характерна и частая смена состояния биоты: микро- и макроцикличность за счёт сезонных событий, периодичности поступления вод с Арктического бассейна и иных причин [133]. **Это обстоятельство, наряду с площадной изменчивостью глубины бассейна и морфологии дна, способствовало площадной и вертикальной изменчивости количества осаждённого ОВ.**

В качестве примера можно привести карту содержания органического углерода к началу стадии катагенетического преобразования [312] (смотри **рис. 5.1.3**).

Как видно, количество органического углерода, накопленного к началу коренной перестройки его структуры и последующей генерации УВ, сильно меняется по площади.

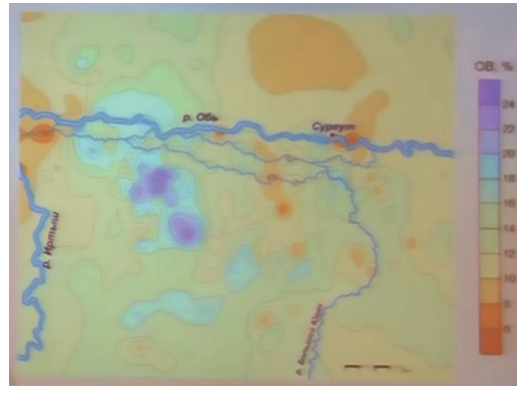


Рис. 5.1.3. Содержание органического углерода к началу катагенеза (в % на породу, кадр из видео [312])

5.1.3. Типы керогена

После формирования осадка на дне бассейна происходит его преобразование за счёт термобарических и иных факторов, кратко рассмотренных в **п. 5.1.4**. Важнейшим продуктом такого преобразования является **кероген** (смотри определение термина в **п.1.1.2**) – основной источник нефти, генерируемой при катагенезе.

Для удобства понимания дальнейшего материала, в данном пункте приводятся краткие сведения о **керогене**, **процесс формирования которого бегло рассмотрен ниже в п. 5.1.4.**

Кероген является твёрдой частью ОВ в породах; по определению, это – не растворимая в водных растворах щелочей и в органических растворителях часть рассеянного органического вещества.

Разработано несколько схем типизации керогена. Одной из них, например, является классификация Т.Т. Клубовой [306, 309] (смотри **п. 4.3.5**).

В данном пункте кратко излагается общепринятая на сегодняшний день типизация (классификация), введённая Бернаром Тиссо (Bernard

Tissot) и Дитрихом Вельте (Dietrich Welte) в 1981 году. В ней керoген разделён по структурно-химическому признаку**на три типа.**

Первый тип – керoген с высоким содержанием водорода и низким – кислорода (начальное отношение содержаний H/C – более 1,5, а отношение содержаний O/C – менее 0,1). Такой керoген состоит, в значительной части, из липидного материала; в нём преобладают алифатические структуры; содержание полиароматических ядер и гетерогенных связей невелико; кислород находится, главным образом, в сложноэфирных связях. Такой тип керогена образуется, в основном, за счёт водорослевых и микробных липидов [105].

Керoген типа I формируется в озёрных обстановках, в мелких морях, болотах и лагунах, в условиях обильного накопления и слабого микробиального разложения водорослевого и планктоногенного материала, в слабовосстановительной среде [233]. Примером керогена типа I является органическое вещество томских горючих сланцев, **кукерситов Эстонии** (к ним мы в дальнейших пунктах раздела вернёмся неоднократно), тасманитов и куронгитов Австралии, богхедов Франции, торбанитов Шотландии, горючих сланцев Green River (смотри **п. 1.2**).

Второй тип – керoген, в котором содержание водорода меньше, чем в первом типе, но всё же достаточно высокое (начальное отношение содержаний H/C – от 1,5 до 1,0), а отношение содержаний O/C – больше, чем в первом типе. В керогене этого типа большое значение имеют полиароматические ядра, гетероатомные группы кетонов, карбоксильные группы кислот и сложноэфирные связи [105], сульфидные связи [233]. Обычно присутствует сера, локализуясь в гетероциклах. Насыщенные соединения представлены многочисленными алифатическими звеньями средней длины и нафтеновыми кольцами [96]. Керoген второго типа образуется в морских, резко восстановительных обстановках [233], в результате отложения, накопления и разложения морских зоо- и фитоорганизмов, с примесью останков континентальных биоорганизмов, принесённых в морской бассейн [105, 161, 163].

Большинство исследователей считает, что керoген баженовской свиты практически повсеместно относится именно ко второму типу [85, 96, 101, 133, 134, 141, 158, 176, 187, 220,222, 224, 243, 249, 256, 261, 306, 309, 312]. Исключение составляют периферические части бассейна.

Однако в последнее время появились данные анализа выборки из 3995 образцов керна баженовской свиты [389], которые показывают, что сделать однозначный вывод о типе органического вещества в породах баженовской свиты весьма затруднительно. Возможны несколько вариантов распределения типов керогена по центральной части Западной Сибири:

а) зоны с тремя типами – I, III, II;

б) зоны с типами II и IIS (тип II, окисленный в процессе диагенеза, этот вариант многие исследователи считают более обоснованным);
в) зоны с типами III—II и III, то есть добавление террагенного ОВ к преимущественно аквагенному ОВ [389].

К более сложной картине распределения типов керогена в БС пришли и авторы работы [463], согласно которой кероген в БС представлен как керогеном II типа, так и переходными формами между I и II типами, а также небольшими интервалами керогена I типа.

Кероген II типа помимо баженовской свиты слагает также нефтематеринские породы:

– нижнетоарских горизонтов Парижского бассейна;
– пенсильванских горизонтов Северной Америки;
– доманиковых отложений Волго-Уральского, Прикаспийского и Западно-Сибирского бассейнов;
– менилитовых сланцев Прикарпатья;
– хадумитовых сланцев Предкавказья;
– сузакских неоген-палеогеновых сланцев Средней Азии;
– черных сланцев куонамской и малгинской свит Восточной Сибири и мадринских отложений Тохомо-Юрубченского месторождения;
– курских отложений [233] (смотри также **п. 1.2**).

Третий тип – керогены, бедные водородом (начальное отношение содержаний H /C – менее 1,0, а отношение содержаний O/C равно 0,2—0,3). Они содержат преимущественно конденсированные полиароматические ядра и кислородсодержащие функциональные группы при отсутствии сложноэфирных группировок [105, 233]; для такого типа керогенов характерны длинные алифатические цепочки, унаследованные от восков высших растений [105]. **Кероген третьего типа образуется из остатков наземной растительности.** Его разложение происходит в субаэральных речных обстановках, а также в пограничных условиях – не морских, но приморских. Микробиальному разложению ОВ таких осадков препятствует большая скорость накопления осадков и быстрое их захоронение в мощных осадочных толщах континентальных окраин [233].

Для большей части баженовской свиты кероген III практически не характерен, за исключением периферийных районов, где распространён смешанный тип керогена (II + III) [88, 96, 97]**. Этот тип керогена встречается также и в верхних частях свиты, так называемой «переходной зоне»** [463]**, где обнаружены все три типа керогена** [463]**.**

Примером керогена типа III может служить также захороненное органическое вещество юрских отложений васюганской и тюменской свит Западной Сибири, карбоновых отложений Кузбасса, сланцев Chattanooga [233].

Указанные типы керогена хорошо различаются на так называемой диаграмме Ван Кревелена (Dirk Willem van Krevelen), изображённой ниже на **рисунках 5.1.9** и **5.1.10**.

Иногда рассматривают и **четвёртый тип** керогена [172, 500], образованный из органики высших растений, сильно окисленных в континентальной обстановке, а затем отложившихся в другом месте, в морских или континентальных условиях [500]. Такой кероген может образоваться из органических остатков, преобразованных в результате эрозии, горения или биологического окисления в болотах или почвах. Этот тип керогена характеризуется низким отношением концентраций водорода и кислорода (< 0,8) и высоким отношением концентраций кислорода и углерода [500]. Обычно кероген IV типа обладает практически нулевым нефтегенерационным потенциалом [172] и для БС не рассматривается.

5.1.4. Общая схема преобразования ОВ

5.1.4.1. Начальные стадии преобразования ОВ, формирование керогена

Практически сразу после отмирания различных морских организмов начинается преобразование их останков, в первую очередь, микробиальное. Первыми разлагаются белки и углеводы, с образованием аминокислот, сахаров, фенолов и их производных, а в последующей взвеси появляются гуминовые и фульвокислоты [105]. Однако большая часть углеводов и белков переходит в водно-растворимые соединения и гидролизуется [105, 161, 163].

На этой стадии в составе **микронефти** (смотри определение термина в **Приложении 1**, некоторые сведения о ней в **п. 5.3.2**) отмечаются только биогенные УВ и жирные кислоты, составляющие первую генерацию УВ.

После осаждения на дне бассейна формируется рыхлый осадок, дальнейшее преобразование которого разделяется на несколько стадий и подстадий (смотри **рисунки 5.1.4** и **5.1.8**), совпадающих, во многом, со стадиями преобразования минеральных компонент осадка.

Как указывалось ещё в справочнике [392], «процесс превращения исходного ОВ в осадке весьма длителен и сложен. Развитие активности биогенного процесса в каждом конкретном случае находится в зависимости от многих факторов; прежде всего, от палеогеографических условий и, как следствие, от фациальной среды. В одном случае процесс диагенеза липидного вещества достигает максимального предела насыщения атомов углерода, в другом – нет. На развитие диагенеза исходного ОВ и на преобразование возникающих промежуточных «полупродуктов»-веществ оказывают влияние pH водной среды, принос гумусового вещества и другие факторы.

Следовательно, на основе одного и того же исходного вещества, дающего начало органической составляющей отложений, в разных фациальных обстановках в итоге происходящих в водной среде биохимических процессов могут возникнуть различные по качеству конечные продукты».

Первая стадия преобразования ОВ в осадке – **диагенез**, представляющий собой преобразование сформировавшегося рыхлого осадка в породу [105]. Фактически диагенез – это в основном микробиальная стадия преобразования ОВ. Органическое вещество подвергается различным по интенсивности микробиологическим и химическим воздействиям. В этом процессе можно условно выделить три этапа: биохимическое разложение, поликонденсацию и переход в нерастворимое состояние – кероген [233], **основной производитель углеводородов в последующем катагенезе**.

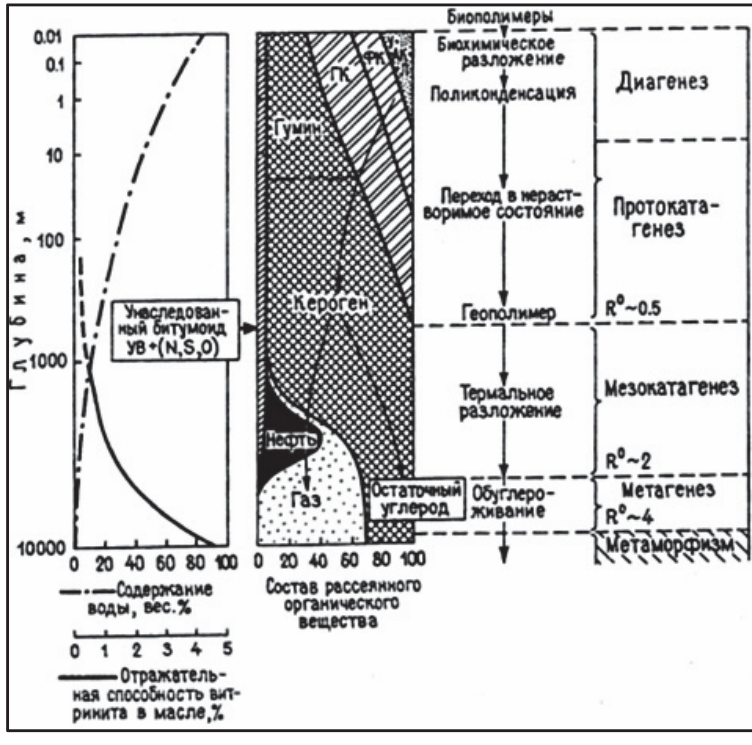


Рис. 5.1.4. Общая схема эволюции органического вещества с момента его отложения до метаморфизма [105, 163];
АК – аминокислоты, У – углеводы, ФК – фульвокислоты, ГК – гуминовые кислоты, Л – липиды, УВ – углеводороды

Биохимическое разложение ОВ осуществляется в осадке бактериями, грибами, водорослями. В преобразовании сапропелевого вещества в диагенезе значительная роль принадлежит бактериям [392]. По данным А.С. Фоминой (смотри справочник [392]) в некоторых илах микробная масса достигает 6—7% от общей массы, причём микробы играют одну из основных ролей в образовании клаустобиолитов.

Выпуская энзимы (ферменты), бактерии разлагают сложные молекулы белков и углеводов, гидролизуя их. В результате из биополимеров образуются аминокислоты и сахара, в осадке появляются мономеры органического вещества [233].Сохранившиеся биологические остатки называют хемофоссилиями.

Менее интенсивному разложению подвергаются липиды и лигнин.

Поликонденсация – это процесс синтеза полимеров. Он осуществляется в микробиальной среде на базе продуктов жизнедеятельности организмов: мономеров, продуктов их метаболизма, частично переработанных и часто токсичных, а также компонентов вмещающего илового осадка. Процесс протекает параллельно или сразу после биохимического разложения ОВ [233].

Переход в нерастворимое состояние продуктов органического синтеза происходит в процессе диагенеза, в толще осадка в процессе его захоронения. Этот процесс сопровождается уменьшением концентрации кислорода, гибелью многих микроорганизмов, увеличением роли восстановительных реакций. Продолжающаяся поликонденсация ведёт к эволюции фульвовых и гуминовых кислот **и к образованию керогена**. В процессе эволюции отношение кислорода и углерода меняется от 0,6 в очень неглубоких осадках до 0,1 – в осадках, погруженных на глубины 50—100 м [233].

С увеличением глубины захоронения осадка гумины постепенно преобразуются. В них снижается количество гидролизуемых компонентов и органический материал приобретает более конденсированную структуру. Последнее выражается в его потемнении и увеличении твёрдости.

Твёрдые продукты поликонденсации, образующиеся в диагенезе, и называются керогеном [233], несколько более подробно описанном ниже, в **п. 5.1.4.2.**

Общая схема преобразования органического вещества в кероген в диагенезе приведена на **рис. 5.1.5**.

На стадии диагенеза образование небольших количеств микронефти обусловлено действием микрофлоры. Здесь в составе микронефти преобладает УВ от C_{15} и выше. Практически нет УВ от C_2 до C_9**,** и очень малоУВ, содержащих в молекуле от 10 до 14 атомов углерода.

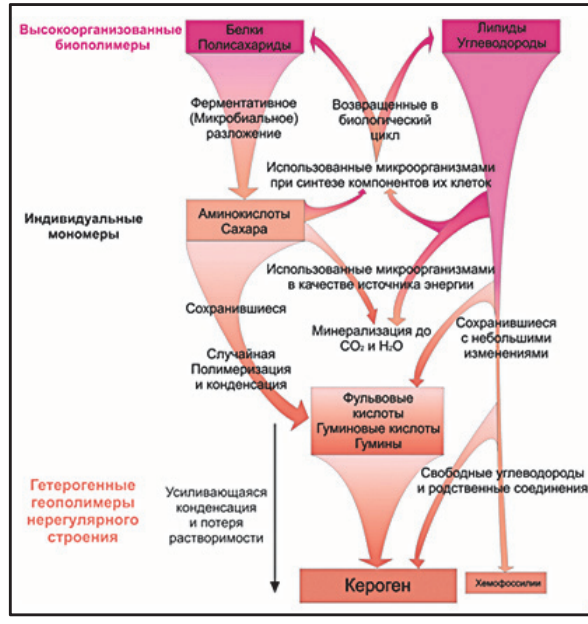


Рис. 5.1.5. Схема преобразования ОВ в кероген [163, 233]

Большинство исследователей ограничивает зону диагенеза глубиной от десятков до первых сотен метров [371], другие считают, что активные микробиологические процессы образования биогенного метана продолжаются до глубины 0,8—1,0 км [161, 285].

5.1.4.2. Кероген и некоторые особенности его состава

Термин «кероген», **определённый по растворимости в органических растворителях** (смотри **п. 1.1.2**), объединяет ОВ самого различного состава, которые в том числе и являются составной частью углей, горючих сланцев и иных ископаемых. Общее количество керогена на Земле оценивается в 10^{16} т [470].

В основе химической структуры керогена, **образовавшегося в диагенезе**, лежит сложный углеродный каркас (матрица керогена), состоящий как из поликонденсированных ядер, так и из более простых ароматических, циклановых и алкановых структур [158]. Эта матрица образуется в результате полимеризации и конденсации липидных и целлюлозно-лигниновых компонентов остатков живого вещества [158] – планктона, бактерий и архей [141].

По мере углубления процесса **катагенеза** (смотри **п. 5.1.4.3**), кероген постепенно освобождается от рыхлых структур и атомов, не способных образовывать ароматические кольца. Всё это в конечном счёте приводит к упрочению углеродного скелета керогена, повышению степени его структурированности и карбонизации [376].

Как уже указывалось выше, кероген баженовской свиты в основном относится ко II типу. Он отличается высоким содержанием ароматических и гетероатомных соединений; среди насыщенных УВ – много алифатических звеньев средней длины и нафтеновых колец [96, 158]. Средние значения отношений содержаний атомов H/C близки к 1,2—1,3, а отношений O/C – к 0,08 [158].

В структуре керогена большую роль играют полиароматические ядра, гетероатомные группы кетонов и карбоксильных кислот, сложноэфирные связи [96]; присутствует сера, которая локализуется в гетероциклических соединениях и образует также сульфидные связи [96]. **В целом, согласно современным данным [430], кероген представляет собой сложный трёхмерный полимер, состоящий из ароматических, гидроароматических и гетероциклических структур (кластеров), соединённых между собой алифатическими цепями и содержащий различные замещающие функциональные группы (гидроксильные, метиловые, карбоксильные и тому подобное). Согласно данным работы [470], любая химическая модель керогена должна включать наличие пиридиновых, пиррольных, карбонильных и карбоксильных групп.**

Кероген можно представить в виде сложной макромолекулы, содержащей атомы углерода и водорода [396, 406, 435]. На **рис. 5.1.6**. приведена примерная структура молекулы керогена горючего сланца Эстонии –кукерсита [396], а на **рис. 5.1.7** – молекулы керогена горючего сланца месторождения Green River [435], дающие иллюстративное представление о сложности строения молекул керогена.

Опубликованные формулы молекулы керогена месторождения Green River различны: [435] – $\mathbf{C_{645}H_{1017}N_{19}O_{17}S_4}$, молекулярный вес – 9438,35 г/моль; [409] – $\mathbf{C_{200}H_{300}SN_5O_{11}}$.

В среднем, в макромолекуле керогена на каждые 1000 атомов углерода приходится примерно 400 гетероатомов (азот + кислород + сера) [406].

При изучении керогена горючих сланцев месторождения Green River методами ЯМР-спектроскопии получено, что содержание ароматики в керогене составляло 23—24%, причём в одном кластере содержалось 10—12 атомов углерода; по 11—12 атомов углерода содержалось в каждой алифатической боковой цепи [428].

Отметим, что для интересующего нас керогена баженовской свиты Сургутско-Салымского района характерно высокое содержание в матрице аморфного тонкодисперсного вещества, растительных тканей и мембран авто- и аллохтонных форм бентоса (примерно 40—42%) и примерно 15—19% мацералов различных групп [158, 386].

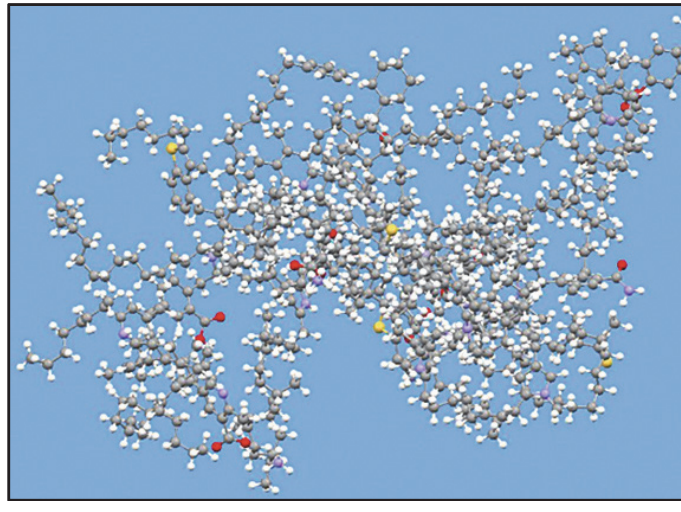


Рис. 5.1.6. Схема молекулы керогена эстонских горючих сланцев [396]; цветом отмечены различные атомы: C – серый, O – красный, N – голубой, S – жёлтый, H – белый

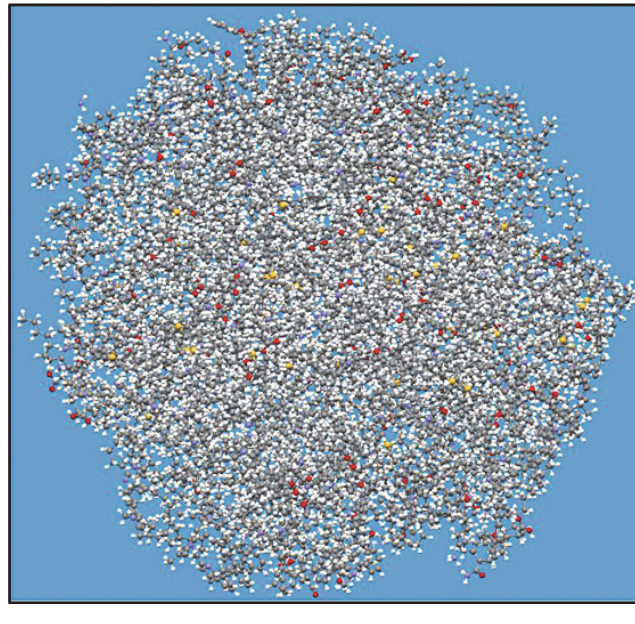


Рис. 5.1.7. Модель молекулы керогена горючего сланца месторождения Green River [435]; цветом отмечены различные атомы: C – серый, O – красный, N – голубой, S – жёлтый, H – белый

5.1.4.3. Катагенез и последующие стадии преобразования ОВ

Следующая после диагенеза стадия преобразования ОВ – **катагенез**, то есть термическое или термокаталитическое преобразование ОВ. К началу катагенеза в ОВ уже присутствуют в небольших количествах углеводороды (УВ), причём двух генераций:

а) унаследованные от живого вещества,

б) новообразованные в диагенезе [105].

Для различных подстадий катагенеза, отражающих последовательное увеличение глубины преобразования ОВ, применяются древнегреческие префиксы «прото», «мезо», «апо» (смотри **рис. 5.1.8**).

Катагенез является основным процессом преобразования рассеянного органического вещества и образования подвижных углеводородов – нефти и газа.

Главными факторами, обуславливающими преобразование ОВ в катагенезе, являются давление и температура, хотя на значимость влияния давления у исследователей существуют различные точки зрения [105]. Значения температуры и давления, характер их изменения с глубиной зависят от геологических особенностей района, а степень катагенетических преобразований зависит, по-видимому, и от длительности действия этих факторов; хотя роль геологического времени на результат катагенетических преобразований также является вопросом дискуссионным [105].

В катагенезе под действием давлений, температур и иных факторов происходит коренное преобразование ОВ, **причём именно с подстадией мезокатагенеза связано образование жидких УВ, то есть нефти** [85, 105, 161, 163] (смотри **рисунки 5.1.4, 5.1.5, 5.1.8**).

Роль бактерий, являющихся важным фактором изменения осадков и ОВ в диагенезе, при катагенезе несущественна [371]. Температура и давление в катагенезе ещё не столь высоки, как при преобразовании осадочных пород в метаморфические. Поэтому в ходе катагенеза не происходит значительных изменений структуры и минералогического состава большей части кластогенных осадочных пород [371].

В катагенезе преобразование концентрированных и рассеянных форм ОВ происходит принципиально по одной схеме:

– **карбонизация ОВ;**

– **постепенное элиминирование из его состава других элементов – H, N, S, O, выделяющихся в виде летучих компонент;**

– **образование новых углеводородов** [85].

По мере усиления термодинамического режима увеличивается степень ассоциированности связей углерода, возрастает степень ароматичности.

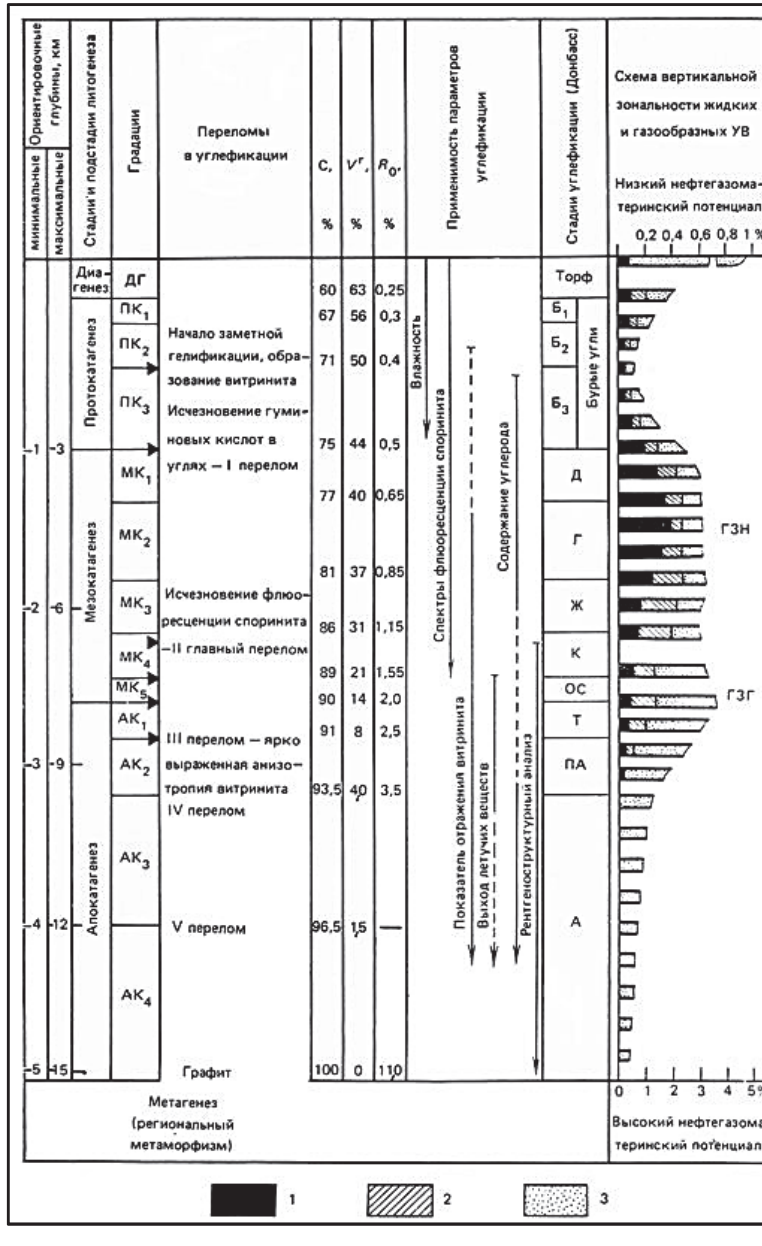


Рис. 5.1.8. Шкала градаций катагенеза осадочных образований и её сопоставление со ступенями углефикации (по [105]);
1 – нефть, **2-** жирный газ, **3** – метан

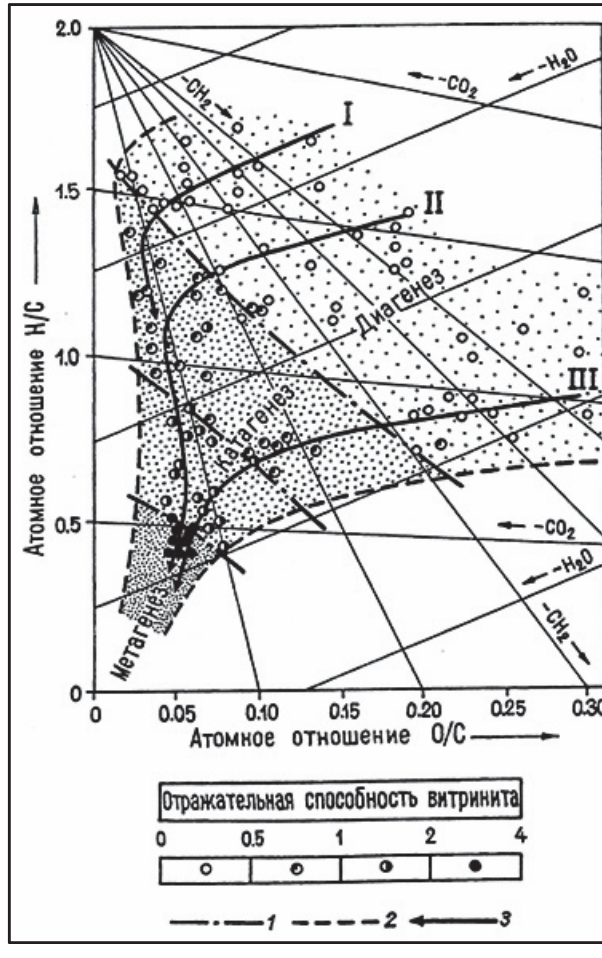


Рис. 5.1.9. Общая схема эволюции керогена от диагенеза до метагенеза на диаграмме Ван Кревелена [105, 163]; диагенез на рисунке соответствует протокатагенезу по российской шкале катагенеза;

1 – изолинии приблизительных значений отражательной способности витринита, 2 – границы поля керогена, 3 – эволюционные кривые главных типов керогена (по Тиссо и Вельте)

В катагенезе происходит дальнейшее преобразование керогена:

– снижаются величины соотношения водородных и углерод-кислородных связей;
– сначала увеличивается, а затем уменьшается соотношение углеводородных и кислородсодержащих продуктов термодеструкции;
– идёт упорядочение пространственного расположения ароматических ядер [371].

Происходит дальнейшая дифференциация ОВ, начавшаяся в диагенезе: накопление, с одной стороны, глубоко преобразованного керогена, а с другой – появление битумоидных компонентов, в том числе жидких и газообразных УВ [371].

В диагенезе и на ранних стадиях катагенеза активно происходят процессы декарбоксилирования, деалкилирования и дегидроксилирования ОВ [85]. Последний из них обусловливает потерю атомов **С** без потери атомов **Н**. По мере усиления термодинамического режима, как видно из **рисунков 5.1.9** и **5.1.10**, во всех типах керогена происходит уменьшение отношения **Н/С**, причём быстрее, чем отношения О/С. **Уменьшение концентрации кислорода с возрастанием степени катагенеза вообще является общей тенденцией при преобразовании различных видов ОВ**, как это видно из **рис. 5.1.11**.

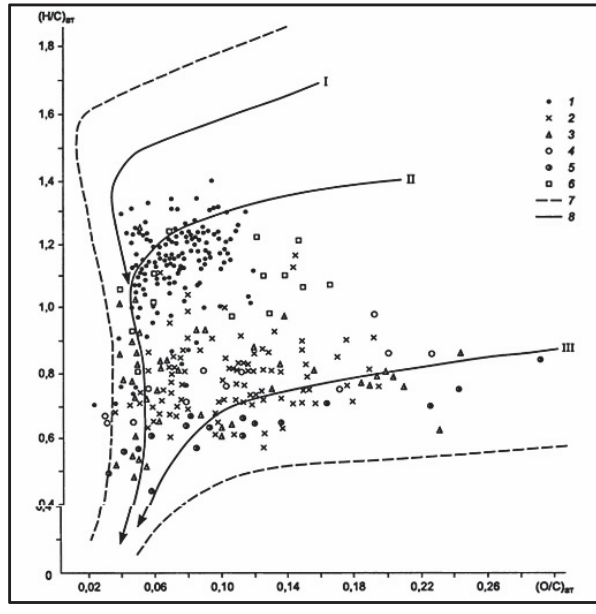


Рис. 5.1.10. Распределение характеристик элементного состава керогенов основных генетических типов рассеянного органического вещества осадочных пород на диаграмме Ван Кревелена [85];
***Западно-Сибирская плита*: 1 – J_3v** (баженовская свита и её аналоги), **2 – J_2 и 3 – J_1** (тюменская свита и её аналоги);
***Кузнецкий бассейн*: 4 –** уголь, **5 –** рассеянное ОВ;
***Сибирская платформа*: 6 –** куонамская свита и её аналоги; **7 –** границы поля эволюции керогена, **I—III –** линии основных генетических типов керогена

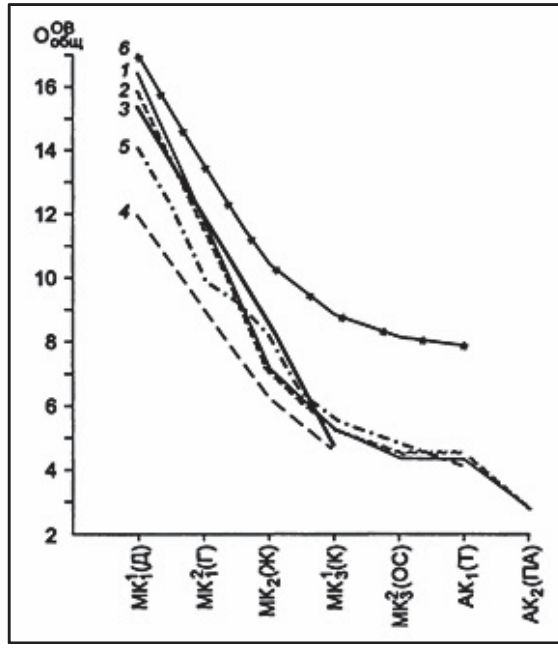


Рис. 5.1.11. Эволюция кислорода нерастворимого ОВ осадочных пород в катагенезе [85];
***Кузнецкий и Канско-Ачинский бассейны*: 1** – угли**, 2 –** рассеянное ОВ;
Западно-Сибирская плита, рассеянное ОВ: **3 –** тюменская свита**, 4 –** баженовская свита и её аналоги;
Сибирская платформа, рассеянное ОВ: **5** – терригенные породы, **6** – карбонаты

На начальных этапах катагенеза потеря гетероэлементов (в основном, кислорода) происходит более интенсивно, чем на последующих этапах [85]. На раннем этапе катагенеза (протокатагенез) отмечаются новообразования УВ химическим путём, за счёт слабого термолиза и термокатализа ОВ. Этот процесс постепенно усиливается, и к концу протокатагенеза уже достаточно чётко фиксируются перемещения микронефти в материнском пласте.

Резкая перестройка ОВ и интенсивная генерация УВ происходит в мезокатагенезе (МК). Одновременно с образованием УВ значительно увеличивается содержание в породах **микронефти** и происходит её созревание; начинается десорбция микронефти, её отрыв от материнской органики и минеральных компонентов породы, миграция микронефти с потоками воды и сжатых газов, в которых она растворяется [105] (смотри **п. 5.1.5**).

В начале мезокатагенеза (подстадии **$МК_1$ – $МК_2$**) первоначально происходит максимальная генерация УВ, которая не компенсируется потерями за счёт эмиграции [105]. При дальнейшем погружении осадков (подстадии **$МК_2$ – $МК_3$**) миграция начинает преобладать над генерацией [105], происходит уменьшение содержания углерода и водорода – что является результатом деструкции нерастворимого ОВ, потери полимерлипидных компонентов и остаточного накопления в керогене гумоидных компонентов, богатых гетероэлементами и бедных углеродом [85]. В дальнейшем происходит заметная потеря водорода, количество углерода возрастает до 85%, количество битумоидов резко снижается [105].

Изменение атомарного состава ОВ, происходящее на разных стадиях катагенеза, можно проиллюстрировать данными ИНГГ имени А.А. Трофимука (смотри **таблицу 5.1.1**).

Стадии катагенеза	Элементы				
	C	H	N	S	O
$МК_1^1$ (Д)	74—76	7.2—7.8	2,0—2,2	2,8—3,6	11—13
$МК_1^2$ (Г)	78	7,0—7,8	2,0—2,2	2,5—2,8	9,5—10,2
$МК_2$ (Ж)	82	5,8—7,4	1,9—2,1	1,8—2,2	6,7—8,1
$МК_3^1$ (К)	85	4,2—4,6	1,8—1,7	1,3—1,7	5,7—7,3

Таблица 5.1.1. Элементный состав аквагенного органического вещества (по данным ИНГГ им. А.А. Трофимука)

По данным работы [386] в одной из точек зондирования содержание углерода в керогене БС составляет 95,25% вес. и 96,61% ат. (атомных процентов).

С началом мезокатагенеза (градации **$МК_{1-3}$**) связана **главная фаза нефтеобразования (ГФН)**, в период которой:

1. Впервые образуется много низкомолекулярных жидких УВ.
2. По составу микронефть приближается к собственно нефти.
3. Уменьшается сорбционная способность глин, резко усиливается их дегидратация.
4. Массовый характер получает эмиграция микронефти из материнских отложений в породы-коллекторы, которая сопровождается выделением нефти в самостоятельную жидкую гидрофобную фазу. (Период увеличения содержания битумоидов и углеводородов в глинистых отложениях при погружении бассейна, когда происходит образование значительного количества жидких углеводородов и массовая первичная миграция микронефти, Н.Б. Вассоевич в 1967 году назвал главной фазой нефтеобразования – **ГФН**, а зона глубин, соответствующая этой фазе, позднее была названа главной зоной нефтеобразования – **ГЗН**.)

К концу **ГФН** (градация **$МК_3$**) эмиграция жидких УВ резко преобладает над их генерацией, постепенно затухающей.

В конце мезокатагенеза – градации **$МК_{4-5}$,** соответствующие коксовым и спекающимся углям – ещё генерируется некоторое количество низкокипящих соединений с явным преобладанием среди них разветвлённых алканов и циклоалканов. Их перераспределение в поровой системе пород-коллекторов может привести к формированию конденсатных и ГК залежей.

Последующее преобразование отвечает уже стадии апокатагенеза (подстадии **$АК_2$ – $АК_4$**), образование битумоидов полностью прекращается, резко снижается образование метана, образуются кислые газы – **CO_2, H_2S** [105].

На границе катагенеза и регионального метаморфизма ОВ полностью реализует свой нефтегазовый потенциал и превращается в органический графит. Соответственно содержание углерода в ОВ достигает 100%, выход летучих веществ становится равным нулю.

Общая схема преобразования ОВ различного типа показана на **рис. 5.1.12** [233].

Обогащённые РОВ осадочные породы по стадиям преобразования ОВ можно разделить на три типа:

1) *потенциально нефтепроизводящая порода*, которая ещё не приступила к реализации своего потенциала и содержит только сингенетичные битумоиды;

2) *нефтепроизводящая порода*, которая ещё не исчерпала свой потенциал и содержит паравтохтонные и остаточные битумоиды;

3) *постнефтепроизводящая* порода, которая уже утратила свой генерационный потенциал и содержит в основном только остаточные битумоиды [377].

Необходимо отметить, что газообразование – гораздо более распространённый процесс при преобразовании ОВ, генерация газов проявляется с разной интенсивностью в течение всего процесса преобразования ОВ – от диагенеза до метагенеза [85, 105, 161, 163].

При этом генерируются не только УВ газы, но и **H_2O, CO_2, NH_3** [312].

Характер генерируемых углеводородов при мезокатагенезе для разных типов керогена, естественно, различен, – поскольку различен и атомарный, и молекулярный состав различных керогенов; это хорошо иллюстрирует классический рис. 5.1.13.

При втором типе керогена, характерном для большей части баженовской свиты, в составе генерируемых УВ алканы составляют примерно 20%, доля изо-алканов значительно выше, количество циклоалканов и аренов составляет примерно по 40% [105].

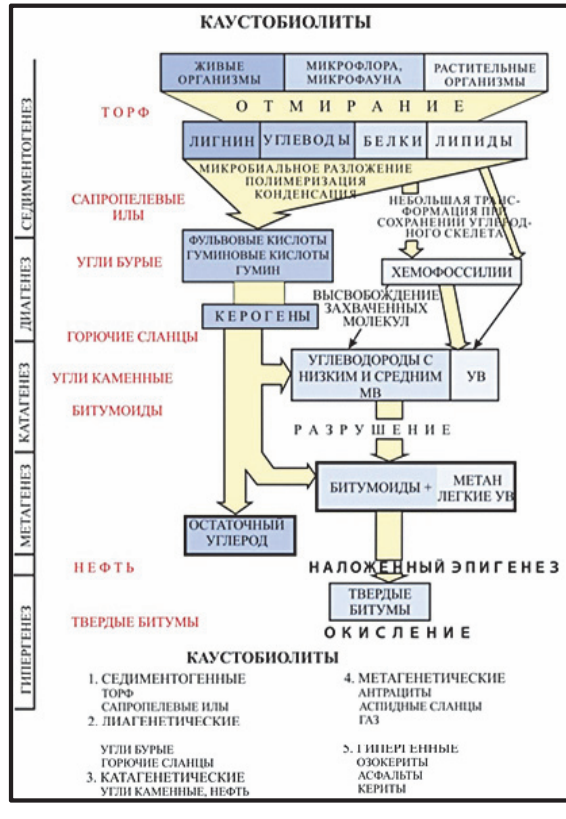


Рис. 5.1.12. Схема формирования каустобиолитов [233]

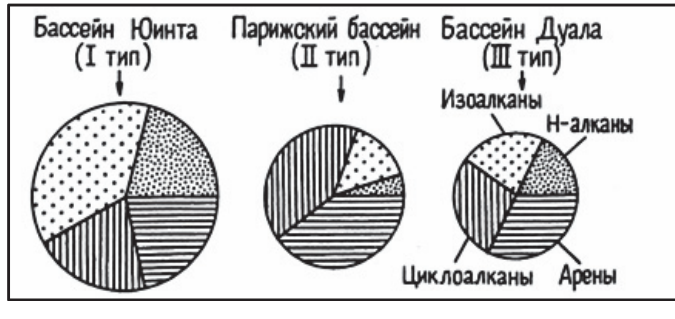


Рис. 5.1.13. Состав углеводородов, генерируемых их трёх основных типов керогена на глубине максимума нефтеобразования [105, 163]; различными знаками показаны доли содержания различных классов УВ на грамм органического вещества

5.1.5. Общая схема миграции УВ в процессе генерации нефти

В процессе преобразования ОВ, описанного в предыдущем пункте, наиболее лёгкие компоненты образующихся битумоидов начинают мигрировать в другие отложения – как правило, более высоко залегающие. Однако если выше нефтематеринской породы залегают непроницаемые экраны, то направление миграции может быть и обратным, что, в частности, и предполагается в некоторых районах распространения баженовской свиты.

Различают три взаимосвязанных и поэтапно протекающих вида миграции нефти и газа: первичную, вторичную и третичную [377].

Первичная миграция (или эмиграция, эвакуация) происходит в нефте- и газопроизводящих породах и заканчивается перемещением битумоидов, или микронефти, в породы-коллекторы. **Вторичная миграция** (просто миграция, или собирательная миграция эпигенетичных битумоидов, или микронефти) протекает в природных резервуарах до ловушек или выхода пласта-коллектора на земную поверхность, и, соответственно, завершается образованием залежей и месторождений нефти, газа или природных битумов. При нарушении естественных условий их залегания нефть и газ снова начинают мигрировать или ремигрировать; ремиграцию УВ называют **третичной миграцией** [377].

Первая, или элизионная, стадия эмиграции происходит в протокатагенезе при погружении глинистых пород в платформенных условиях на глубину около 2 км, которой соответствует температура 60°С. Рост литостатической нагрузки на потенциально нефтегазопроизводящие (НГ) породы ведёт к механическому сокращению их порового пространства с 60 до 10—15% и отжиманию седиментационной и новообразованной воды с растворёнными в ней УВ в прилегающие породы-коллекторы. При пористости более 60% седиментационная вода возвращается обратно в водный бассейн. Процесс уплотнения глин сопровождается выделением большей части связанной воды, до 75% сорбированного слоя. Превращение сорбированной воды в свободную воду сдерживает уплотнение глинистых частиц, и к концу элизионной стадии в толще породы за счёт повышенного порового давления формируются дренажные системы [377].

В протокатагенезе из нефтематеринских глинистых пород выделяется 95,7% воды. При этом 2,25 м^3 глины с пористостью 60% в результате уплотнения теряют 1,34 м^3 воды и превращаются в 1 м^3 глины с пористостью 10% [377].

Генерация жидких УВ в зоне протокатагенеза составляет несколько сотен граммов на 1 м^3 породы. При этом их растворимость в поровой воде низкая, всего 40 см^3/м^3, поэтому большая часть образующихся УВ сорбируется ОВ и минеральной частью породы. В связи с этим объём эмигрирующей микронефти из НГ-пород на первой стадии является незначительным, не более 5% от её количества в породах [377]. Эмиграция

здесь протекает в основном в водорастворённом состоянии. Из-за низкой концентрации микронефти в породе объёмы её эмиграции в свободном состоянии несущественны. Этому препятствуют также и фазовые проницаемости. Все газовые УВ, присутствующие в породе, также эмигрируют в водорастворённом состоянии.

Вторая стадия эмиграции (или стадия интенсивной эмиграции) микронефти происходит при прохождении НГ-породами главной зоны нефтеобразования (ГЗН). Эмиграция микронефти в ней осуществляется преимущественно в свободной струйной форме. На этом уровне погружения происходит десорбирование микронефти от минеральной части породы и РОВ, которая образовалась как на стадии протокатагенеза, так и в ГЗН [377]. Пористость глинистых пород здесь снижается с 10 до 4—5%, а объём генерации нефти и газа резко возрастает. Объём связанной воды, переходящей в свободную воду, также резко снижается, хотя появляется вода за счёт дегидратации некоторых минералов и химического разложения (катагенеза) РОВ. Выход органогенной воды из ОВ сапропелевого типа составляет 2—3% в расчёте на ОВ или 12—17% от суммы продуктов катагенеза ОВ [377]. Наибольшее количество воды выделяется при дегидратации глинистых минералов группы монтмориллонита (цеолитная вода).

Таким образом, в ГЗН происходит резкое снижение выделения свободной воды. По сравнению с предыдущей стадией здесь выделяется всего 4,3% воды [377]. Однако её роль в процессах эмиграции микронефти ещё сохраняется, поскольку за счёт роста температуры в системе – порода, нерастворимое РОВ, вода, микронефтъ и газы – происходит увеличение объёмов воды и других летучих продуктов катагенеза ОВ: микронефти и газов (**CO_2, CH_4, C_nH_m, NH_3, H_2S**).

Наиболее интенсивная эмиграция нефтяных УВ наблюдается в нижней части ГЗН, на градации катагенеза **$МК_2$**, при повышенных температурах. В ГЗН удаляется 50% жидких УВ от их содержания в нефтепроизводящих породах. Таким образом, вторая стадия является основной для эмиграции жидких УВ. Эмиграция происходит в основном в свободном состоянии [377]. Эмиграция микронефти в водорастворённом состоянии составляет лишь 2,6% от объёма эмигрирующей микронефти в свободном состоянии [377].

Наряду с микронефтью в ГЗН образуется большое количество газа, до 3 $м^3$ на 1 $м^3$ породы. Основная его часть, составляющая 75,7% от объёма генерации, находится в свободном состоянии и почти полностью уходит из производящей толщи, 12% газа находится в растворе жидких УВ и 12,3% – в растворе поровых вод нефтегазопроизводящих толщ [377].

В системе УВ, эмигрирующих из материнских пород с сапропелевым ОВ, газосодержание в пластовых условиях в начале ГЗН (начало градации катагенеза **$МК_1$**) довольно высокое – 3,85 $м^3$ газа на 1 $м^3$ нефти. В стандартных условиях на поверхности указанной системе соответствует нефть с высоким газовым фактором (ГФ), порядка 728 $м^3/м^3$, или 900 $м^3$/т. Таких нефтей эмигрирует очень мало: не более 1,8% от общего количества нефти,

образующейся в НГ-породах с сапропелевым ОВ. С глубиной погружения НГ-пород, к началу градации **$МК_2$**, газосодержание эмигрирующих УВ уменьшается до 0,59 $м^3/м^3$, что в стандартных условиях соответствует нефти с ГФ 148 $м^3/м^3$ (185 $м^3/т$). Таких нефтей также мало, не более 9% от их общего количества, генерируемого сапропелевым ОВ.

На градации **$МК_2$** интенсивность генерации нефти достигает максимума. На её нижней границе эмигрирует из материнских пород более 70% микронефти. Газосодержание в системе эмигрирующих УВ в пластовых условиях снижается до минимума – 0,08 $м^3/м^3$. В стандартных условиях этой углеводородной системе соответствует нефть с низким ГФ – 16,7 $м^3/м^3$, или 20,8 $м^3/т$. Именно такие нефти наиболее характерны для нефтепроизводящих пород с сапропелевым ОВ. Таким образом, при проявлении ГФН в преобладающем количестве эмигрирует система УВ с низким газосодержанием, соответствующая нефтям с низким ГФ.

Третья стадия эмиграции, или – стадия эмиграции первичных газоконденсатов и сухих газов, происходит в НГБ с толщиной осадочных пород в платформенных условиях более 5 км. Связана она с главной зоной газообразования, которая лежит в пределах градаций катагенеза $МК_3$ – $МК_3$.

Следует отметить, что изложенная схема является значительно упрощённой, отражающей лишь основные черты процесса миграции микронефти. В литературе рассматривалось несколько возможных механизмов эмиграции микронефти в нефтепроводящих породах [379], возможно, происходящих параллельно:

1) с водой; такая миграция может происходить в виде истинных растворов, коллоидов и эмульсий, растворения в воде, насыщенной сжатыми газами;
2) в собственном состоянии (в виде глобул, капель, плёнок, струй, плёнок на поверхности пузырьков газа);
3) в растворе сжатых газов (в газовой фазе);
4) в диффузионной форме;
5) за счёт геодинамических явлений;
6) из-за изменения состава, структуры и порового пространства в процессе погружения осадков.

Отдельно следует отметить **конденсационную концепцию формирования залежей УВ** [841]. Концепция основывается на преобладающей роли вертикальных потоков УВ, которые первоначально представляют собой однофазный сверхкритический флюид. По мере подъёма потока происходит его фазовая дифференциация при достижении соответствующих термобарических условий. При этом нефть представляет собой часть потока, обособившуюся в жидкую фазу.

Для последующего корректного моделирования разработки возникающих залежей УВ не так важен конкретный механизм миграции УВ

от места их генерации в БС. **Важно то, что этот процесс существует и, при любом механизме миграции УВ, образованных в процессе катагенеза, в течение миграции меняется состав УВ: за счёт сорбции стенками пор и иных физико-химических процессов взаимодействия со скелетом породы. Такое изменение УВ наряду с иными факторами является одной из причин пространственной изменчивости состава ОВ в баженовской свите.**

Этот вопрос несколько подробнее рассмотрен ниже, в **п. 5.8.**

5.2. Данные об общем количестве ОВ

5.2.1. Общее содержание ОВ и органического углерода

Как правило, общее количество ОВ в тех или иных отложениях подсчитать затруднительно, поскольку как усреднённая молекулярная формула, так и молекулярная масса ОВ известны весьма приближённо.

Чаще всего пользуются данными по количеству органического углерода, который оперативно может быть определён пиролитическим методом исследования ОВ (смотри **Приложение 4**).

Содержание органического углерода составляет порядка 80—100% вес. от количества твёрдого органического вещества (керогена). Для примера, в **таблице 5.2.1** показаны некоторые данные по эквивалентным формулам ряда керогенов [161].

Параметры отложений и керогена	**Кероген**		
	нефтеобразующий		газообразующий
Параметры отложений			
Возраст	пермский	меловой	миоцен
Глубина (м)	1980	1600	4400
Географическое положение	Техас (США)	Альберта (Канада)	Луизиана (США)
Параметры керогена			
C (% вес.)	80	86	80
H (% вес.)	8	6,3	5
O (% вес.)	10	6,6	13
N (% вес.)	2	1,1	2
Эмпирическая формула	$C_{67}H_{80}O_6N$	$C_{72}H_{63}O_4N$	$C_{67}H_{50}O_4N$

Таблица 5.2.1. Состав нефте- и газообразующих керогенов [161]

Согласно данным В.П. Сонича с соавторами [40—42, 372], весовое содержание углерода в керогене баженовской свиты несколько ниже, чем в приведённых в **таблице 5.2.1** керогенах, хотя примерно им соответствует (смотри **таблицу 5.2.2**).

№ скважины	Глубина, м	Элементный состав		
		Абсолютное содержание, % вес.		Относительное содержание
		C	H	H/C
36-P	2816	81,52	7,3	1,08
104-P	2943	83,64	6,94	0,99
58-P	2917	79,75	8,3	1,28

Таблица 5.2.2. Данные химического анализа керогена пласта $Ю_0$ [372]

Хотя данные пиролитического метода зависят и от молекулярного состава керогена, определяющегося, в свою очередь, всей историей формирования и преобразования ОВ – от начала седиментогенеза до настоящего времени (смотри **п. 5.1**), но, тем не менее, распределение содержания органического углерода по данным метода Rock-Eval примерно отражает распределение в породе и всего органического вещества на данный момент времени. Поэтому ниже приведены некоторые данные о содержании и характере распределения общего количества органического углерода ($\mathbf{C_{орг}}$) в баженовской свите, определённого по данным Rock-Eval.

Согласно данным работы [96], среднее содержание органического углерода в породах баженовской свиты составляет 5—12%, а в отдельных частях разреза **достигает 20% и более**. В работе [88] верхний предел содержания органического углерода в БС определён **равным 30%.** В докладе [144] указано, что в породах БС величина $\mathbf{C_{орг}}$ изменяется в пределах 0,58—16,9%, в отдельных же образцах достигает значений **свыше 20%.**Примерно те же величины приведены и в диссертации [92]: среднее содержание органического углерода в БС лежит в пределах 5—12%, достигая по отдельным пробам в центральной части бассейна 15—20% и более.

В работе [317] указан интервал изменения содержания органического углерода в породах БС, равный 1,5—14,8%, при среднем значении в 4,7%, а в диссертации [164] соответствующие величины составили 1,2—16,24% и 8,55% соответственно. По данным диссертации [386] среднее содержание ОВ в породах БС составляет 5—15%. В работе [386], при интервале изменения $\mathbf{C_{орг}}$ от долей процента до 15%, отмечено содержание органического углерода (по методу Rock-Eval) **до 27%.**

Хорошо известна характерная закономерность пространственного распределения органического углерода по территории баженовской свиты – бо̀льшее содержание $\mathbf{C_{орг}}$ в центральной части бассейна и значительное снижение по направлению к периферии (смотри **рисунки 5.2.1** и **5.2.2**).

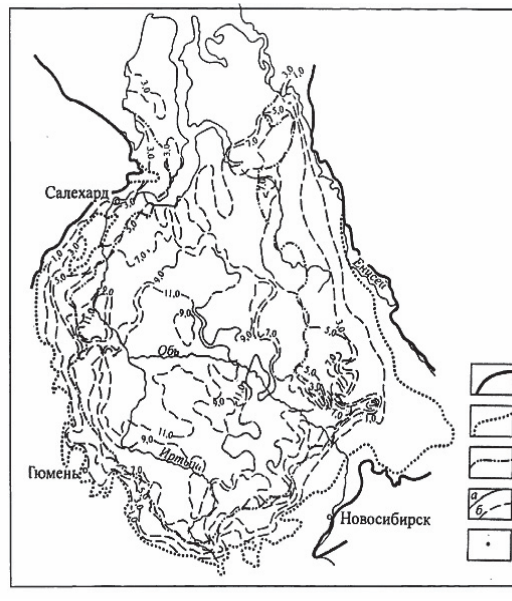


Рис. 5.2.1. Содержание $C_{орг}$ в отложениях баженовской свиты[92];
1—3 – *границы*: **1** – бассейна, **2** – распространения отложений, **3** – битуминозных пород; **4** – изолинии $C_{орг}$, **%** (**а** – установленные, **б** – предполагаемые); **5** – *площади*, на которых проведены измерения

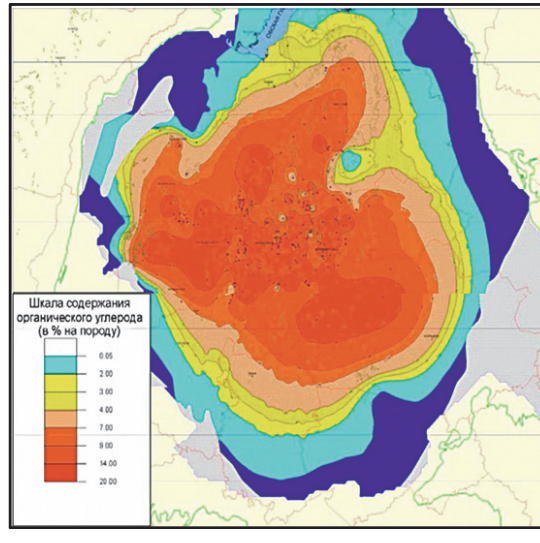


Рис. 5.2.2. Схема распространения органического углерода в отложениях баженовской свиты [373]

Ареал заметного обогащения пород органическим углеродом занимает центральные, часть северных и южных территорий Западной Сибири площадью примерно 350 тыс км^2 [91]. На него приходится около 12% нефтяных ресурсов Западной Сибири. На территории, в пределах которой содержание $\mathbf{C_{орг}}$ составляет 5,0—7,5%, доля запасов открытых месторождений составляет около 5% всех открытых запасов, а за пределами этого ареала, где значения $\mathbf{C_{орг}}$ менее 5,0%, встречаются отдельные небольшие по запасам нефтяные месторождения [91].

Распределение органического углерода по наиболее изученному Салымскому району показано на **рис. 5.2.3**, а по одной из его частей, с высоким содержанием ОВ, показано на **рис. 5.2.4**.

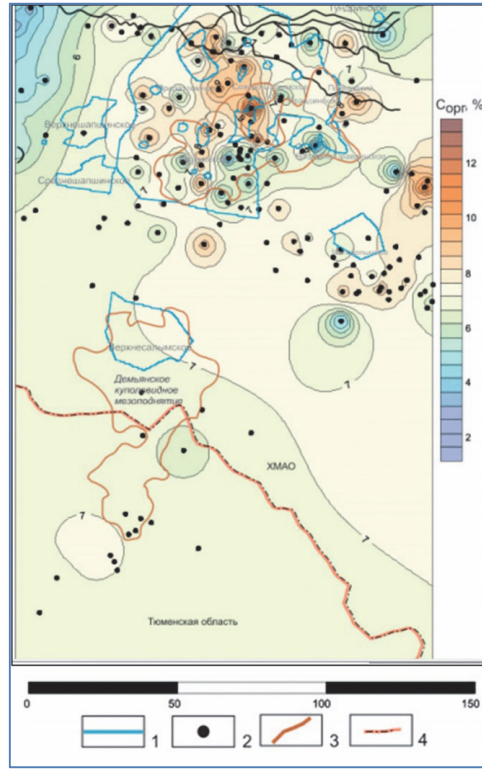


Рис. 5.2.3. Карта средних содержаний $C_{орг}$ баженовской свиты Салымского района [370];
1 – залежи нефти в БС; **2 –** содержания **$C_{орг}$,** вычисленные по зависимости **«$C_{орг}$ – ГИС»;** *границы:* **3 –** положительных структур II порядка**, 4 –** административные

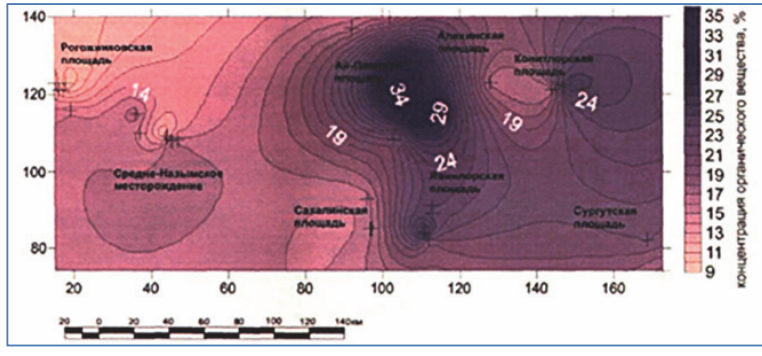


Рис. 5.2.4. Максимальная концентрация ОВ в породах верхней части баженовской свиты и нижнетутлеймской подсвиты [88]

Средние содержания органического вещества в породах баженовской свиты по ряду районов приведены в **таблице 5.2.3**, а по нескольким месторождениям – в **таблице 5.2.4**, построенной по данным диссертации [91], а также в **таблице 5.2.5**, построенной по данным работы [93].

Показатель	Районы			
	Красноленинский	Салымский	Сургутский	Вартовский
Органическое вещество	13,0	14,0	12,0	11,5
$C_{орг}$ исходное	12,37	13,09	10,91	11,12
$C_{орг}$ остаточное	10,24	10,97	9,05	8,91

Таблица 5.2.3. Средние значения содержания органического углерода в породах баженовской свиты для разных районов Западной Сибири [375] (весовых процентов на породу)

Месторождение	$C_{орг}$ в % на породу
Салымское	16,2—17,0
Киевское	18,5—20,9
Равенское	16,1—28,8
Южно-Сургутское	14,6—20,6
Приобское	22,1—30,0
Самотлорское	17,5—23,4
Варьёганское	11,8—13,9
Мегионское	16,3—17,3
Ватьёганское	15,8—26,7
Средне-Назымское	9,8—12,42
Гальяновское	13,0—18,3

Таблица 5.2.4. Средние содержания органического вещества в породах БС по ряду месторождений (составлено по данным [91])

Площадь, месторождение	Скважина	Среднее содержание органического углерода, % масс.
Камынское	3821	10,46
Камынское	540	8,59
Сахалинское	11	7,93
Ульяновское	3303	4,08
Ульяновское	3304	5,21
Ульяновское	3305	9,19
Ульяновское	3306	10,57
Ульяновское	3307	8,34

Таблица 5.2.5. Среднее содержание органического углерода в БС по некоторым скважинам ряда месторождений (составлено по данным работы [93])

Отметим, что ОВ баженовской свиты содержит много урана, а поэтому оказывается возможным по данным ГИС, масштабированным на результаты пиролитического анализа, картировать содержание ОВ или $\mathbf{C_{орг}}$ на гораздо большей площади, чем по данным только пиролитических исследований – что и выполнено в работе [370] (**рис. 5.2.3**).

Поскольку на периферии баженовского бассейна залегает ряд отдельно выделенных свит (смотри **п. 2.2**), то, соответственно, содержание органического углерода в них намного ниже, чем в баженовской. Так, содержание органического углерода впородах марьяновской и максимоярской свит составляет, соответственно, всего 1—3% и 0,3—0,5% [96].

Подробное распределение ОВ и керогена по отдельным свитам оценено И.И. Нестеровым [38] и приведено в **таблице 5.2.6**.

Параметры и единицы измерения		Стратиграфические подразделения битуминозных пород				
		баженовская	тутлеймская	игримская	верхне-шаимская	среднее или сумма
Индекс ярусов		$J_3tl - K_1b_1$	$J_3tl - K_1v_1$	$J_3tl - K_1h_1$	$K_1b_2 - K_1h_1$	$J_3tl - K_1h_1$
Площадь, тыс км^2		1150	110	15	15	1290
Толщина, м		28,6	15,9	16,0	10,0	
Объём, тыс км^3		32,89	1,75	0,24	0,15	35,03
ОВ, %	Весовые	15	13	13	5	14
	Объёмные	19	16	16	7	19
Вес керогена, млрд. т		6249	280	38	11	6578

Таблица 5.2.6. Количество керогена в глинистых и глинисто-кремнистых битуминозных породах Западной Сибири [38]

Фактически данные всех исследователей показывают, что содержание $\mathbf{C_{орг}}$ лишь на сравнительно небольшой части территории баженовских

отложений превышает 20%. Подчеркнём, что при рассмотрении ОВ баженовской свиты (за исключением подвижной нефти) как объекта добычи, необходимо учесть, что залежи горючих сланцев с содержанием керогена менее, чем 25% от объёма породы, классифицируются как бедные [374].

Таким образом, далеко не всё ОВ в скелете пород БС представляет собой потенциальное сырьё для искусственного термолиза и добычи. В лучшем случае можно ожидать целесообразности такого процесса в зонах, где его содержание не ниже 15—20% от объёма породы.

5.2.2. Корреляция содержания $C_{орг}$ с литотипами пород

Многочисленными исследованиями установлена корреляция содержания $C_{орг}$ с минеральным составом породы. Последнее обусловлено тем, что и содержание $C_{орг}$, и характер минерального состава пород определяются одними и теми же факторами, контролирующими процессы формирования и преобразования осадков.

Так, в работе [88] отмечается, что **характерной особенностью метасоматических известняков и доломитов является крайне низкое содержание в них ОВ, не превышающее иногда 1%.** При этом концентрация ОВ убывает прямо пропорционально содержанию в породах карбонатного материала, вне зависимости от положения пород в разрезе.

Силициты обеднены глинистыми минералами и ОВ. Наблюдается следующая закономерность: **чем больше в силицитах кремнистого материала, тем меньше в них содержится ОВ** [88].

В целом такие же выводы получены и в работе [92], где проведён большой объём исследований связи содержания $C_{орг}$ с литологией пород баженовской свиты; некоторые из результатов приведены в **таблицах 5.2.7—5.2.9**. По данным таблиц различие в содержании органического углерода между аргиллитами и кремнисто-глинистыми породами прослеживается достаточно чётко.

Наиболее высокое содержание $C_{орг}$ отмечено в работе [92] в породах сложного минерального состава: силицитах глинисто-углеродисто-пиритовых – 14,16%; кремнисто-глинисто-известково-пиритовых породах – 12,0%; кремнисто-глинисто-углеродно-пиритовых породах – 11,31%; силицитах глинисто-карбонатно-углеродисто-пиритовых – 8,84%; кремнисто-глинисто-фосфатно-глауконитовых породах – 8,19%; силицитах глинисто-углеродистых – 7,8%.

На Северо-Нивагальской площади [92] содержание органического углерода составляет в среднем для всех разновидностей аргиллитов около 2,5%, тогда как в кремнисто-глинистых породах и силицитах – порядка 11,3%.

Скважина	Число образцов	Содержание, %		
		Кварц	Глина	$C_{орг}$
Южная часть изученной области				
Центральная часть бассейна				
Кремнисто-глинистые породы и силициты				
С.-Нивагальская №8155	11	37,08	22,87	18,54
Ортьягунская №15	4	38,70	32,76	4,62
Сугмутская №423	3	16,58	31,40	15,05
З.-Котухтинская №123	15	40,57	17,31	10,98
Вынгапуровская №317	15	45,32	25,54	6,68
Ю.- Пякутинская №17	1	35,02	34,11	8,10
Ярайнерская №12	4	36,94	31,62	14,50
Среднее	53	39,31	24,15	11,29
Аргиллиты				
С.-Нивагальская №8155	12	26,83	51,23	2,11
Ортьягунская №15	6	23,15	50,00	4,68
Сугмутская №423	3	11,77	67,91	2,58
Ю.- Пякутинская №17	6	15,78	62,15	2,00
Ярайнерская №12	11	26,31	50,10	1,84
Среднее	38	23,18	53,75	2,46
Восточная часть бассейна				
Кремнисто-глинистые породы и силициты				
Ершовая № 199	8	38,45	21,18	13,93
Северо-Чистинная №482	7	53,56	16,12	9,52
Средне-Кульеганская № 520	8	54,50	17,62	7,21
Эниторская №971	40	39,01	27,97	8,61
Пермяковская №59	6	50,79	20,51	8,79
Пермяковская №64	10	45,61	23,37	9,71
Колик-Ёганская №148	23	45,47	25,57	8,73
Кошильская №211	2	39,45	36,73	3,05
В.-Пыль-Караминская №11	6	33,12	26,00	7,01
Боровая №8	11	31,18	33,01	5,90
Среднее	121	42,20	25,45	8,62

Таблица 5.2.7. Содержание органического углерода в аргиллитах, кремнисто-глинистых породах и силицитах баженовской свиты по ряду скважин [92]

Тип аргиллита		Кремнистый	Кремнисто-пиритовый	Кремнисто-углеродистый	Кремнисто-пиритово-углероди-стый	Кремнисто-кальцитовый	Кремнисто-сидеритовый
Число образцов		26	5	6	5	1	2
$C_{орг}$, %	мин	0,82	0,20	4,99	4,56	3,08	1,99
	макс	4,70	2,11	13,64	8,10		2,20
	сред	2,45	1,01	7,39	5,78		2,05

Таблица 5.2.8. Содержание органического углерода в различных типах аргиллитов [92]

Тип аргиллита		Силицит				
		глинистый	глинисто-углеродисто-пиритовый	глинисто-углеродистый	глинисто-карбонатный	глинисто-карбонатно-углеродисто-пиритовый
Число образцов		6	24	30	3	4
$C_{орг}$	мин	0,22	5,00	5,02	0,22	6,10
	макс	3,40	16,30	12,44	2,62	11,81
	сред	1,87	14,16	7,80	1,31	8,84

Таблица 5.2.9. Содержание органического углерода в различных типах силицитов [92]

Практически к тем же выводам приводят и данные, полученные Ю.Е. Батуриным с соавторами [42], приведённые в **таблице 5.2.10**: рост содержания карбонатных минералов коррелирует с убыванием содержания органического углерода.

Тип	Характеристика литотипа	Содержание материала, % (объёмн.)			
		глинистого	кремнистого	карбонатного	керогена
I	Глинистый	67 / 58 – 80	10 / 5 – 20	следы	10
II	Керогено-глинистый	43 / 37 – 50	20 / 15 – 25	5 / 0 – 10	20 / 12 – 30
III	Глинисто-керогено-кремнистый	24 / 13 – 32	40 / 30 – 50	10 / 5 – 15	30 / 25 – 36
IV	Глинисто-кремнисто-керогеновый	23 / 22 – 25	27 / 20 – 35	15 / 10 – 20	40 / 35 – 45
V	Глинисто-керогеново-карбонатный	26 / 10 – 35	15 / 10 – 30	35 / 20 – 40	22 / 15 – 30
VI	Керогено-глинисто-карбонатный	25 / 16 – 35	15 / 10 – 20	50 / 40 – 60	15 / 10 – 20
II	Карбонатный	10	10	60	4

Таблица 5.2.10. Литологический состав пород баженовской свиты [42]

Содержание ОВ, характерное для глинистых разностей, составляет 12—13% (**таблица 5.2.10**, тип II); глинисто-кремнистых разностей – 25—36% и до 45% (**таблица 5.2.10,** тип III и IV), глинисто-карбонатных – 10—30% (**таблица 5.2.10,** типы V и VI). В чисто глинистых и карбонатных породах содержится порядка 10 и 4% органического вещества соответственно (**таблица 5.2.10,** типы I и VII).

Аналогичные данные получены и по результатам изучения литологической характеристики пород баженовской свиты, выполненных в работах [91, 158, 227] (смотри **таблицу 2.4.8** в **п. 2.4.3**). Несколько менее выражена эта тенденция в данных, полученных В.Д. Немовой [134] (смотри **таблицу 2.4.7** в **п. 2.4.3**).

Сходные величины содержания органического углерода приведены и в работе [150]. Для пород месторождений Салымской группы (Широтное Приобье) наименьшим содержанием $C_{орг}$ (% масс.) характеризуются породы

со значительной примесью карбонатного материала ($C_{орг}$ = 1,5—3,5), наибольшими – керогено-глинисто-кремнистые литотипы нижней ($C_{орг}$ = 9,9—11,7) и верхней подсвит ($C_{орг}$ = 11—13,6). Для глинисто-кремнистых отложений характерное содержание $C_{орг}$ составляет 7—8% масс.

В работе [164], при анализе коллекции образцов пород баженовской свиты, была даже установлена корреляционная связь между содержанием $C_{орг}$ и содержанием различных окислов в минеральной части скелета: **SiO_2, TiO_2, Al_2O_3,** а также **Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O**. При этом содержание органического углерода повышается с ростом концентрации любого из окислов первой группы и уменьшается при увеличении содержания любого окисла второй группы.

Поскольку в нижней части разреза БС преобладают прослои керогено-глинисто-кремнистых пород [386], то в нижней части свиты содержание $C_{орг}$ достигает 10%, а в верхнем разделе свиты её породы наиболее обогащены ОВ [386]. Также отмечено, что самые низкие концентрации $C_{орг}$ присущи карбонатным прослоям; экспериментально получена обратная зависимость между содержанием органического и минерального углерода (смотри **рис. 5.2.5**), что качественно соответствует результатам работы [164].

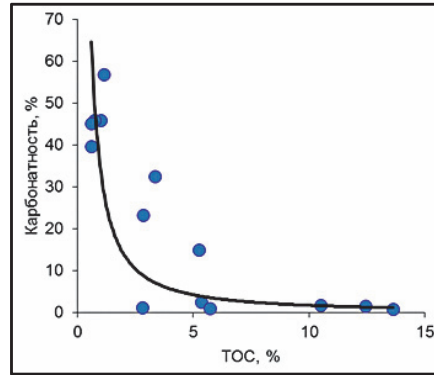


Рис. 5.2.5. Обратная зависимость для пород БС между карбонатностью и параметром TOC (количеством органического углерода по методуRock-Eval) [386]

На месторождении Большой Салым, по данным работы [390], в силицитах и глинисто-кремнистых породах содержание ОВ составляет 14,5—15%, а в слабокремнистых глинах – 3,5%.

В работе [236] получено, что в низкокремнистых, высокоглинистых породах баженовской свиты среднее содержание $C_{орг}$ составляет 7%; и наоборот, в высококремнистых, низкоглинистых – 12,5—13,5%.

Отмечается и связь содержания $C_{орг}$ с текстурой пород, поскольку последняя отражает особенности процесса осадконакопления, влияющего и на содержание органического углерода. Так, в Салымском районе содержание

$C_{орг}$ в микрослоистых разностях составляет 11,8%, в неслоистых – 10,89%; в Сургутском – 12,36% и 10,3%; в Вартовском – 13,17% и 14,07% соответственно.

На Средне-Назымском месторождении отмечено, что в небиотурбированных тонкослоистых породах содержание органического углерода несколько более высокое: максимальное значение в разрезе достигает 20—25%, а в биотурбированных разностях – лишь до 10% [91].

В работе [249] отмечено, что на территории исследования этой работы (смотри **Приложение 3**) силициты-радиоляриты характеризуются значительно меньшим содержанием **$C_{орг}$** (2,78—5,47%), чем силициты микрокристаллические (11,13—12,78%).

Связь литотипов пород и количества содержащегося в породе ОВ отмечена и в работе [250]. В исследованном в [250] районе (район – смотри **Приложение 3**) получено, что *преимущественно глинистые породы* (содержание глин до 60%), содержание которых максимально в первых 10 метрах от кровли пласта, имеют низкую минералогическую плотность (2,2—2,4 г/см^3) и большое содержание ОВ (**TOC ~ > 8%**).

Высококремнистые породы (содержание кремнезёма до 80%), распространённые преимущественно в интервале 15—30 м от кровли баженовской свиты, имеют минералогическую плотность 2,35—2,55 г/см^3 и невысокое, по сравнению с глинами, содержание ОВ (**TOC ~ 3—8%)**, иногда содержание сапропелевого ОВ достигает 10% [250].

Кремнисто-глинистые и глинисто-кремнистые породы, часто в различной степени известковистые, как правило, наиболее высоко обогащены ОВ (до 10—30%), часто пропитывающего всю породу[250].

Карбонаты (содержание карбонатного материала до 70%), распространённые преимущественно в первых 16 метрах разреза, имеют максимальную минералогическую плотность (свыше 2,55 г/см^3) и характеризуются низким содержанием ОВ (**TOC ~ 1—3%**) [250].

Поскольку минеральный состав пород БС изменчив и по латерали, и по вертикали (смотри **п.п. 2.5 и 2.6**), **то корреляция количества ОВ с минеральным составом является ещё одним фактором, определяющим значительную изменчивость количества ОВ в породах БС. Следовательно, так же изменчиво по пространству будет и количество получаемых жидких продуктов термолиза при ТГВ.**

5.3. Жидкие компоненты ОВ баженовской свиты

5.3.1. Битумоиды

5.3.1.1. Типы битумоидов

Особенность баженовской свиты в том, что она находится в пределах главной зоны нефтеобразования [85, 96, 101, 133, 134, 141, 158, 176, 187, 220, 222, 224, 243, 249, 256, 261, 306, 309, 312]. Это означает, что **в разрезе конкретной скважины в интервале свиты в породе будет содержаться как сам кероген, составляющий большую часть ОВ, так и различные продукты его преобразования, в каких-то случаях – вплоть до подвижной нефти.**

Прежде всего напомним ещё раз: кероген в конкретном вертикальном разрезе пласта находится на определённой стадии катагенеза, которая может отличаться от стадии в какой-то иной скважине, удалённой от первой. Поэтому в этих скважинах будут различаться и атомарный, и молекулярный составы керогена.

Кроме того, в разрезе могут содержаться **битумоиды**, то есть продукты преобразования керогена в процессе катагенеза. Согласно определению, данному Н.Б. Вассоевичем в 1958 году [381], **битумоиды** – вещества, извлекаемые из горной породы экстракцией органическими растворителями разной полярности в процессе битуминологического анализа (смотри **п. 1.1.2**).

Различают три аналитических типа битумоидов [381]:
- *битумоид А*, извлекаемый из дроблёной породы без предварительной обработки соляной кислотой;
- *битумоид В*, извлекаемый обычно из углей в условиях высокого давления после предварительного извлечения битумоида А;
- *битумоид С*, извлекаемый после предварительного удаления из породы битумоида А и последующей обработки соляной кислотой.

Как правило, в большинстве случаев исследуется битумоид А [368]. Строго говоря, количество и состав извлечённого из породы битумоида зависит от состава применяемого растворителя [85, 368]: так, при экстракции битумоидов хлороформом получается хлороформенный экстракт (ХБ – хлороформенный битум), при извлечении спиртобензолом – спиртобензольный экстракт (СББ).

Прежде всего, для понимания дальнейшего, разъясним употребляемую геохимическую терминологию (смотри также **Приложение 1**).

Согласно общепринятой терминологии [382], вообще по природе происхождения относительно бассейна седиментации ОВ может быть

автохтонным и **аллохтонным**. По стадии формирования относительно осадков и пород, в которых ОВ находится, оно может быть **сингенетичным** и **эпигенетичным.**

Автохтонная часть ОВ – продукт разрушения организмов, обитавших в той же среде, в которой происходило осадконакопление; его предшественник ещё в живом виде существовал в данном бассейне седиментации.

Аллохтонная часть ОВ поступает в осадок уже в сформированном виде. Она несёт на себе отпечаток образования в другой обстановке, например, выносимые реками гумус или гуминовые растворы из болот, прилегающих к бассейну седиментации. Эти аллохтонные образования также сингенетичны осадку, поскольку они пришли в осадок с самого начала его формирования.

В целом **сингенетичными ОВ** можно считать те, которые связаны материально с геохимической историей породы с самых первых этапов её формирования. **Эпигенетичные** (вторичные) ОВ – те, которые поступали в уже сформировавшийся осадок или породы, и образовали самостоятельные скопления концентрированного или рассеянного характера на фоне сингенетичного породе ОВ.

По отношению к вмещающей породе Н.Б. Вассоевич в 1963 году выделил **несколько генетических типов битумоидов**, различающихся и по своему составу. [381].

1. Сингенетичные битумоиды, **образовавшиеся в рассматриваемой точке пласта** из присутствующего в породе РОВ и не претерпевшие никакого перемещения, **то есть они содержат весь спектр не газообразных продуктов преобразования керогена в рассматриваемой части пласта.** Состав и содержание этой фракции обусловлены генетическим типом РОВ и уровнем его зрелости. Органическое вещество, содержащее в своём составе лишь сингенетичные битумоиды, не затронуто глубоко процессами нефтеобразования, а свиты с таким РОВ относятся к разряду *нефтематеринских*.

2. Паравтохтонные – подвижная часть сингенетичных битумоидов, оторвавшаяся от первичного органо-минерального комплекса и претерпевшая лишь незначительное перемещение в пределах материнской для неё породы, **то есть генерированные в другой части пласта, но отстоящей от рассматриваемой части пласта на незначительное расстояние, так что эти части пласта находятся в сходных геологических условиях.** Эти битумоиды *характеризуются большей нейтральностью состава по сравнению с сингенетичными*, и появление их в породе знаменует собой наиболее ранний этап обособления **микронефти**. А свиты, сложенные породами, содержащими парааутохтонные битумоиды, относятся к разряду *нефтематеринских*. По данным работы [150], в баженовской свите **парааутохтонные битумоиды** фиксируются на макроуровне только в сильно трещиноватых прослоях радиоляритов – кремнисто-радиоляриевом литотипе.

3. Остаточные, утратившие наиболее подвижные в данных геологических условиях компоненты (именуемые **микронефтью,** смотри ниже) вследствие первичной миграции, **то есть часть битумоидов, генерированных в рассматриваемой части пласта и оставшаяся на месте генерации, но потерявшая подвижные компоненты.** *От сингенетичных битумоидов, находящихся в этих же условиях, их отличают повышенное содержание кислорода, азота, серы при пониженном содержании углерода и водорода, преобладание асфальто-смолистых веществ над маслами, которые обогащены неуглеводородными компонентами.* Заметно ниже и общее количество остаточных битумоидов по сравнению с содержанием сингенетичных битумоидов, свойственным РОВ такого же генетического класса и той же степени катагенеза. Присутствие остаточных битумоидов характеризует нефтепроизводящие свиты.

4. Эпигенетичные – лёгкая подвижная часть битумоидов, отделившаяся от сингенетичных и переместившаяся за пределы материнского для неё пласта, **то есть подвижная часть битумоидов, пришедших в данную часть пласта из других, уделённых от рассматриваемой, частей; в том числе – находящихся в геологических условиях, отличающихся от условий в рассматриваемой части пласта.** *Иногда это чистые УВ, но чаще – соединения, близкие по элементному и групповому составу к нефти (собственно, микронефть).* В осадочных породах эпигенетичные битумоиды встречаются в чистом виде, как правило, лишь в кавернах и крупных пустотах, почти чистые – в некоторых терригенных и хемогенных породах, где сингенетичного РОВ очень мало. В остальных случаях они находятся в смеси с сингенетичными битумоидами.

5. Эпигенетичные остаточные битумоиды – часть эпигенетичных битумоидов, сорбированных породой в процессе их миграции по пласту, **то есть подвижные битумоиды, генерированные в удалённых от рассматриваемой частях пласта и прошедшие насквозь через рассматриваемую часть, но за счёт сорбции потерявшие в ней некоторые компоненты.** Типичным для эпигенетичных остаточных битумоидов является относительно низкое содержание углерода (75—78%) и высокое – водорода (11—12%). Они локализованы лишь в тех участках пластов, по которым происходила миграция.

Следует особо подчеркнуть, что все эти типы битумоидов в той или иной степени различаются по атомарному и молекулярному составу.

Наличие парааутохтонных битумоидов иногда отмечают при пиролитических исследованиях (смотри **Приложение 4**). Например, в работе [87] исследованы образцы керна из двух высокодебитных скважин Гальяновского месторождения, дебит которых превышал 100 т/сут без гидроразрыва пласта (ГРП).

На определённой по пиролитическим данным зависимости параметра S_1 от величины $C_{орг}$ (смотри **рис. 5.3.1**) ряд точек имеет аномально высокие значения параметра S_1; автором работы [87] это рассматривается как свидетельство парааутохтонности углеводородов, содержащихся в керне.

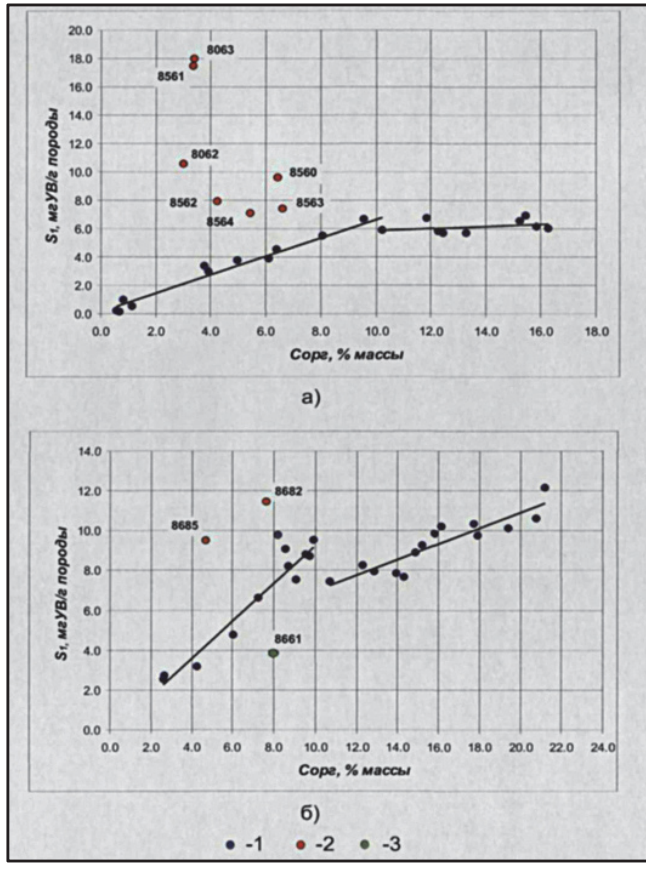


Рис. 5.3.1. Графики зависимости S_1 от $C_{орг}$ для двух скважин Гальяновского месторождения [87];
1 – образцы, насыщенные автохтонными УВ, **2** – образцы, насыщенные парааутохтоннымиУВ, **3** – образцы, насыщенные остаточными УВ

5.3.1.2. Состав битумоидов

Битумоиды состоят из углеводородов и асфальтово-смолистых веществ в различных соотношениях [368]. При анализе углеводородная часть битумоидов именуется маслами (М). Средний молекулярный вес масел составляет 240—290 единиц [368].

Асфальтово-смолистая часть битумоидов состоит, в основном, из смол (С) и асфальтенов (А).

Смолы представляют собой сложно построенные органические вещества, содержащие в значительных количествах кислород, серу и азот. Растворяются в петролейном эфире, бензоле, спиртобензоле. Молекулярный вес смол колеблется около 1000, цвет жёлтый, красный, коричневый, консистенция – полужидкая, вязкая [368].

Асфальтены – ещё более сложно построенные, конденсированные циклические вещества с молекулярным весом 2000—4000 [69, 368]. Отличаются от смол черным цветом и хрупкостью, нерастворимостью в петролейном эфире.

В компонентном составе битумоидов тяжёлые смолисто-асфальтеновые вещества обычно преобладают, то есть **М < С < А**.

При миграции это соотношение меняется в пользу увеличения масел (УВ), и в нефти оно будет противоположным: **М > С > А**.

Битумоиды состоят не только из асфальтово-смолистых веществ. Например, при изучении керогена горючих сланцев месторождения Green River методами ЯМР-спектроскопии получено, что в битумоидах от 7 до 11% составляли ароматические соединения [430].

Для характеристики количественного содержания битумоидов в ОВ горной породы используется **битумоидный коэффициент β:** выраженное в процентах отношение количества битумоида, выделенного данным растворителем (например, хлороформом) к общему количеству органического углерода в породе [105].

Соотношение между количеством битумоидов и керогена бывает самым разным и зависит от многих причин: качества ОВ, стадии литогенеза, длительности и активности тектонического опускания территории [368]. Но битумоидов всегда бывает меньше, чем керогена. По данным С.Г. Неручева (приведённых в [368]), основанным на материалах мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты, содержание битумоидов в сапропелевом РОВ на глубинах 2100—2200 м может достигать 18—20%.

По данным работ [150, 386] количество экстрагированного хлороформенного битумоида (ХБ) достаточно велико, варьирует от 0,15 до 2% **на породу;** битумоидный же коэффициент **βХБ (ХБ/$С_{орг}$ · 100%)** в среднем составляет 14% (6,4—25,4%). Содержание асфальтенов в битумоиде варьирует от 3,1 до 24,5%.

Примерно то же соотношение содержания органического углерода и битумоидов для пород Гальяновского месторождения приведено в работе [167] (смотри **таблицу 5.3.1**), хотя в отдельных образцах наблюдаются значительные флуктуации этого отношения. **Характерно, что в образцах 3 и 4, в которых нерастворимый остаток в соляной кислоте составляет величину 32% или менее, то есть содержащих больше карбонатных компонент, обнаруживается гораздо больше хлороформенных битумов и свободной нефти [167].**

№ п/п	Интервал отбора, м	Содержание, %		
		Нерастворимого в HCl остатка	Органического вещества	Хлороформенного битума
1	2652—2664	50,0	10,7	1,1
2	2652—2654	39,0	5,0	1,0
3	2667—2673	23,8	3,0	2,1
4	2667—2673	32,0	3,4	2,8
5	2667—2673	51,1	3,8	0,7

Таблица 5.3.1. Геохимические характеристики образцов кернов Гальяновского месторождения (скв. 42) по данным Rock-Eval [167]

На значительной части центральных районов баженовского бассейна содержание битумоидов в породах БС превышает 1%; с увеличением глубины и соответственно – степени катагенеза, битумный коэффициент **βХБ** возрастает до 3—5% на глубинах 1200—1500 м, и до 20—25% на глубине 2700—3000 м [234].

По данным М.Ю. Зубкова с соавторами [387, 388], выделенные на Салымском месторождении битумоиды примерно на 40—50% состоят из УВ до C_{30} включительно, и на 50—60% – из гетеросоединений и масел. По групповому составу битумоиды содержат около 25—26% метаново-нафтеновой фракции, 25—27% – ароматической, 37–41% смол и 9—12% асфальтенов.

Подробные сведения о битумоидах баженовской свиты приведены в работе [317]. Согласно приведённым данным, **по характеру распределения битумоидов баженовская свита подразделяется на три части (в данной работе – интервалы 3773—3802; 3802—3824; 3824—3863 м).**

В кровле и подошве преобладают сингенетичные остаточные битумоиды (38—51%), а паравтохтонные (до 12%) присутствуют в количествах, обычных для главной зоны нефтеобразования (ГЗН).

Состав битумоида – нейтральный масляный, интервалы изменения средних значений различных компонент по выделенным пачкам составляют: масла – 51,2—52,7%; смолы – 27,5—33,6% (лёгкие – 7,4—13,3%; тяжёлые – 19,0—21,7%); асфальтены – 15,3—19,8%. Отношение содержания асфальтенов к содержанию смол составляет 0,5—0,7, максимальное значение наблюдается в центральной части свиты. Отношение средних значений содержания метаново-нафтеновых УВ к содержанию нафтено-ароматических УВ изменяется в пределах 2,4—2,7 и увеличивается в кровле и подошве. К верхней части свиты приурочены также максимальные выходы десорбированных УВ-газов (C_2 + В) (температура десорбции – 200°С). В их составе доминируют гомологи метана предельного ряда – 64,1%, на долю метана приходится 23,8% [317].

Центральная часть баженовской свиты (в данной работе – интервал 3802—3824 м) отличается от кровли и подошвы высокой долей

сингенетичных битумоидов (45%) и паравтохтонных разностей (37%). Последние приурочены к небольшим участкам с повышенной проницаемостью на глубине 3812—3814 и 3822—3824 м. Наиболее плотный (непроницаемый) интервал 3795—3805 м характеризуется присутствием только сингенетичного битумоида и пониженным выходом всех газов – как метана, так и его гомологов. В составе этих газов суммарное содержание (абсолютные значения) тяжёлых УВ предельного ряда снизилось по сравнению с таковым верхней зоны примерно вдвое, а метана – в 1,7 раза [317].

Состав хлороформенного битумоида *в закрытых порах* следующий [317]: масла – 37,3%; смолы – 46,8% (лёгкие – 11,2 %; тяжёлые – 35,6%); асфальтены – 17,1%. *В открытых порах* зафиксирован битумоид следующего среднего состава: масла – 64,5%; смолы – 26,1% (лёгкие – 8,6%; тяжёлые – 17,5%); асфальтены – 9,4%. **Судя по всему, это соответствует картине первичного перераспределения УВ в породе, в результате которого часть порового пространства заблокирована асфальтово-смолистой составляющей ОВ, а сообщающиеся поры заняла максимально приближенная по составу к нефти рассеянная микронефть** [317]**.**

Анализ битумоида на Средне-Назымском месторождении [91] показал, что битумоид на этой территории включает заметное количество тяжёлого дистиллята (26%), масляную фракцию без твёрдых парафинов (21%), много смол и асфальтенов (16 + 21 = 37%). **Этот состав заметно отличается от приведённого выше из работы [317], что указывает на заметную изменчивость состава битумоида в разных частях свиты.**

В определённой степени эта **изменчивость обусловлена различной степенью зрелости ОВ [491]: с ростом зрелости ОВ в битумоидах увеличивается содержание масел, снижается содержание смол и асфальтенов.**

Отметим, что в битумоидах, выделенных из образцов горючего сланца месторождения Green River, содержание ароматических соединений составило 7,4—11,2% [428].

5.3.2. Микронефть

Наиболее способная к миграции нефтеподобная часть битумоидов названа в 1953 году Н.Б. Вассоевичем **микронефтью [**381].

Микронефть возникает в незначительных количествах ещё на стадии седиментогенеза в виде *зачаточной микронефти*, затем постепенно «созревает» и дополняется новыми порциями УВ на стадии диагенеза (*юная микронефть*) и наибольшее её количество генерируется на стадии катагенеза (*зрелая микронефть*) [381]. Зачаточная (а также во многом и юная) микронефть, в небольшом количестве содержащиеся в осадках, в основном состоит из УВ, липидов, липоидов и биогенных соединений, по большей части непосредственно унаследованных от обитателей илов, главным образом – бактерий [381]. Основная масса микронефти образуется после диагенеза путём

термолиза и термокатализа РОВ в породах, вступивших в ГЗН (при t = 70—180°С).

На ранних этапах микронефть должна формироваться за счёт распада сложных полимеров керогена по алифатическим связям, особенно между циклическими структурами [376]. При этом в микронефть могут переходить довольно крупные фрагменты керогена, содержащие циклометиленовые и ароматические УВ той или иной степени конденсирования.

На более поздних стадиях происходят: изомеризация и отщепление более коротких боковых структур; крекинг алифатических цепей; трансформация циклометиленов в алифатические и ароматические УВ; удаление мостиковых соединений между ароматическими кластерами, в частности кислородных; и так далее [376]. Все эти реакции неизбежно сопровождаются генерацией латентной микронефти и её последующим переходом в свободное состояние [376].

Попавшая в пористые нефтепроводящие породы микронефть по своему составу не соответствует настоящей нефти: в ней отсутствуют лёгкие компоненты, а более тяжёлая часть имеет не все углеводородные группы [380]. Под действием разных факторов (смотри **п. 5.1.5**) микронефть начинает перемещаться по проницаемым породам. В процессе такого перемещения микронефть и преобразуется в собственно нефть [380, 381].

Извлечённая из пород микронефть содержит метановые (алканы), нафтеновые, ароматические углеводороды и гетероатомные соединения [378].

Согласно результатам исследований, проведённых в работах [70, 75—77, 79—83, 109, 135, 146—150, 386], практически все породы баженовской свиты обладают определённым объёмом пустотности, заполненной микронефтью (размеры пор порядка 1 мкм, пористость менее 2%). Эта микронефть не может поступать в скважину при разработке на естественном режиме, так как проницаемость этих пород при перепаде давления в 20 атм составляет менее 0,01 мД.

5.3.3. Нефть

В настоящем обзоре под **пластовой нефтью** понимается часть пластовой жидкости (исключая пластовую воду), состоящая из углеводородов, с примесью растворённых и взвешенных в ней элементоорганических (гетероатомных) соединений и не углеводородных компонентов (смотри **Приложение 1**).

Общее количество жидких УВ в баженовской свите редко превышает 20% от всего содержания ОВ [46, 134].

В целом, по мнению А.Э. Конторовича [312], в отложениях баженовской свиты встречается широкая гамма нефтей различных типов – от лёгких до керитов.

Нефти баженовской свиты Салымского месторождения специфичны [382], хотя генетически относятся к тому же классу, что и остальные юрско-меловые нефти. Отмечено очень большое их разнообразие по физическим свойствам, групповому составу, на молекулярном уровне и так далее. Например, на площади около 30×40 км^2 при очень близких глубинах залегания (2700—2850 м) нефти в баженовской свите имеют плотность от 0,767 до 0,879 г/см^3, молекулярный вес от 137 до 379, выход лёгких фракций от 0 до 57%, содержание смол от 0,44 до 8,74%, серы от 0,08 до 0,48%, асфальтенов от 0,16 до 0,73%, парафина от 2,88 до 7,43% [382]. Содержание CO_2 в попутном газе изменяется от 0,2 до 11,6% [382].

При этом следует отметить, что нефти, добываемые в настоящее время, в основном относятся к классу особо лёгких, маловязких, малосернистых, среднепарафинистых и малоасфальтенистых [491]. Газосодержание флюидов, насыщающих БС, в среднем составляет 107 м^3/м^3 для лёгких нефтей и более 600 м^3/м^3 – для конденсатов [491].

В работе [420] отмечалось, что нефти баженовской свиты Салымского месторождения крайне неоднородны, а «колебания их параметров в пределах одного пласта такие же, как по всей территории низменности». Например, плотность нефти в пределах этого месторождения меняется от 0,771 до 0,950 г/см^3, а содержание асфальтенов меняется от следовых количеств до 3—6, а иногда – до 21% [420] (смотри **таблицу 5.3.2**).

Интервал испытания м	**Плотность, г/см^3**	**Содержание, %**				
		серы	**асфальтенов**	**смол**	**ванадия (10^{-4})**	**никеля (10^{-4})**
2801—2823	0,890	1,04	1,90	9,10	63,0	1,80
2824—2836	0,854	0,74	0,56	3,10	не опред.	не опред.
2817—2849	0,833	0,54	0,09	1,70	6,80	0,56

Таблица 5.3.2. Характеристика состава нефтей баженовской свиты, полученная при поинтервальном испытании разреза скважины 169 Салымского месторождения [420]

При этом отмечается значительная разница в свойствах нефтей, отобранных из верхней и нижней частей разреза, их фракционного состава.

В частности, содержание V^{4+} в смолах и асфальтенах экстрактов из образцов пород БС, отобранных в различных точках разреза на Салымском месторождении, различается до 20 раз.

Отметим, что подавляющее большинство исследователей считает нефть в баженовской свите первичной, генетически связанной с рассеянным ОВ самой свиты. Справедливость такого заключения обоснована не только высокой степенью аналогии характеристик баженовских нефтей и извлечённых из пород свиты битумоидов. На это указывает и отсутствие в

нижележащих слоях аномально высокого пластового давления (АВПД), характерного для баженовской свиты, и резкое отличие баженовских нефтей от нефтей подстилающих свит [382].

Широкий интервал изменения основных параметров нефтей баженовской свиты отмечается всеми исследователями. Например, при **численном моделировании латерального распределения средних значений плотности нефти, её газосодержания и плотности попутного газа [491] также отмечены значительные флуктуации этих показателей по площади свиты.**

Для иллюстрации изменчивости характеристик нефти БС ниже приведены некоторые данные из монографии [131] и диссертации [158] (смотри ниже **таблицы 5.3.3—5.3.6**).

Более наглядно различие свойств нефтей видно из данных работы [95] (смотри **рис. 5.3.2**).

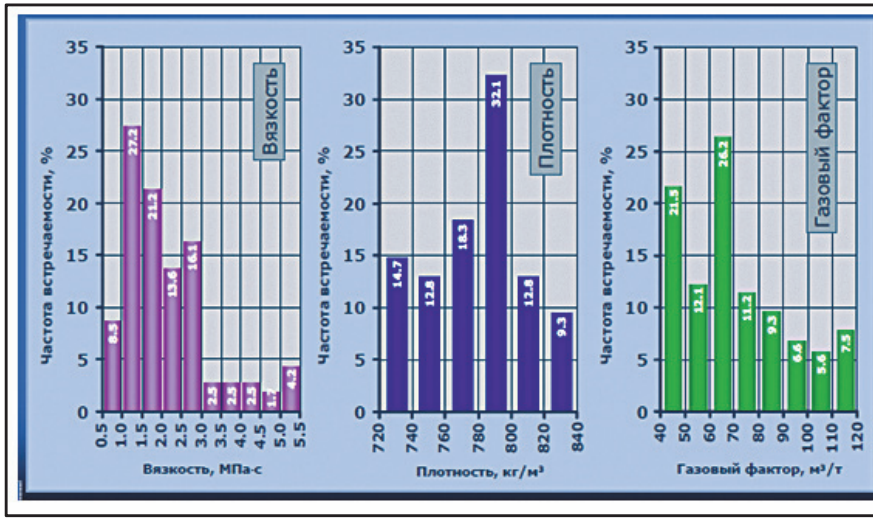


Рис. 5.3.2. Распределения параметров проб пластовой нефти пласта Ю$_0$ месторождений ОАО «Сургутнефтегаз» [95]

Аналогичные данные получены и в цикле работ [74, 75, 79—82, 386]. Измеренная авторами этих работ плотность нефтей в отложениях баженовской свиты изменялась в пределах от 0,771 до 0,908 г/см^3.Большинство нефтей являлись мало- и среднепарафинистыми: содержание твёрдых парафинов составляло от 0,89 до 7,5%. По содержанию серы нефти большей части месторождений относятся к малосернистым (0,17—0,78%). Содержание смол – от 2,04 до 11,22%, асфальтенов – от 0,1 до 2,04%.

Параметр		Число определений	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Вязкость нефти, мПа · с	пластовой	21	0,25	1,20	0,47
	сепарированной	7	0,653	11,82	3,274
Объёмный коэффициент		103	1,1595	1,659	1,4983
Коэффициент объёмной упругости, $МПа^{-1} \cdot 10^{-4}$		19	9,95	22,7	17,77
Средний коэффициент газорастворимости, $м^3/(м^3 \cdot МПа)$		103	6,407	14,63	8,763
Плотность нефти, $г/см^3$	пластовой	103	0,634	0,7994	0,6767
	сепарированной	103	0,8209	0,8519	0,8295
Давление насыщения, МПа		103	4,1	25,5	17,62
Газосодержание	$м^3/т$	103	54,77	262,82	181,05
	$м^3/м^3$	103	46,24	260,92	155,11

Таблица 5.3.3. Физические свойства нефтей месторождения Большой Салым по данным глубинных проб [131]

Параметр		Число определений	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Содержание компонентов, %	Асфальтенов	41	0,07	1,07	0,26
	Смол	53	1,81	6,32	3,25
	Парафинов	50	1,19	9,86	3,17
	Серы	53	0,08	0,6	0,26
	Азота	50	0,003	0,6	0,089
Плотность нефти, $г/см^3$		53	0,813	0,978	0,833
Температура плавления парафина, °С		49	47	57,5	53
Содержание воды, %		2	6,01	8,63	7,32
Вязкость нефти, мПа · с	при 20°С	49	3,65	82,45	10,46
	при 50°С	49	2,58	22,58	4,41
Температура начала кипения УВ, °С		49	46	235	91
Выход фракций, %	до 150°С	46	0,5	26,0	19,3
	до 200°С	48	8,9	33,5	24,8
	до 300°С	50	24	55	47,2
Молекулярный вес		47	170	379	232
Кислотное число		49	0,018	0,14	0,052

Таблица 5.3.4. Физико-химические свойства нефтей пласта $Ю_0$ месторождения Большой Салым [131]

Параметр		Диапазоны значений по месторождениям		
		Ай-Пимское	Биттемское	Западно-Камынское
Пластовое давление, МПа		28,5—39,9	26—45	34—45
Пластовая температура, °С		91—96	96—100	116—119
Давление насыщения, МПа		94—146	12,2—13,8	10,1—15,9
Газосодержание, $м^3/т$		58,7—126,8	67,7—74,1	98—129
Газовый фактор при дифференциальном разгазировании в рабочих условиях, $м^3/т$		54—111	62—67	90—115
Плотность в пластовых условиях, $г/см^3$		0,731—0,796	0,780—0,784	0,717—0,733
Вязкость в пластовых условиях, мПа·с		0,93—3,54	2,52—2,64	0,82—0,99
Коэффициент объёмной упругости, $МПа^{-1} \cdot 10^{-4}$		11,3—17,1	11,5—11,9	15,3—17,4
Плотность нефтяного газа при 20°С, $г/см^3$	при однократном разгазировании	1,082—1,288	1,067—1,091	1,035—1,273
	при дифференциальном разгазировании	0,927—1,187	0,976—1,013	0,927—1,187
Плотность разгазированной нефти, $г/см^3$	при однократном разгазировании	0,848—0,875	0,872—0,873	0,842—0,847
	при дифференциальном разгазировании	0,842—0,867	0,867—0,868	0,835—0,843
Объёмный коэффициент	при однократном разгазировании	1,160—1,320	1,195—1,208	1,284—1,340
	при дифференциальном разгазировании	1,142—1,197	1,177—1,186	1,254—1,310
Количество исследованных проб (скважин)		21	2	4

Таблица 5.3.5. Свойства нефтей горизонта $ЮС_0$ в пластовых условиях по некоторым месторождениям БС [158]

В работах [74, 75, 79—82] в свите выделено три группы нефтей, которые отличаются по плотности и другим параметрам:

1. «Легкие» нефти с низкой плотностью (0,771—0,819 $г/см^3$), которая обусловлена в большей мере высоким выходом бензиновых фракций (29—54%), низким содержанием смол и асфальтенов.

2. «Средние» нефти, плотность которых изменяется в пределах 0,825—0,866 $г/см^3$, выход лёгких фракций – 19,0—30,0%, содержание смол – 2,04—6.67%, асфальтенов – 0,10—1,69%.

3. «Тяжёлые» нефти – с высокой плотностью (0,871—0,908 $г/см^3$), которые имеют высокие температуры кипения (более 100°С). В них нет самых лёгких фракций, и в большинстве содержится много асфальтенов.

Параметр		Диапазоны значений по месторождениям		
		Ай-Пимское	Биттемское	Западно-Камынское
Плотность при 20°С, г/см^3		0,833—0,890	0,825—0,865	0,832—0,872
Вязкость, мПа · с	при 20°С	4,69—68,45	3,78—16,81	5,56—26,11
	при 50°С	2,47—19,3	2,04—6,48	3,00—8,92
Молярная масса, г/моль		184—270	170—221	177—291
Температура застывания, °С		(– 34)—(+ 3)	(– 14)—(– 5)	(– 39)—(– 9)
Массовое содержание, %	серы	0,48—1,25	1,08—1,31	0,35—0,84
	смол силикагелевых	2,90—13,4	5,02—14,93	3,19—13,04
	асфальтенов	0,05—3,08	0,37—0,96	0,07—1,90
	парафинов	0,62—4,13	3,81—6,61	0,62—5,09
Температура плавления парафина, °С		39—61	45—49	50—80
Объёмное содержание (в %) фракций, выкипающих:	до 100°С	0—7,0	4,8—7,4	0,5—7,6
	до 150°С	1,0—17,0	12,4—20,3	5,0—17,2
	до 200°С	10,0—27,9	19,8—33,1	14,5—27,6
	до 250°С	23,0—38,9	27,9—45,6	25,0—38,2
	до 300°С	32,8—50,9	38,0—58,3	36,0—49,3
Количество исследований		33	2	22

Таблица 5.3.6. Свойства дегазированной нефти пласта ЮС$_0$ [158]

Значительно различаются между собой и образцы нефтей из достаточно близко расположенных Средне-Назымского и Гальяновского месторождений [87]. **Прежде всего нефти различаются по плотности: на Гальяновском – 0,851 г/см^3, на Средне-Назымском – 0,838 г/см^3. Получено и различие по геохимическим показателям нефтей**. Для их сопоставления в работе [87] проводился газохроматографический анализ нефтей, выбирались пары характерных хроматографических пиков и результаты откладывались в воде «звёздной диаграммы» (смотри **рис. 5.3.3**).

Подобное исследование проведено и для нефтей указанных двух месторождений – в 13 скважинах, эксплуатирующих нижнетутлеймскую подсвиту.

Для сравнения нефтей использован набор из 11 пар пиков в интервале n C$_8$—n C$_{15}$. В результате было получено, что нефти можно разделить на две группы: из шести и семи скважин. Нефти из каждой группы идентичны между собой, а нефти разных групп различаются по геохимическим показателям.

Как видно, **параметры как нефтей из одного и того же месторождения, так и нефтей из разных месторождений отличаются весьма существенно, причём и по физическим показателям (плотность, вязкость), и по составу; значителен разброс как по содержанию тяжёлых фракций (смол и асфальтенов), так и по содержанию низкокипящих фракций нефти.**

Естественно, большая часть подобных различий объясняется тем, что отбор проб часто производится из различных интервалов разреза. **Самое же главное для нас в этом обзоре то, что это обстоятельство крайне существенно для моделирования разработки БС, особенно с применением тепловых методов.**

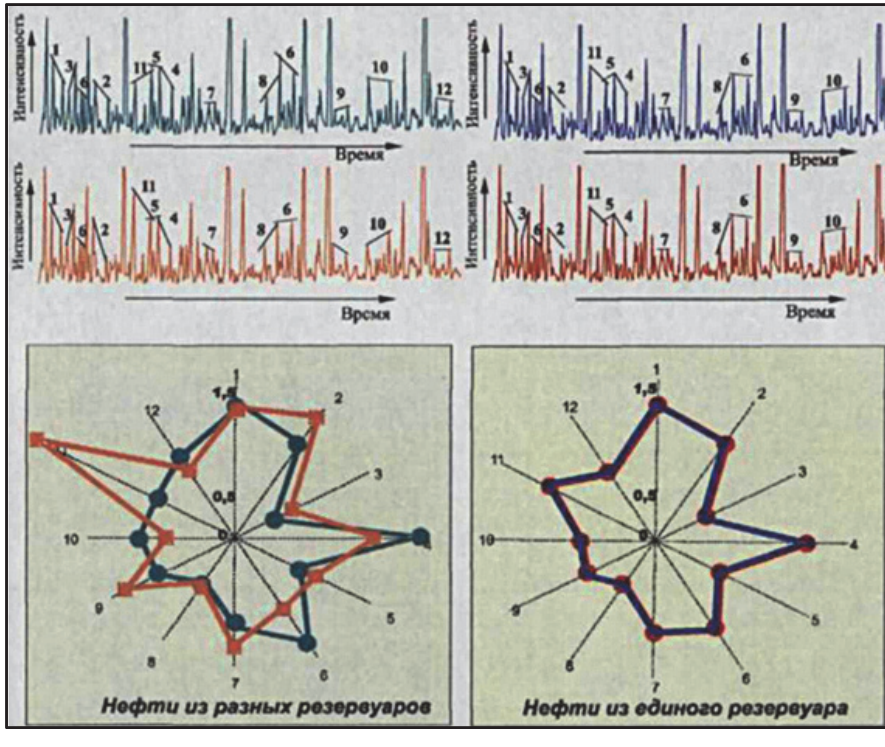


Рис. 5.3.3. Пример использования газохроматографического анализа для сравнения нефтей [87]

Существует несколько причин для значительной вариации свойств нефтей из разных частей свиты.

Прежде всего, была установлена связь плотности нефтей и величины теплового потока. Так, ещё в ранней работе [129] утверждалось, что **плотность нефтей на различных месторождениях достаточно чётко контролируется пластовой температурой. В пределах Салымского месторождения также существует зависимость между плотностью нефтей, связанной с содержанием смол и асфальтенов, и температурными условиями пласта.**

Для наиболее «горячих» участков (выше 125—130°С) характерны конденсатоподобные нефти (плотность снижена иногда до 0,77 г/см^3) с видимой взвесью твёрдых парафинов (1—2%) [129].

Сходные утверждения содержатся и в работе [38]: на Лемпинской площади при изменении температур от 120 до 140°С плотность нефти уменьшается от 0,84 до 0,80 г/см3. На Салымской площади в интервале температур 90—120°С плотность нефти уменьшается от 0,88 до 0,83 г/см3. Такая же тенденция отмечается в пределах Проточной, Северо-Правдинской, Приобской и других площадей. В целом по Большесалымской группе месторождений при большом усреднении плотностей нефтей отмечается тенденция увеличения плотности нефтей от 0,800—0,805 до 0,880—0,890 г/см3 при изменении температуры от 135—140 до 90—95° С. При этом на площадях, расположенных в зоне повышенных температур (более 115°С), дисперсия отклонений плотностей нефтей от среднего значения на порядок меньше, чем в зонах с температурами 115°С и меньше [38].

Подобная закономерность была установлена и при анализе месторождений нефти по всей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции [384]. В зонах с высоким уровнем теплового потока нефти являются более лёгкими, менее вязкими, характеризуются меньшим содержанием серы, смол, асфальтенов. Для парафинов установлена противоположная закономерность – чем выше величина теплового потока, тем выше содержание парафинов [384].

С этим же связана и приведённая в работе [491] коррелированность фазового состава УВ свиты со степенью зрелости керогена: области, где БС имеет зрелость **ПК$_3$—МК$_1$**, характеризуются системой обычной нефти; **МК$_2$—МК$_3$** – системой лёгкой нефти; **МК$_3$—МК$_4$ –** системой обогащённого конденсата; **МК$_4$—АК$_1$** – конденсатной системой.

Вторая причина – особенности геологического строения и миграции нефти. Например, согласно данным А.В. Шпильмана [155], наблюдается практически полное отсутствие в отложениях баженовской свиты залежей нормальной лёгкой нефти там, где её не подстилает абалакская свита. Одно из возможных объяснений этого факта – то, что в районах, где были распространены коллекторы васюганской свиты, на этапе эмиграции нефти, генерированной в баженовской нефтематеринской породе, лёгкие фракции нефти отжимались именно в васюганскую свиту [155]. В местах присутствия глинистых отложений абалакской свиты такая разгрузка не происходила, и лёгкая нефть сохранилась непосредственно в нефтематеринской породе.

Третья причина – влияние адсорбции тяжёлых компонент при фильтрации микронефти и собственно нефти. Следовательно, в частях пласта, где проницаемость достаточно высока и значительна доля эпигенетической нефти, – нефть, скорее всего, будет обеднена тяжёлыми компонентами; и наоборот, сильно глинистые, плохо проницаемые части

свиты будут содержать по преимуществу сингенетичную нефть, и там будет отмечаться наличие тяжёлой нефти со значительным содержанием асфальтенов и смол. **Видимо, по этим причинам в работе [167] именно в карбонатизированных (как правило, трещиноватых) образцах отмечено повышенное содержание хлороформенного битума и свободной нефти.**

Четвёртая причина – указанное выше отличие в составе и типах керогена в различных частях свиты. Как отмечено выше, в разных типах керогена генерируются нефти различного компонентного состава (рис. **5.1.13**).

Пятая причина – возможная роль механохимического превращения ОВ, значимость которого подчёркивается в работе [93]. Основная идея состоит в том, что в зонах механических деформаций химические процессы протекают при боле низких значениях энергий активации. Соответственно, в этих зонах ОВ будет более преобразовано, чем в зонах отсутствия напряжений; а, следовательно, и нефти могут быть более лёгкими.

В целом, эти причины различия свойств нефтей в разных частях БС подтверждены и в работе [385], в которой на основании детального изучение поверхностных проб нефтей Широтного Приобья, приуроченных к отложениям баженовской свиты, показано, что их состав в значительной степени определяется термобарическими условиями пласта. В системах со свободным оттоком УВ флюидов на состав нефтей баженовской свиты большое влияние оказывают миграционные процессы, которые наряду с термобарическими параметрами определяют специфику физико-химического, углеводородного и индивидуального состава нефтей.

5.3.4. Гуминовые кислоты

Строго говоря, в групповом составе органического вещества кроме битумоидов и керогена имеются ещё гуминовые кислоты [368].

Гуминовые кислоты извлекаются из пород водной щёлочью и осаждаются минеральными кислотами. Представляют собой высокомолекулярные полициклические соединения, богатые кислородом. В основном считаются продуктом преобразования лигнина, белков и углеводов. Встречаются в рассеянном ОВ молодых осадочных пород, чаще всего на стадиях торфяников и бурых углей; в процессе дальнейшей углефикации утрачиваютспособность к растворению в щелочах и превращаются в гумины. В древних осадочных породах обычно отсутствуют, а в баженовской свите их содержание несущественно.

5.3.5. Выводы по материалам п. 5.3

1. Материал, приведённый в данном пункте, показывает, что состав жидкой части ОВ, содержащегося в динамической пустотности пород БС, весьма сложен. Жидкая фаза ОВ может включать и битумоиды, и микронефть, и жидкую нефть. В свою очередь, каждая из этих составляющих может в принципе состоять из различного количества компонент, находящихся на разных стадиях катагенеза, причём как сингенетичных, так и эпигенетичных по отношению к рассматриваемому объёму пласта.

2. Поэтому и **реологические свойства такой сложной смеси УВ, и характер её взаимодействия с поверхностью скелета (в частности, смачиваемость), толщина адсорбционных слоёв должны, в принципе, варьировать в разных частях БС. Это обстоятельство требует специального исследования, целью которого должно стать установление количественных закономерностей в пространственной неоднородности этих характеристик у жидкой фазы ОВ.**

3. **Это существенно для моделирования течения пластовых УВ при любом способе разработки БС, даже в естественном режиме**. Характер адсорбции УВ компонент поверхностью скелета, толщина и структура адсорбционных слоёв определяют особенности течения УВ смеси в фильтрационных каналах малого диаметра (смотри **п. 4.4.2**), а реологические свойства УВ смеси влияют на характер течения в фильтрационных каналах любого диаметра.

При ТГВ этому способствует и сложный состав продуктов термолиза ОВ (смотри **п. 5.6.3**).

4. Провести корректное исследование состава, адсорбционных и реологических свойств пластовой УВ смеси можно только экспериментируя с полной реальной системой жидких УВ, насыщающих динамическую пустотность пород БС. Для этого необходимо отбирать герметизированный керн и исследовать указанные характеристики для полного состава пластовых флюидов, а не только УВ, добываемые на устье скважины [713]. В процессе литературного поиска опубликованных данных результаты таких исследований найти не удалось.

5.4. Неоднородность в распределении ОВ по латерали и вертикали

5.4.1. Площадная неоднородность в распределении ОВ

Материал, приведённый в **п. 5.1**, свидетельствует о том, что **количество органического вещества значительно меняется по площади распространения свиты.** Причина этого, как отмечено выше, состоит в том, что количество осаждающегося биологического материала в морских обстановках контролируется значительным числом разных факторов:

– **биологическая продуктивность,** определяемая рядом весьма изменчивых по площади и во времени факторов – свет, температура, минеральные вещества, течения, газовый режим, высота водной толщи**;**
– **скорость осаждения осадков,** определяемая размером частиц, глубиной водной толщи, количеством глинистого материала**,** концентрацией в воде кислорода и многими иные факторами**.**

Их изменчивость и проводит к значительной пространственной изменчивости количества ОВ уже на начало диа- и катагенеза (смотри **рис. 5.1.3** в **п. 5.1.2**).

В дальнейшем, по мере погружения осадка, ОВ подвергается преобразованию на стадиях диа- и катагенеза. Как следует из приведённых выше данных (смотри **п. 5.1.4**), и количество, и атомарные, и молекулярные составы керогенов, находящихся на разных стадиях катагенеза, будут друг от друга заметно отличаться. **Подстадия же катагенеза, достигнутая ОВ на сегодняшний день в конкретном участке отложений, определяется значительным числом изменчивых геологических факторов – в первую очередь, величиной теплового потока, который** (как следует из данных **рис. 2.2.7**), **значительно меняется по площади распространения свиты.** Дополнительно отметим, что в породах Салымского и Красноленинского сводов наблюдаются локальные максимумы пластовой температуры, превышающие средние фоновые значения на 40 и 20°С, соответственно достигая 140 и 120°С. В результате диапазон изменчивости стадий катагенетического преобразования составляет от **$ПК_1$** до **$МК_4$** [144, 312]. **Соответственно, значительно отличается по латерали и распределение стадий катагенеза органического вещества** (смотри **рисунки 5.4.1, 5.4.4, 5.4.5**).

Качественно тот же вывод следует из результатов работы [386] (смотри **рис. 5.4.2**), в которой даже утверждается, что «преобразованность ОВ не только в разных районах, но и от скважины к скважине одного лицензионного участка отличается очень сильно, несмотря на то, что породы отобраны приблизительно на одной и той же глубине (около 2800—3000 м)».



Рис. 5.4.1. Карта катагенеза органического вещества в кровле верхнеюрских отложений (кадр из видео [312]);
градации катагенеза: синий – **МК$_1$ (Д)**, R^a = 0,50—0,65; зелёный – **МК$_2$ (Г),** R^a = 0,65—0,85; коричневый – **МК$_3$ (Ж)**, R^a = 0,85—1,15

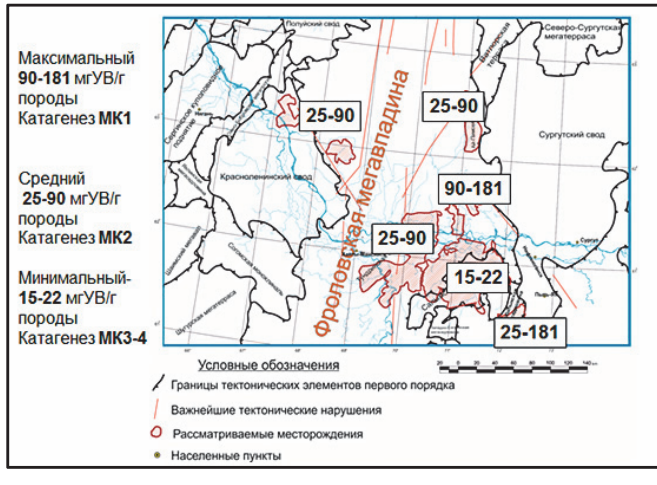


Рис. 5.4.2. Максимальный остаточный нефтегенерационный потенциал пород БС на западном склоне Сургутского свода и на части Малобалыкской мегаседловины [386]

Вывод о значительной латеральной изменчивости катагенетической преобразованности керогена сделан и в работе [93]. По ряду скважин нескольких месторождений проведено сопоставление содержания органического вещества (**$C_{орг}$**) и пика **S_2,** отражающего УВ потенциал породы (смотри **Приложение 4**); результаты показаны на **рис. 5.4.3**. Как видно из рисунка, зависимость между этими параметрами линейна (с коэффициентом корреляции более 0,85).

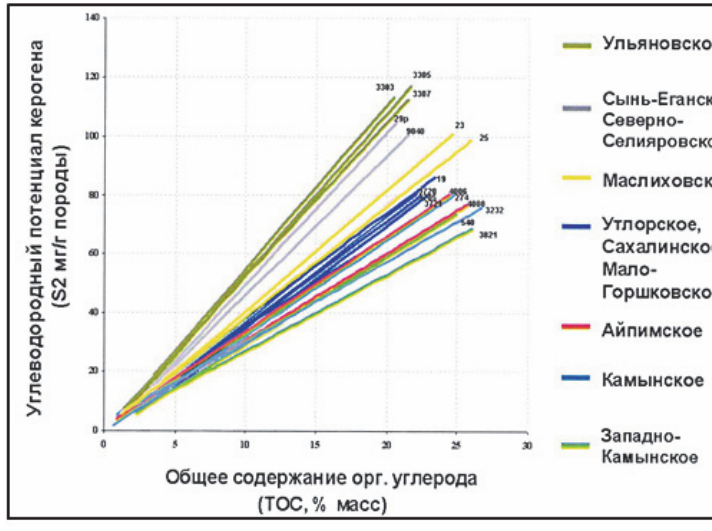


Рис. 5.4.3. Сравнительный анализ параметров керогена [93]; цифры у кривых – номера скважин

Примечательно, что прямые, соответствующие отдельным скважинам, образуют группы, соответствующие отдельным месторождениям, но для разных месторождений эти группы прямых различны. Такой результат **свидетельствует о том, что на разных месторождениях мы имеем дело с керогенами разной степени преобразованности – а, следовательно, и разного состава. Более наглядно различие составов керогена различных месторождений видно из данных таблицы 5.4.1, в которой приведены усреднённые результаты пиролитических исследований на ряде месторождений.**

Исследование керогена двух достаточно близко расположенных месторождений, проведённое в работе [160], также показало, что данные их термолиза значительно отличаются, свидетельствуя о различном составе керогена этих двух объектов (смотри **таблицу 5.4.2**).

Отражением изменения состава керогена при катагенезе является также изменчивость ряда молекулярных индикаторов, то есть отношений концентраций различных соединений, что предлагается использовать для определения стадии катагенеза [96, 463]. Например, **в районе исследований этой работы** (район – смотри **Приложение 3**) **значения метилдибензотиофенового отношения (обозначаемого как 4МДБТ / 1МДБТ [96]) для органического вещества баженовской свиты изменяются от 0,4 до 5,8.**

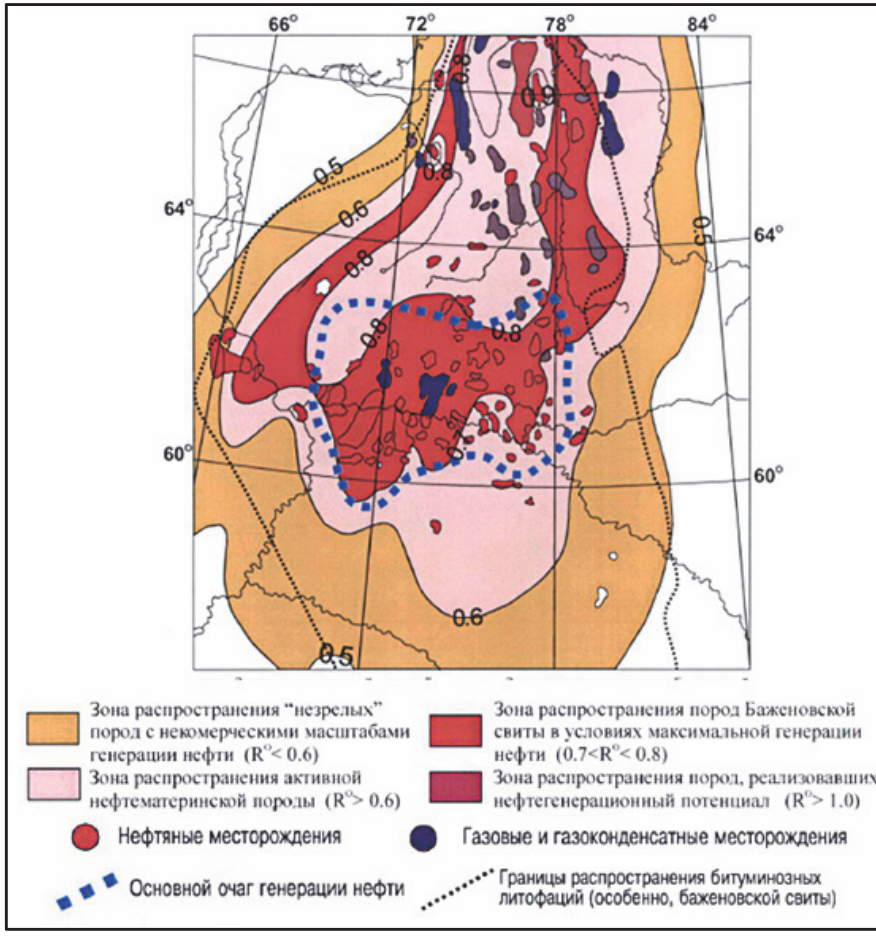


Рис. 5.4.4. Карта катагенетической преобразованности пород баженовской свиты в измеренных значениях отражательной способности [158]

Значительная площадная изменчивость геохимических показателей ОВ баженовской свиты и её возрастных аналогов отмечена и в работе [463]. При этом БС и её различные аналоги были ранжированы по исходным значениям генерационного потенциала ОВ: баженовская – марьяновская – яновстанская – гольчихинская свиты. Это свидетельствует о том, что и исходный состав ОВ в этих стратиграфических подразделениях различен.

Весьма примечательна в этом отношении работа М.Ю. Зубкова [649], в которой, в частности, исследован остаточный нефтегенерационный потенциал ОВ из двух скважин одного месторождения (Салымского), расположенных в зонах с разными пластовыми температурами. В скважине 558 пластовая температура составила 128°С, а в скважине 163 – 93°С.

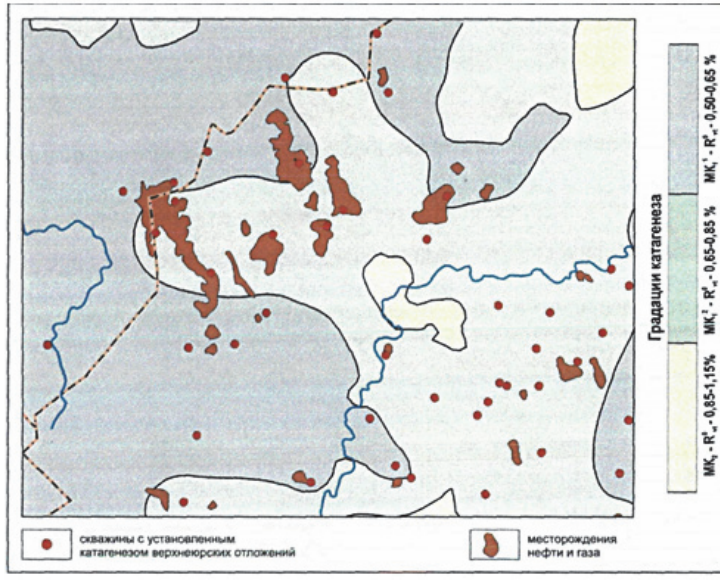


Рис. 5.4.5. Фрагмент «Схемы катагенеза органического вещества в кровле верхнеюрских отложений Западно-Сибирского мегабассейна» [371]

Месторождение	Показатели пиролиза				
	S_1	S_2	$C_{орг}$, %	HI	OI
Салымское	7,7—9,4	69,6—73,2	16,2—17,0	417—437	1—8
Киевское	9,3—12,3	113,5—121,8	18,5—20,9	583—612	1—2
Равенское	10,2—18,6	125,4—187,5	16,1—28,8	634—779	1—3
Южно-Сургутское	6,4—19,4	101,4—142,3	14,6—20,6	602—691	1—3
Приобское	16,1—23,4	97,8—123,6	22,1—30,0	388—454	1
Самотлорское	13,3—22,7	141,4—182,2	17,5—23,4	778—889	1—3
Варьёганское	9,38—10,6	78,5—94,6	11,8—13,9	665—679	1—3
Мегионское	8,0—13,5	92,4—106,4	16,3—17,3	565—616	4—5
Ватьёганское	12,7—13,8	69,1—78,4	15,8—26,7	306—438	5—7
Средне-Назымское	2,1—2,3	18,.6—25,4	9,8—12,42	254—318	1—2
Гальяновское	2,0—2,5	20,1—24,6	13,0—18,3	241—346	1—3

Таблица 5.4.1. Нефтегенерационные свойства керогена баженовской свиты Среднего Приобья по данным пиролиза [91]

Месторождение	OI	HI	T max	H\C атомн.	Тип керогена
Галяновское	1	434	436	1,17	II
Средне-Назымское	3	328	441	0,93	II

Таблица 5.4.2. Усреднённые пиролитические характеристики керогенов Галяновского и Средне-Назымского месторождений [160]

В первой скважине изученный интервал разреза составлял 40 м; в пределах этого интервала **остаточный нефтегенерационный потенциал изменялся от 0,1 (вверху) интервала до 0,05 (внизу); полному исчерпанию потенциала соответствует значение, равное 0; следовательно, в данной скважине весь кероген практически преобразован.** Его искусственный термолиз при ТГВ не приведёт к получению какой-либо дополнительной нефти. Во второй скважине исследованный интервал разреза составил 33 м, а **изменение остаточного нефтегенерационного потенциала составило от 0,3 до 0,16. Таким образом, во второй скважине ОВ гораздо менее преобразовано и остаточный нефтегенерационный потенциал – в 3 раза больше, чем в первой [649]**.

В работе [649] даже установлена связь степени термического преобразования керогена и современной пластовой температуры для баженовской свиты. **Подобная зависимость, возможно, может стать основой выделения на площади конкретного месторождения зон с близким составом ОВ и мало различающимися характеристиками процесса искусственного термолиза ОВ при ТГВ.**

Изменчивость свойств ОВ вызвана не только различной степенью катагенетических преобразований керогена, но и процессами миграции битумоидов разного типа и состава. Согласно данным **п. 5.3**, ОВ в каждой точке пласта в принципе представлено несколькими видами компонент:

– кероген, составляющий большую часть ОВ, но находящийся в разных точках пласта на разной стадии катагенеза и, соответственно, имеющий различный состав;
– все фракции битумоидов, образовавшихся из керогена в данной точке;
– тяжёлые фракции битумоидов, образовавшихся в данной точке, но потерявшие свои лёгкие компоненты (остаточные);
– лёгкие фракции битумоидов, а также микронефть и нефть, образовавшиеся в близлежащих частях пласта, но мигрировавшие в данную точку;
– лёгкие фракции битумоидов, а также микронефть и нефть, образовавшиеся в удалённых частях пласта, но мигрировавшие в данную точку;
– тяжёлые фракции лёгких битумоидов, микронефти и нефти, образовавшиеся в близлежащих и удалённых частях пласта, но адсорбированные на поверхности минерального скелета при сквозной миграции этих типов ОВ через данную точку в другие части пласта или за его пределы.

Очевидно, что такая смесь органических веществ и их производных, образовавшаяся за счёт многочисленных физико-химических процессов и в общем случае – в различных геологических условиях, по своим свойствам и составу не может быть однородной, и в различных частях пласта её состав и свойства должны заметно отличаться.

Вероятно, именно по этим причинам в работе [288] предполагалось, что поры пород БС одновременно содержат как лёгкую нефть, так и вязкие УВ («битум» или «вязкую нефть») (смотри **п. 2.4.2.3** и **рис. 2.4.7**).

Следовательно, пространственное распределение количества, степени преобразования ОВ, его свойства, атомарный и молекулярный состав крайне изменчивы по площади распространения баженовских отложений.

Подчеркнём, что это различие отмечается с самых разных геохимических позиций, но пока нет работ, которые бы выяснили, насколько эти геохимические различия коррелируют с поведением ОВ по отношению к тому процессу, какой мы собираемся организовать в пласте для получения и извлечения жидких УВ.

5.4.2. Вертикальная изменчивость количества и состава органического вещества

Поскольку количество накопленного при седиментогенезе органического вещества зависит от огромного количества природных факторов (смотри **п. 5.1**), **а они значительно изменялись за время формирования отложений баженовской свиты** (смотри **пп. 2.2 и 2.3**), **то и концентрация ОВ должна существенно изменяться по вертикали в пределах свиты**.

Действительно, при скорости накопления осадков в $3 \cdot 10^{-4}$ см/год (смотри **п. 2.2**) формирование пропластка толщиной 30 см происходило за 10^5 лет; на формирование двух таких тонких пропластков потребовалось порядка 200 тысяч лет; очевидно, что все геологические и географические условия формирования баженовских пород за этот период не были постоянными.

Для иллюстрации этой изменчивости приведём несколько примеров.

Например, в работе [91] исследовались образцы, отобранные из незначительного по толщине интервала, при этом содержание ОВ изменялось от 13 до 21% (смотри **рис. 5.4.6**).

Согласно работе [101], отмечается циклическое распределение ОВ в породах баженовской свиты, (смотри **рис. 5.4.7**). Основываясь на детальных исследованиях керна одной из скважин Северно-Нивагальской площади, было отмечено ритмичное чередование пород с повышенным (< 10%) и аномальным (> 10%) содержанием ОВ, что в работе [101] объяснено периодическим поступлением арктических вод через северный пролив (смотри **п. 2.2**).

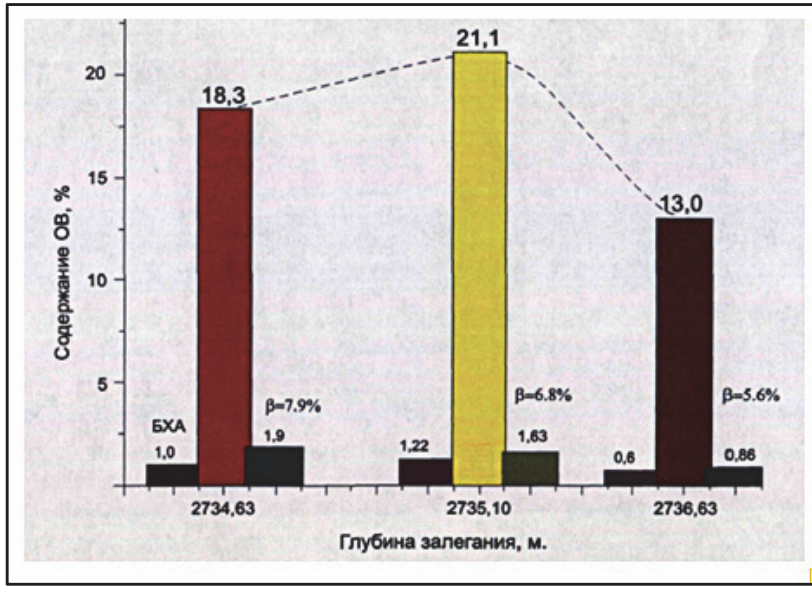


Рис. 5.4.6. Гистограммы распределения ОВ по разрезу двух скважин Средне-Назымского и Галяновского месторождений[91];
БХА – содержание хлороформенного битума, **β** – битумный коэффициент

Эти данные хорошо согласуются с результатами по тому же району, полученному в работе [250]: на **рис. 5.4.8** хорошо видно переслаивание в интервале 13—19 м пород с содержанием $\mathbf{C_{орг}}$ больше и меньше 10%.

Однако подчеркнём, что показатель $\mathbf{C_{орг}}$ наряду с другими пиролитическими показателями (см. **Приложение 4**) отражает не только общее содержание, но и степень катагенеза ОВ. Различие в составах образцов керогена, отобранных в разных точках разреза, подтверждается в ряде работ данными пиролитических исследований. Например, в работе [91] для определения компонентного состава керогена, остаточного УВ генерационного потенциала, теплотворной способности (теплоты окисления), степени углефикации (зрелости), снимали кривые ДСК с образцов кернов, отобранных из разных интервалов разреза одной скважины **на глубинах залегания 2735,1 и 2736,63 м.** Сравнение полученных кривых показало, что кривая для первого интервала соответствует менее преобразованному керогену, чем для отобранного из второго интервала. На второй кривой более отчётливо выражен пик кокса, возросла температура максимума кривой ДСК – от $T_{макс} = 393$ до 433°С, резко возросла удельная теплота окисления – от 14931 до 24218 Дж/ОВ.

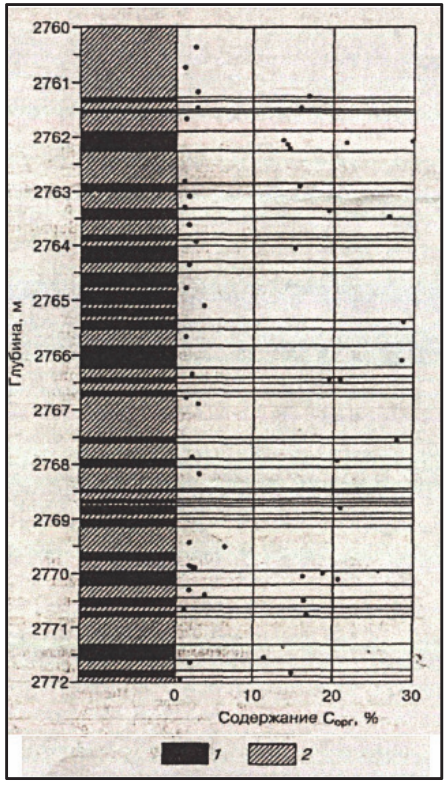


Рис. 5.4.7. Распределение органического углерода в БС в скважине Северно-Нивагальской площади [101]; 1 - баженовиты, **2 –** аргиллиты

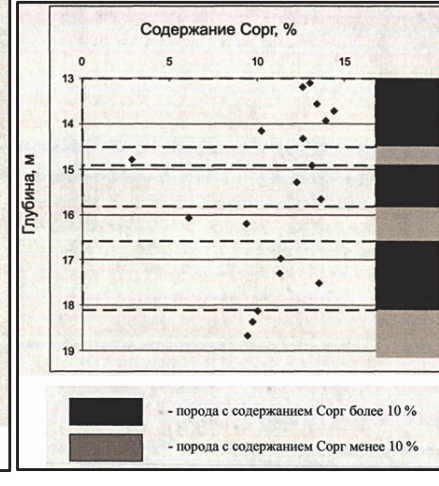


Рис. 5.4.8. Распределение Сорг от кровли баженовского пласта в одной из скважин района исследования работы [250]

Интервал отбора, м	Число образцов	Интервал температур для разных образцов, °С	
		Начала деструкции	Окончания деструкции
2835,0—2839,4	13	130—270	490 – > 1000
2839,4—2843,0	7	120—160	885 – > 1000
2843,0—2846,7	10	45,5—160	735 – > 1000
2847,5—2853,0	6	85—245	555 – > 1000
2853,0—2853,7	1	110	> 1000
2853,7—2857,7	1	185	810
2857,7—2863,0	3	135—205	605—795

Таблица 5.4.3. Изменение с глубиной начала и окончания окислительной термодеструкции керогена (составлено по данным работы [93])

В разрезе одной из скважин Ай-Пимского месторождения исследовалось изменение катагенетической зрелости керогена с глубиной [93]. В качестве индикатора использовались данные определения термогравиметрическим методом начала и окончания окислительной термодеструкции органического вещества в неэкстрагированном образце. **По мнению автора работы [93], полученные результаты** (смотри **таблицу 5.4.3**) **свидетельствуют о значительном различии степени преобразованности керогена в разных точках разреза.** А, соответственно, и его состава. Причём никакой литологической или геостатической закономерности в степени зрелости в данном разрезе выявлено не было, точно так же, как и корреляции с глубиной отложений [93].

Автор работы [250] собрал и построил сводный пиролитический разрез района его исследований (район работ – смотри **Приложение 3**) по данным 103 образцов керна из 6 скважин (смотри **рис. 5.4.9**).

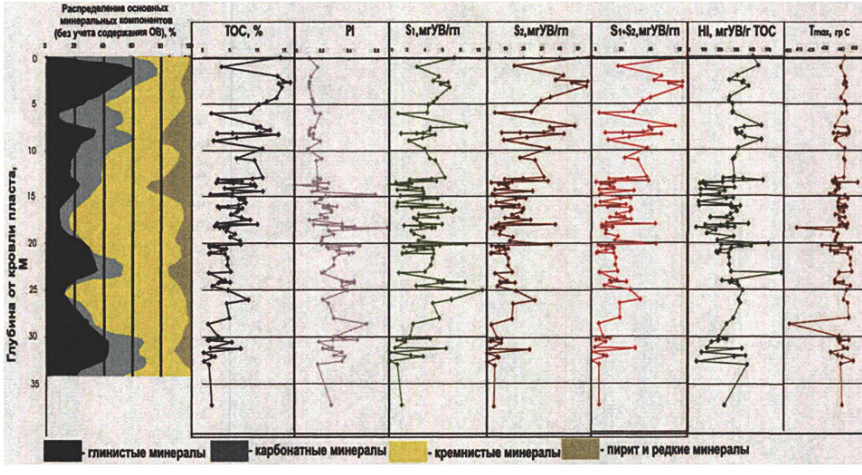


Рис. 5.4.9. Сводный литолого-пиролитический разрез [250]

При общей тенденции к росту содержания органического углерода от подошвы к кровле (что соответствует данным других работ) наблюдается сильная флуктуация всех пиролитических параметров по разрезу. Так в интервале 5—10 м от кровли баженовской свиты можно видеть, что значения варьируются от 3 до 15%.

Среднее значение TOC по разрезу составляет 5,8%, а максимальное – 16,12%, что, отметим попутно, характеризует вещество баженовской свиты, как нефтематеринскую породу очень высокого качества.

Такой же характер распределения имеет параметр S_2 (остаточный нефтяной потенциал), его среднее значение по разрезу составляет 15,75 мг УВ/г породы, а максимальное – 57,66 мг УВ/г породы.

По-иному изменяются с глубиной значения параметра S_1, среднее значение параметра увеличивается с нарастанием глубины, при этом имея типичный для баженовской свиты неравномерный характер изменения значений. Так, среднее значение параметра S_1 для интервала 0—15 м от кровли равно 3,94 мг УВ/г породы, а для интервала 15—31 м оно составляет 4,40 мг УВ/г породы.

По сути, флуктуации всех пиролитических параметров отражают изменения состава керогена, особенно величины параметров HI и $T_{макс}$, причём первый наиболее тесно связан с величиной атомарного отношения H/C.

К такому же выводу о высокой степени неоднородности разреза БС по количеству и составу ОВ приводят и результаты работы [463], в частности, в тутлеймской свите. Это видно из **рис. 5.4.10**: **разрез различается не только по общему количеству органического углерода, но и по водородному индексу HI** (смотри **Приложение 4**), и по кинетическим параметрам, и по типу керогена. Соответственно, **в разных частях свиты имеется различие и в иных показателях молекулярного состава керогена**.

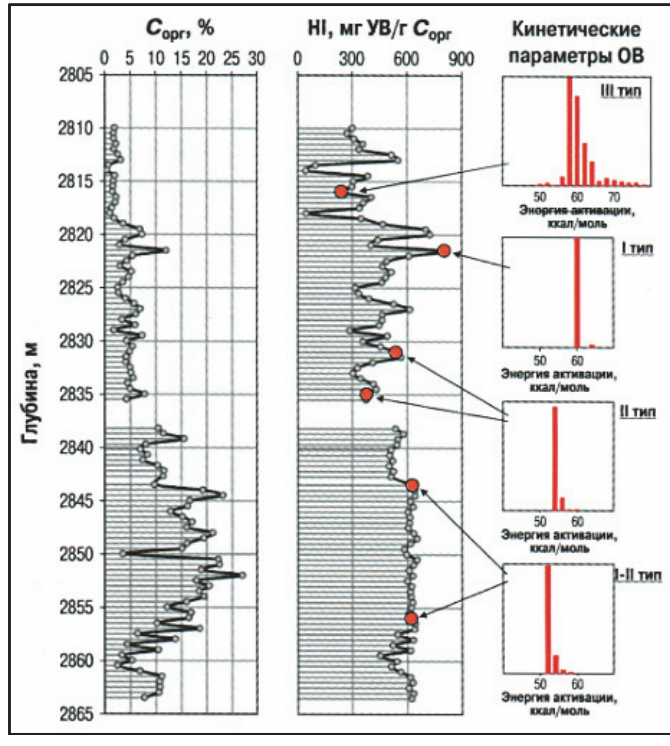


Рис. 5.4.10. Типичный разрез тутлеймской свиты, полученный по геохимическим данным [463]

Очень неоднородны по составу органических и неорганических компонентов исследованные в работе [159] образцы Гальяновского и Салымского месторождений, о чем свидетельствует значительный разброс геохимических параметров, полученный с помощью аппаратуры Rock-Eval (смотри **таблицу 5.4.4**).

Значительные вариации свойств керогена по разрезу зафиксированы и при пиролитическом исследовании керна Пальяновского месторождения [259] (смотри **таблицу 5.4.5**).

Месторождение	Глубина, м	Результаты пиролиза					
		Tmax	S_1	S_2	$C_{орг}$	HI	PI
Галяновское, скв. 2024	2718,3—2724,1*	438	8,9	61,4	16,1	381	0,13
	2723,3	443	10,4	18,4	3,9	467	0,36
	2724	438	11,1	46,8	9,9	471	0,19
	2724,2	440	10,4	63,2	11,8	535	0,14
Салымское, скв. 176	2884,8	441	7,7	73,2	16,8	437	0,10
	2887,4	443	9,1	69,6	16,7	417	0,12
	2887,7	445	9,4	73,0	17,0	429	0,11
	2888,7	443	9,2	70,2	16,2	432	0,12

***)** усредненная проба

Таблица 5.4.4. Нефтегенерационные свойства ряда образцов керогена баженовской и тутлеймской свит по данным пиролиза Rock-Eval [159]

Глубина, м	Результаты пиролиза			
	S_1	S_2	$C_{орг}$	HI
2376,8	4,2	74,0	12,4	597
2378,0	3,4	28,0	11,5	243
2378,6	4,0	39,5	14,8	267
2385,6	3,2	10,4	9,4	111
2390,0	3,4	18,0	7,8	231
2392,0	1,2	7,5	6,6	136
2394,0	2,6	11,4	8,6	214
2396,0	1,6	10,0	4,2	333
2398,0	1,8	6,0	4,1	146
2399,7	1,5	8,0	5,4	148

Таблица 5.4.5. Нефтегенерационные свойства образцов керна тутлеймской свиты Пальяновского месторождения (скв. 447) по данным Rock-Eval (согласно материалам работы [259])

Пиролитические исследования пород в разрезе баженовской свиты методом Rock-Eval, проведённые в работе [96],также показали, что современный генерационный потенциал пород S_2 и содержание органического углерода $C_{орг}$ значительно варьируют в разрезе свиты. В ряде скважин

нескольких месторождений (Двуреченское, Западно-Полуденное, Столбовое, Лонтынь-Яхское, Хвойное) образцы пород были отобраны на исследования через каждые 50 см; в различных точках разреза содержание органического углерода изменяется более чем в 10 раз (смотри **рисунки 5.4.11** и **5.4.12**), достигая в отдельных образцах 20% и более.

Однако в исследованном в работе [96] районе (район работ – смотри **Приложение 3**), согласно выполненному обобщению результатов исследования 85 скважин юго-востока Западной Сибири [96], водородный индекс **HI** является значительно более стабильным в разрезе свиты, чем в цитированных выше исследованиях центральной части бассейна.Напомним, что величина параметра **HI** не зависит от общего содержания органического вещества в разрезе материнской породы, а в значительной степени связана с его элементным составом (отношение H/C), отражая качество керогена и его фациально-генетический тип [96]. Эти характеристики керогена в данном районе более стабильны.

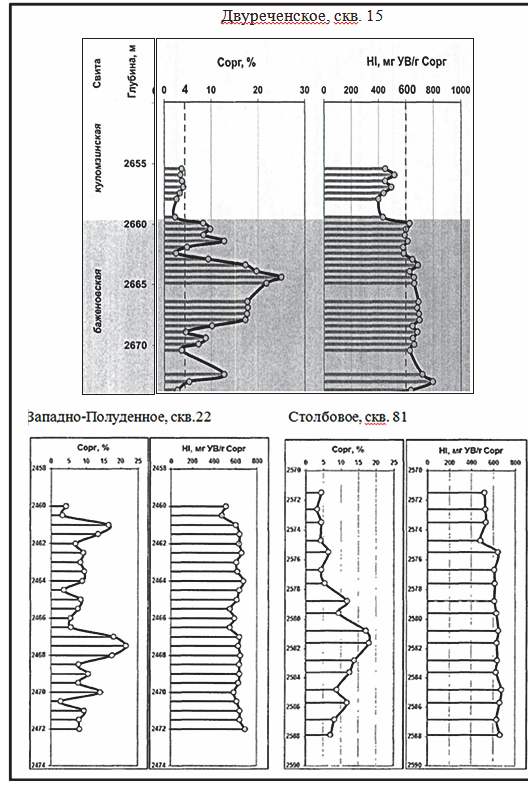


Рис. 5.4.11. Изменение содержания органического углерода и параметра HI в разрезе некоторых скважин района исследований работы [96]

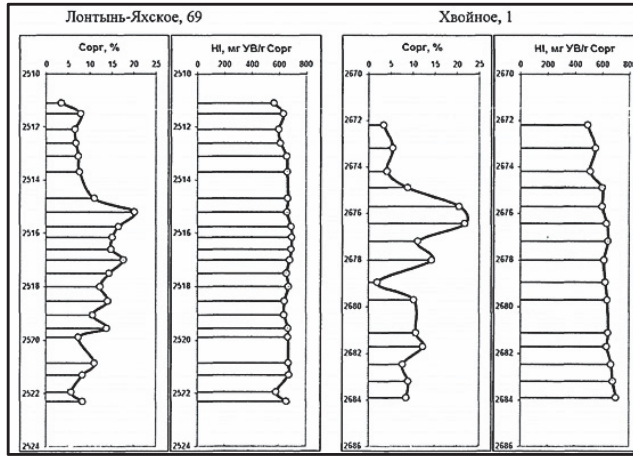


Рис. 5.4.12. Изменение содержания органического углерода и параметра HI в разрезе некоторых скважин района исследований работы [96]

Некоторая изменчивость параметра **HI** наблюдается в кровельной и подошвенной части разреза; для отдельных частей района исследований характерен тренд уменьшения **HI** от подошвы к кровле свиты (Хвойное-1, **рис. 5.4.12**). Однако во всех случаях изменение **HI** является плавным.

Такой характер поведения **HI** в разрезе баженовской свиты существенно отличен от **центральных районов Западной Сибири, где в разрезе баженовской свиты имеет место чередование пачек, значительно отличающихся не только по содержанию $C_{орг}$, но и по величине HI органического вещества [187, 259].**

Значительная микрофациальная неоднородность баженовской свиты отмечена и в работе И.В. Гончарова [420] при анализе такого широко используемого геохимического индикатора, как отношение содержания пристан/фитан, что хорошо видно из **рис. 5.4.13**, заимствованного из этой работы.

В работе [611] по данным анализа Rock-Eval, проведённого до и после экстракции УВ из керна, отобранного из интервала 3042—3079 м, одной из скважин южной части Приобского месторождения, сделан вывод, что **баженовская свита имеет сложное строение, и это проявляется не только в разнице в содержании минеральных компонентов, но и в различии содержания групп органических соединений.** Органическое вещество при катагенетическом созревании начинает генерировать углеводороды, которые не могут эмигрировать из низкопористой и непроницаемой толщи и перераспределяются внутри неё.

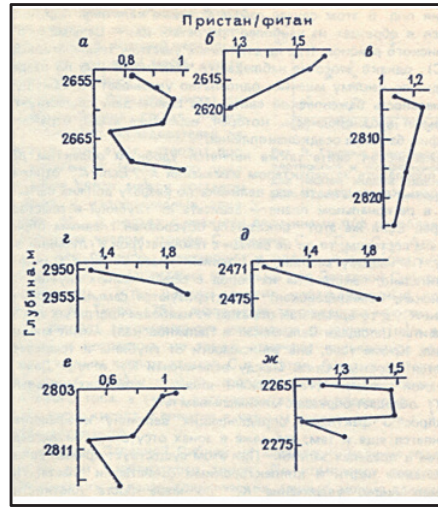


Рис. 5.4.13. Графики изменения величины отношения пристан/фитан по разрезу БС [420];

месторождение, номер скважины: **а –** Покамасовское, № 3; **б –** Северо-Мыльджинское, № 1; **в –** Салымское, № 49; **г –** Вэнгапякутинское, № 123; **д –** Лабазное, № 37; **е –** Южно-Сургутское, № 20; **ж –** Тайжинское, № 17

Нижняя, верхняя и средняя части разреза БС различаются как количеством органического вещества, так и соотношениями групп углеводородных соединений [611].

Во многих разрезах скважин баженовской свиты, при общем значительном уровне изменчивости количества органического углерода (изменяющегося от единиц процентов до 27% [386]) отмечается более высокое его содержание в верхних частях свиты [611]. Это связано с тем, что в этой части разреза преобладают прослои керогено-глинисто-кремнистых пород; самые же низкие концентрации $\mathbf{C_{орг}}$ присущи карбонатным прослоям [386], как указано выше, в **п. 5.2.2**.

В качестве примера можно привести исследование, проведённое в работе [611, 652] на образцах пород бажено-абалакского комплекса в одной из скважин южной части Приобского месторождения, залегающих в интервале 3042—3079 м. На **рис. 5.4.14**, заимствованном из работ [611, 652], видно **существенное различие результатов анализа ОВ методом Rock-Eval для разных частей разреза одной и той же скважины.** В работах [611, 652] получено, что **образцы ОВ из разных частей разреза скважины отличаются и по соотношениям групп углеводородных соединений.**

То, что в БС не только общее содержание ОВ изменчиво по разрезу скважин, но изменчив и его состав, следует и из иных данных**;** например, по различию естественной радиоактивности образцов керогена [288].

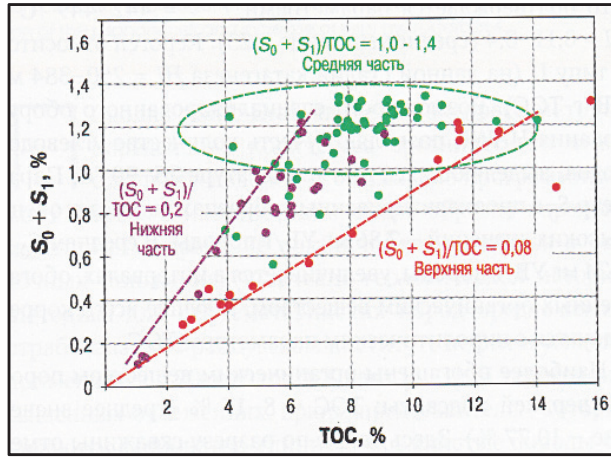


Рис. 5.4.14. Пиролитические характеристики верхней, средней и нижней частей разреза БС [611, 652]

Необходимо отметить, что высокая вертикальная изменчивость содержания органического углерода присуща не только баженовской свите, но и другим «сланцевым» отложениям, сходным с БС. Например, на **рис. 5.4.15** показана вертикальная изменчивость распределения органического углерода в разрезе скважины месторождения Green River [398].

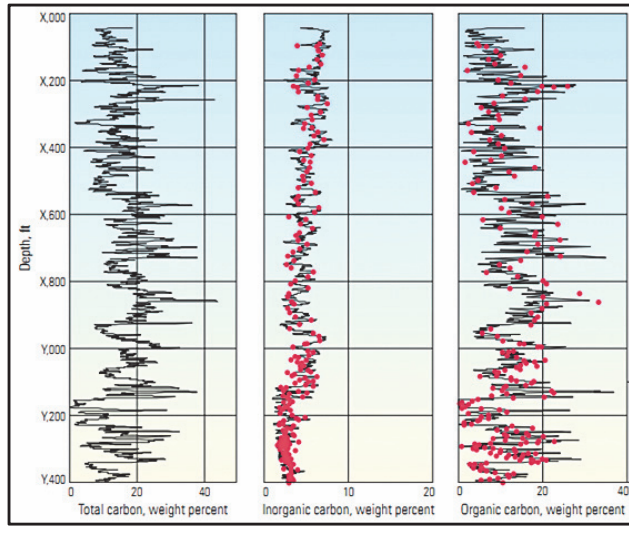


Рис. 5.4.15. Вертикальное распределение содержания неорганического и органического углерода по данным ГИС (чёрные линии) и анализов керна (красные точки) на одной из скважин месторождения Green River [398]

В заключение данного пункта подчеркнём, что все исследования свидетельствуют о значительной не только латеральной, но и вертикальной изменчивости ОВ в БС, причём как количества органического вещества, так и его атомарного и молекулярного состава.

Но необходимо подчеркнуть, что в подавляющем большинстве работ изучение изменчивости ОВ в породах БС, как по латерали, так и по вертикали, проводилось с геологическими и геохимическими целями, причём в основном по данным метода Rock-Eval. Показания этого метода зависят и от количества ОВ, и от степени его катагенеза.

Насколько имеющиеся латеральные и вертикальные различия количества и состава ОВ важны для *искусственного термолиза ОВ при термогазовом воздействии* (или при ином виде теплового воздействия) - практически не исследовалось, даже в нескольких пионерских работах, поставленных и осуществлённых под руководством А.А. Боксермана и рассмотренных ниже. Ситуация здесь точно такая же, как и с латеральной изменчивостью «сырья» для ТГВ.

5.5. Микронеоднородность распределения ОВ

При рассмотрении потенциальных результатов теплового воздействия на породы баженовской свиты весьма существенен характер распределения ОВ в породе – прежде всего, образует ли ОВ связную систему или сосредоточено в изолированных включениях различного размера.

Подобных исследований на макро- и мезоуровнях неоднородности практически не проводилось; однако значительное число исследований посвящено изучению распределения ОВ на микроуровне, что кратко и рассмотрено далее.

Согласно данным работ [387, 388], органическое вещество БС представлено рассеянной и концентрированной формами, причём на долю первой из них приходится 70—90% общего количества ОВ в образцах. **Концентрированная форма представлена в виде микрослойчиков, линзочек, сгустков, толщиной от 0,01 до 1 мм, реже 2—3 мм; шириной и длиной от десятых долей миллиметра до первых сантиметров.**

В работе [90] отмечено, что «формы присутствия ОВ существенно определяются текстурой пород: в микрослоистых разновидностях **ОВ находится в форме линзовидных прослойков, в неслоистых – в виде мелких и крупных пятен и в мелкозернистом рассеянном состоянии».**

В результате детальных исследований, выполненных в работе [92] (район работ – смотри **Приложение 3**), были установлены и количества **$C_{орг}$,** содержащегося в различных литотипах, выделенных в цитируемой работе, и характер распределения органического вещества в породе. **Некоторые из полученных в работе [92] данных цитированы ниже:**

Аргиллиты кремнистые – линзовидно-волнисто-слоистая микротекстура породы обусловлена неравномерным распределением ОВ. Оно присутствует *в виде тонкодисперсной примеси и сконцентрировано в тонкие (0,5—1,0 мм) прерывистые слойки.* Кроме того, в породе отмечаются редкие непрозрачные сгустки ОВ, вероятно, выполняющие органические остатки. Среднее содержание ОВ – 2,45%.

Аргиллиты кремнисто-пиритовые относительно обеднены органикой. Содержание $\mathbf{C_{орг}}$ в исследованных образцах составляет 0,2—2,59%, среднее – 1,01%.

Аргиллиты кремнисто-углеродистые – в них ОВ сосредоточено, главным образом, *в тонких, толщиной 0,03—0,1 мм, волнистых, иногда нитевидных слойках.* Содержание $\mathbf{C_{орг}}$ в породе может достигать 14%, среднее – 7,39%.

Аргиллиты кремнисто-пиритово-углеродистые – ОВ равномерно рассеяно в основной массе аргиллитов *в виде тончайшей вкрапленности*. Среднее содержание $\mathbf{C_{орг}}$ – 5,78%.

Силицит глинисто-углеродистый – ОВ распределено в породе неравномерно, большей частью в волнистых и прямых *микрослойках толщиной до 0,1 мм, что придаёт породе линзовидно-волокнистый характер*. Среднее содержание $\mathbf{C_{орг}}$ – 7,8%.

Глинисто-кремнистая порода – ОВ чётко обособлено *в нитевидные волнистые слойки толщиной 0,01—0,03 мм***,** повторяющие форму близлежащих более твёрдых частиц (остатков раковин и костей рыб). Среднее содержание $\mathbf{C_{орг}}$ – 3,26%.

Кремнисто-глинисто-углеродистая порода – ОВ распределено в породе неравномерно, и *в виде очень тонкодисперсной примеси* локализуется в волнистых слойках 0,05—0,1 мм толщиной, которые иногда смыкаются друг с другом таким образом, что заполненное более бедной ОВ глинисто-кремнистой массой пространство между ними представляет собой линзочки до 0,2—0,5 мм длиной*; ОВ иногда сконцентрировано в линзочках с неясными контурами, 0,5—1 мм длиной и 0,1—0,5 мм толщиной, которые группируются в слойки 0,5—2 мм толщиной; нередко ОВ образует непрозрачные сгустки.* Среднее содержание $\mathbf{C_{орг}}$– 5,08%.

Кремнисто-глинисто-углеродисто-пиритовая порода – ОВ в породе распределено неравномерно, образуя *тонкие, 0,05—0,1 мм толщиной волнистые слойки, которые окаймляют линзочки микрозернистого кремнезёма; нередко ОВ образует сгустки*, что придаёт породе пятнистый характер. Среднее содержание $\mathbf{C_{орг}}$ – 11,31%.

Кремнисто-глинисто-известковая порода – ОВ распределено в виде тонких прерывистых слойков и *параллельно расположенных линзочек*. Среднее содержание $C_{орг}$ – 3,0%.

Видно, что в большинстве литотипов ОВ сконцентрировано во вкраплениях очень небольших размеров или в слойках толщиной в

десятки микрон (до 100 мкм), которые вряд ли могут образовывать протяжённую связную систему.

По данным работ [134, 138], выполненных, в основном, на кернах Средне-Назымского и Гальяновского месторождений, можно сделать вывод, что в большинстве разностей ОВ находится в виде мельчайших линзочек и нитевидных слойков, которые связную систему вряд ли образуют. Например, на **рисунках 5.5.1—5.5.5**, **заимствованных из работы [134],** приведены результаты анализа шлифов для некоторых литотипов, выделенных в цитируемых работах. **Описания шлифов цитируются также по данным работ [134, 138].**

Глинисто-кероген-кремниевые, тонкослоистые, микролинзовидные, сильно битуминозные отложения – кероген содержится *в виде «нитеподобных» линз, около 0,01 мм толщиной и несколько миллиметров длиной,*расположенных параллельно слоистости; **содержание керогена до 20%** (**рисунки 5.5.1** и **5.5.2**).

Кероген-карбонатно-кремневые, тонкослоистые, микролинзовидные, сильно битуминозные отложения – содержание ОВ порядка 15—10% (**рис. 5.5.3**); как видно из рисунка, ОВ содержится в линзочках достаточно малого размера.

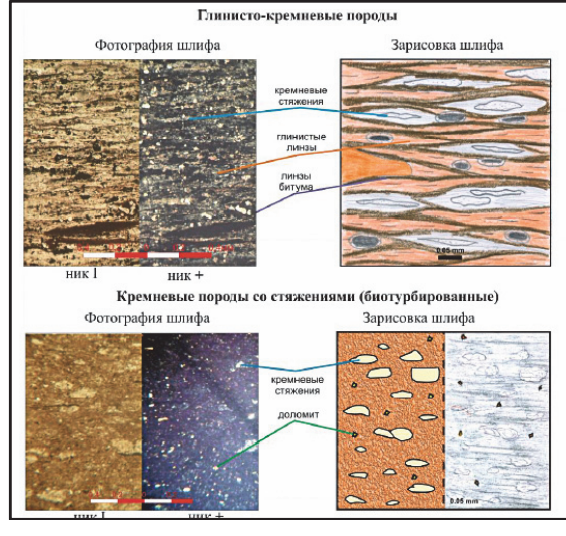


Рис. 5.5.1. Основные литологические типы отложений баженовского горизонта [138]

В диссертации [87], также выполненной по материалам Средне-Назымского и Гальяновского месторождений, установлено, что **кремнисто-гидрослюдистые аргиллиты «насыщены ОВ (5—20%),** *равномерно распределены в виде нитевидных, редко вретенообразных (до 1 мм) линз и дисперсионно-микрокапельных агрегатов».* Подобные образования, ввиду малой толщины, протяжённую связную систему вряд ли образуют.

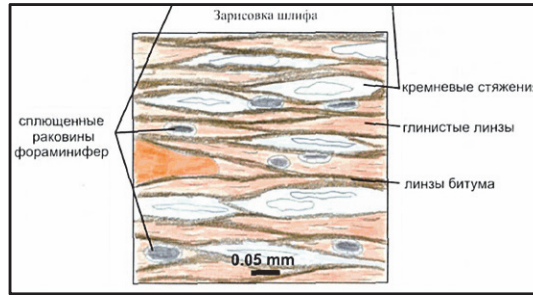


Рис. 5.5.2. Глинисто-кероген-кремнистые, тонкослоистые, микролинзовидные, сильно битуминозные отложения [134]

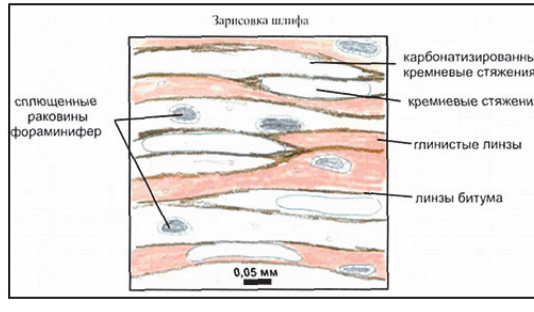


Рис. 5.5.3. Кероген-карбонатно-кремневые, тонкослоистые, микролинзовидные, сильно битуминозные отложения [134]

Однако в диссертации [134] ***приводятся и примеры шлифов пород, в которых можно предположить наличие топологически связной системы ОВ, в частности:***

Радиоляриты – структура биоморфная, радиоляриевая, текстура беспорядочная. Башенковидные раковины радиолярий составляют более 70%объёма породы[134]. В межскелетном пространстве находится ***органическое вещество – до 20% , представленное керогеном бурого цвета, играющего роль цемента, заполняющего и прокрашивающего все микропоры в раковинах, трещины и поры в породе*** (**рис. 5.5.4**).

Доломиты битуминозные апорадиоляритовые – пятнистые, светло-жёлтые и тёмно-коричневые, средне-мелкозернистые, с реликтовой радиоляриевой структурой, текстура беспорядочная***. Межскелетное пространство заполнено битумом – до 35%*** (**рис. 5.5.5**).

Как видно из приведённых данных, формы распределения ОВ в БС достаточно разнообразны: линзочки, скопления, стяжения и тому подобное.

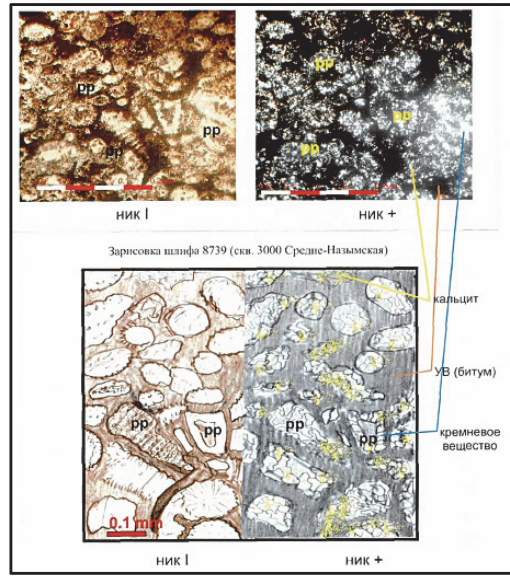


Рис. 5.5.4. Радиоляриты (pp – остатки радиолярий) [134]

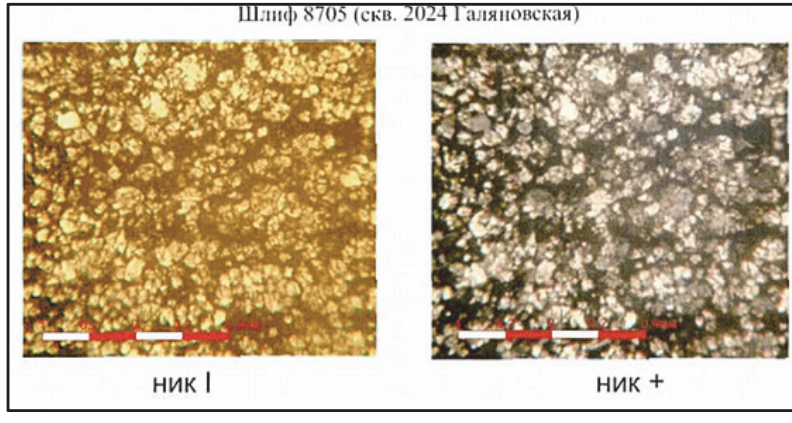


Рис. 5.5.5. Вторичные доломиты битуминозные апорадиоляритовые [134]

В работах [609, 654] на основании изучения сверхтонких шлифов (0,01 –0,02 мм) выделено два типа микротекстуры распределения ОВ в БС. В первом текстурном типе кероген распределяется равномерно в виде мельчайших скоплений, приуроченных к межзерновому пространству породообразующих минералов. По данным авторов работы [609] количество керогенсодержащих компонентов в этом текстурном типе варьирует от 9 до 40%. Этот тип распределения керогена характерен для средней части разреза БС [609,

654].Во втором текстурном типе кероген образует относительно обособленные скопления, которые располагаются линзовидно-послойно и нередко бывают относительно крупными. Количество керогенсодержащих компонентов в данном типе не превышает 30%. Этот тип характерен для верхней части разреза БС и частично – для нижней [609, 654].

Пример такого разделения показан на **рис. 5.5.6** [609]: **микровкрапления ОВ в основном изолированы и не образуют связной системы, как, например, могут её образовывать трещины или жилы в различных типах пород [601]. Однако могут встречаться и случаи, когда отдельные мелкие вкрапления связаны между собой.**

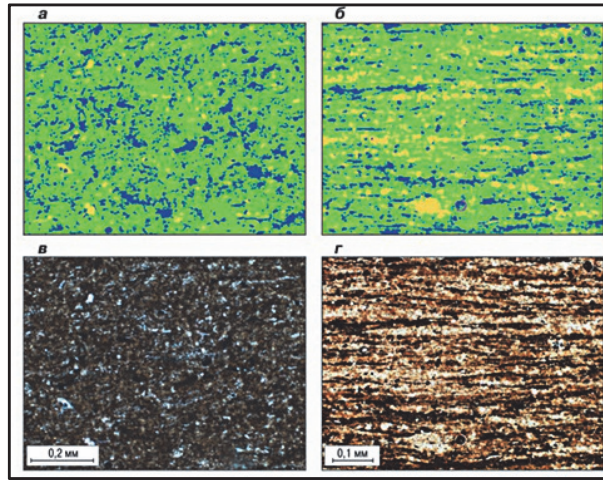


Рис. 5.5.6. Два микротекстурных типа распределения керогена в породах баженовскойсвиты [609]; а, б – модельные изображения двух микротекстурных типов; **в, г –** соответствующие им изображения сверхтонких шлифов в параллельных николях

Например, согласно работе [586] (как и работе [609]) в породах, сходных с БС, введены два типа структуры распределения керогена, подобные тем, которые показаны в статье [609]:

а) ОВ находится в виде мелких, связанных между собой линзочек, образующих нитевидные образования, слойки ОВ в породе (смотри **рис. 5.5.7**);
б) ОВ распределено в виде отдельных, не связанных пятен (смотри **рис. 5.5.8**).

Но не всегда вкрапления ОВ изолированы или образуют тонкие нитевидные слойки. В БС встречаются и случаи практически полной пропитки породы ОВ.

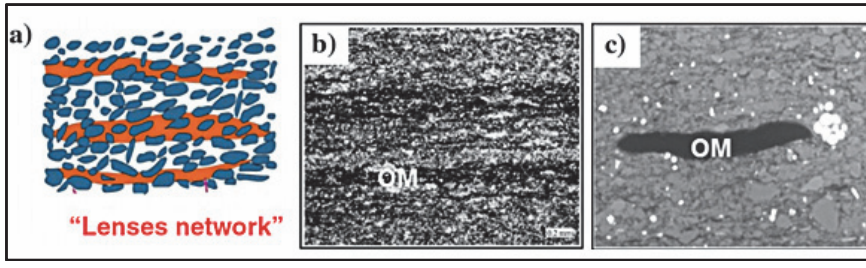


Рис. 5.5.7. Примеры пространственного распределения ОВ в виде мелких, связанных между собой линзочек, образующих нитевидные образования, слойки ОВ в породе (lenses network) [586];
a) обобщённая схема,**b)** порода баженовской свиты**, c)**порода формации Bakken

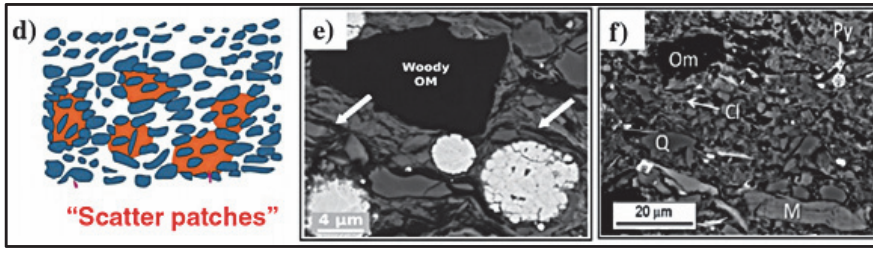


Рис. 5.5.8. Примеры пространственного распределения ОВ в виде отдельных несвязанных пятен (scattered patches) [586];
d) обобщённая схема, **e)** порода с непреобразованной органикой формации Stuart Ranges, **f)** сланец меловой формации Mancos.

Так, в работе [91], выполненной также на Средне-Назымском месторождении, приведён пример шлифа породы, пропитанной ОВ различного типа (**рис. 5.5.9**), в которой можно предположить наличие связной системы ОВ; на рисунке изображён шлиф кероген-глинисто-силицитовой породы с прослоями радиоляритов и аргиллитов, на котором отчётливо выделяются четыре типа органического вещества:

1 – светло-бежевого цвета, насыщающее практически все микропоры матрицы;
2 – темно-бурого цвета, составляющее значительную часть площади шлифов, выполняющее пространство между микрослоями породы;
3 – красноватого цвета, встречающееся в виде линзовидных образований;
4 – буро-рыжее, отмеченное в виде отдельных пятен и ореолов, окружающих линзовидные включения.

Как видно, органическое вещество фактически пропитывает всю породу и при повторении подобной структуры на мезо- и макромасштабе мы получим топологически связную систему твёрдого органического вещества.

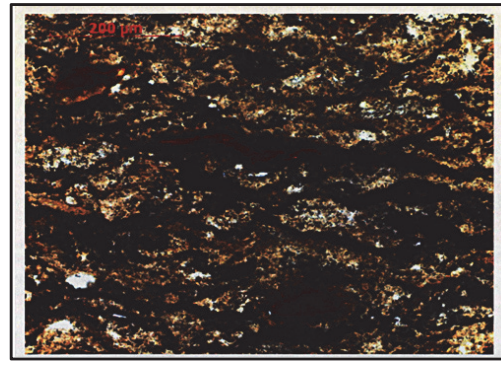


Рис. 5.5.9. Фотография шлифа образца керна баженовских отложений Средне-Назымского месторождения [91]

В работе [250] также приводятся примеры шлифов пород баженовской свиты из другого исследованного района (район работ – смотри **рис. П.3.10** в **Приложении 3**), обогащённых и полностью пропитанных ОВ. Например, на **рис. 5.5.10** приведён пример шлифа опоки, содержащей не менее 90% кремнезёма, слабоглинистой, микрокомковатой (с неотчётливой микроглобулярной текстурой), *равномерно пропитанной тонкодисперсным сапропелевым ОВ.* На **рис. 5.5.11** представлен шлиф кремнисто-глинистой породы, темно-бурой, пелитоморфной, *обогащённой и густо пропитанной сапропелевым ОВ.*

Таким образом, имеющиеся данные позволяют сделать вывод, что в большинстве случаев ОВ находится в породе либо в рассеянном виде, либо в виде линзочек и слойков очень малых пространственных масштабов – микронного и субмиллиметрового. Скорее всего, они практически изолированы друг от друга и, даже преобразовавшись в жидкость при нагреве, связной системы не образуют.

Однако в различных литературных источниках приводятся и примеры шлифов пород, практически полностью пропитанных ОВ. Это позволяет предположить, что в каких-то частях разреза БС при нагреве связная система жидких УВ образоваться может.

Подчеркнём, что характер химических реакций термолиза и окисления ОВ различен при распределении ОВ в виде изолированных скоплений или с образованием связанной системы каналов, по которым может происходить фильтрация (смотри **п. 5.6.3**). **Поэтому вид блока химических реакций при моделировании ТГВ будет в этих случаях различен**. **Для корректного моделирования необходима методика дифференциации тех частей залежи, в которых пространственное распределение ОВ различно.**

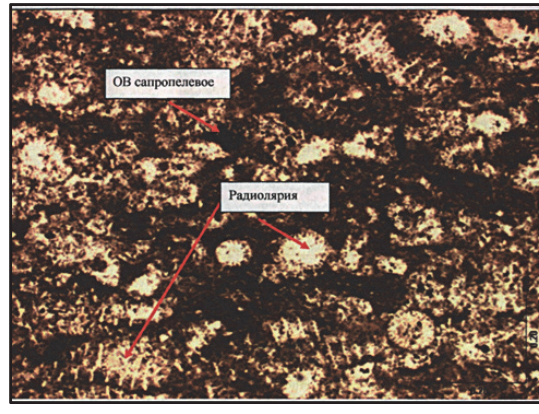


Рис. 5.5.10. Образец опоки, равномерно пропитанной тонкодисперсным сапропелевым ОВ [250]

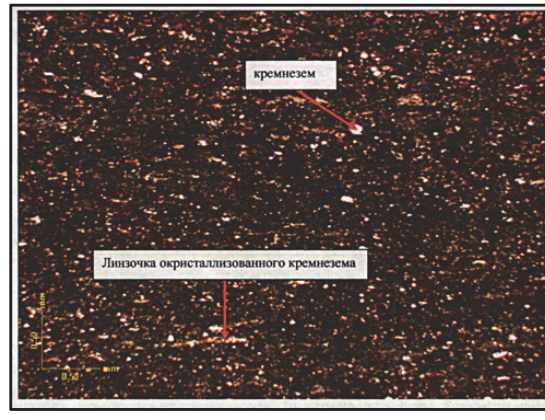


Рис. 5.5.11. Кремнисто-глинистая порода, обогащённая сапропелевым ОВ [250]

При вычленении частей залежи, в которых при нагреве образуется связная система каналов, возможность извлечения полученного жидкого продукта термолиза ОВ (смотри **п. 5.6.3**) **будет определяться наличием связи возникшей микросистемы каналов с макродинамической пустотностью, позволяющей фильтровать их к добывающей скважине** (смотри **п. 6.1.2**).

Следует отметить, что приведённые в данном пункте результаты получены на шлифах размером до сантиметра или менее. Неясно, насколько полно они отражают характер распределения ОВ на расстояниях в метры, десятки метров и более – в столь неоднородной породе, как баженовская свита. **Изучение характера распределения ОВ в баженовской**

свите на разных пространственных масштабах требует постановки специальных работ; а возможно, и новых подходов для исследования.

Пока эта проблема, на наш взгляд, остаётся открытой.

5.6. Реакции термодеструкции и окисления ОВ

Физическую основу метода ТГВ составляет инициирование в пласте реакций окисления органического вещества путём закачки воздуха, иногда – с добавление кислорода, иногда – с периодической закачкой воды (смотри **Введение**). Бóльшая часть возникающих при этом реакций происходит с выделением тепла [24, 68, 69, 365], что приводит к термодеструкции (термолизу, пиролизу) ОВ с образованием как газообразных веществ, так и кокса, и **жидкой нефти** (**иногда называемой «синтетической»)**. Надежды на дополнительную добычу жидких УВ из органического вещества скелета породы связаны с реализацией именно этой цепочки физико-химических превращений [13, 24, 41, 45—48, 50—58, 68, 69, 72, 159, 160, 365].

Поэтому в данном разделе представлен краткий обзор сведений о возможном протекании таких реакций с твёрдой частью органического вещества баженовской свиты – керогеном.

Реакции термолиза и пиролиза собственно жидкой нефти и подходы к их моделированию рассмотрены в обзоре [69], а ниже рассмотрены лишь кратко, для полноты изложения.

При ТГВ (или внутрипластовом горении) длину пласта условно разбивают на несколько зон [29] (смотри **рис. 5.6.1**).

Если попытаться более детально рассмотреть структуру зон **2** и **3**, то следует подчеркнуть, что возможны два варианта их строения [497] (смотри **рис. 5.6.2**):

а) когда зона реакции опережает зону прогрева, и

б) когда зона реакции отстаёт от зоны прогрева.

Реализация того или иного варианта зависит от соотношения скоростей фронта зоны химических реакций и фронта зоны передачи тепла.

Такие варианты структуры зоны **3** были исследованы экспериментально на небольших насыпных моделях из песка, смешанного с органическими веществами (в частности, со смолой, полученной при термическом преобразовании угля) [497]. При этом исследовалось распространение и структура **фронта тления (или, буквально, тлеющего горения – smoldering combustion**). Под тлением в этом случае понимается «экзотермический самоподдерживающийся гетерогенный процесс, который может распространяться по пористой среде вдоль пласта или образца, и в котором:

– тепло выделяется за счёт окислительных реакций на поверхности топлива;

– получаемое тепло вызывает термодеструкцию топлива в зоне, непосредственно примыкающей к зоне окисления;
– в результате термодеструкции образуется углеродистый остаток,
– в свою очередь, углеродистый остаток окисляется за счёт гетерогенных реакций на его поверхности» [497, 499].



Рис. 5.6.1.Схема расположения характерных зон и температуры при ТГВ или ВПГ [29];
1 – зона, в которой уже нет никаких реакций ОВ, **2 –** зона фронта окисления (горения), **3 –** зона термолиза, коксообразования, конденсации паров, **4 –** зона горячей воды, **5 –** зона повышенной нефтенасыщенности («нефтяной вал»), **6 –** неизменённая часть пласта

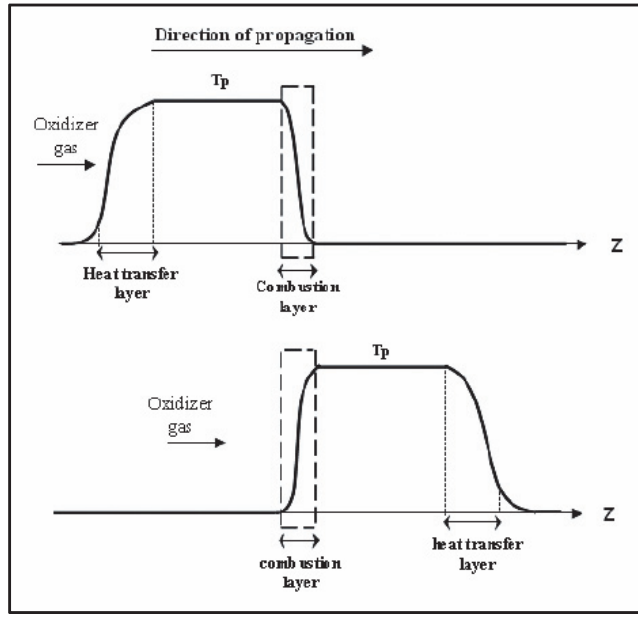


Рис. 5.6.2. Схема структуры зон термолиза и окисления в случае, когда фронт зоны окисления опережает фронт зоны передачи тепла (вверху) и в обратном случае (внизу) [497]

Разумеется, пространственные масштабы распределения температуры, полученные в таких лабораторных экспериментах, намного меньше реальных масштабов от реализации термолиза (и окисления) ОВ в пласте. Однако качественная картина сходна с имеющей место при ТГВ, в котором используются реакции низкотемпературного окисления. Отличие же заключается в том, что высокотемпературное окисление (горение) углеродистого остатка при ТГВ является процессом нежелательным, и технологический режим подбирается так, чтобы температура не превышала 450°С [13, 24, 41, 45—48, 50—58, 68, 69, 72, 159, 160, 365].

При реализации нижнего варианта **рис. 5.6.2**, если допустимы высокие температуры и переход в режим ВПГ, – зоны **2** и **3** на **рисунке 5.6.1** (то есть зоны физико-химических превращений), состоят условно из пяти частей (справа налево):

1. Зона предварительного нагрева.

2. Зона испарения воды – при температурах до 150°С.

3. Зона термолиза – с температурами 250—550°С; в этой же зоне параллельно идут реакции низкотемпературного окисления (НТО).

4. Зона высокотемпературного окисления (ВТО) с температурой выше 550°С, в которой углеродистый остаток окисляется до воды и оксидов углерода.

5. Зона термодеструкции карбонатов – с температурами выше 780°С [497].

Существует, хотя, вероятно является неустойчивым, и третий вариант, когда скорости фронтов зоны окисления и передачи тепла совпадают [499] (смотри **рис. 5.6.3**). В этом случае температура на совмещённом фронте – максимальна.

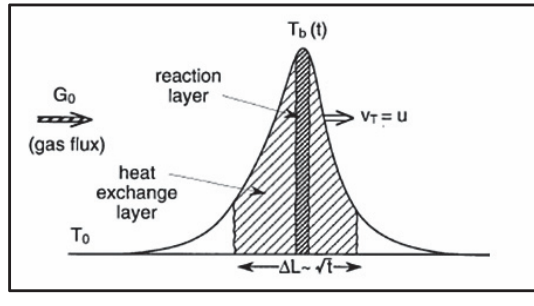


Рис. 5.6.3. Схема структуры зон термолиза и окисления в случае, когда скорости фронтов этих зон совпадают [499]

Структура зоны реакций в сопоставлении с профилем температуры по данным изучения тлеющего горения на насыпных моделях показана на **рис. 5.6.4** [497, 499]. Эта структура для верхнего случая на **рис. 5.6.2** более изучена, нежели для второго варианта, то есть когда фронт зоны передачи тепла опережает фронт зоны химических реакций; этот последний вариант

считается и более трудным для исследования [497]. Однако представляется, что для ТГВ именно второй вариант наиболее интересен.

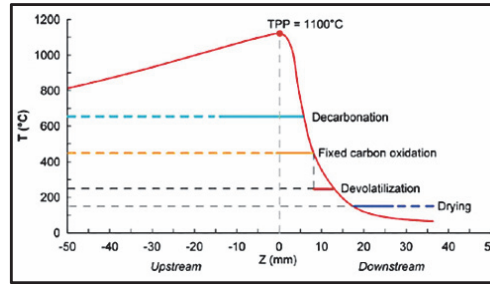


Рис. 5.6.4. Структура зоны реакций в сопоставлении с температурным профилем в лабораторных экспериментах при допустимости перехода режима ТВГ в режим ВПГ [497]

Эти качественные представления о распределении насыщенностей и температур в пласте при ТГВ или ВПГ позволяют указать, какие именно типы реакций с ОВ могут происходить при ТГВ.

Если в нагнетательную скважину закачивается только сухой воздух, то в зоне **2** на **рис. 5.6.1** при ТГВ происходит окисление (или горение при ВПГ) содержащихся в плате УВ, инициированное закачиваемым воздухом, с выделением тепла. В однородном пласте это – сравнительно узкая по радиусу зона, окружающая нагнетательную скважину [68].Тогда в зоне **3** на **рис. 5.6.1** протекает реакция термолиза или пиролиза УВ – в зависимости от степени прогрева. Нагрев пород в этой зоне осуществляется за счёт кондуктивного переноса тепла из зоны **2**, а также за счёт конвекции – парами воды, нефти и газообразными продуктами горения [29]. Температура в этой зоне падает от температуры горения до температуры кипения воды (при пластовом давлении): из-за ухода тепла, происходящего за счёт теплообмена нагретых частей пласта с более холодной пластовой системой, а также выноса тепла горячими газообразными продуктами в более холодную зону **4**.

Термодеструкция ОВ в зоне **3**, даже в случае закачки в пласт сухого воздуха, происходит, скорее всего, при наличии небольшого количества паров воды. Эти пары частично возникают:

– при испарении небольших количеств свободной воды (смотри **п. 4.3.5**),
– при реакциях окисления (горения) УВ в зоне **2**,
– при испарении воды, содержащейся в минералах, слагающих скелет породы [365].

В частях зоны **3** на **рис. 5.6.1**, непосредственно прилегающих к фронту окисления (горения), образуется углеродистый остаток; в том числе из тяжёлых фракций УВ образуется кокс (смотри ниже **рис. 5.6.6** и **5.6.7**). Реакция горения этих высокоуглеродистых соединений при ВПГ является

основным источником тепла (смотри обзоры [68, 69]), и эта реакция горения часто учитывается при термолизе горючих сланцев. При ТГВ эти реакции имеют подчинённое значение, поскольку метод ТГВ основан на использовании реакций окисления УВ и достижения температур в пласте, не превышающих 400°С (смотри обзор [68]). Этот интервал температур ниже, чем температура горения кокса или углеродистого остатка [68, 69].Тем не менее, для полноты картины учёт этих реакций при моделировании ТГВ необходим, – прежде всего, для оценки риска и последствий неконтролируемого выхода реакций НТО в режим ВТО.

В более близких к добывающей скважине зонах пласта химических превращений практически не происходит.

При закачке влажного воздуха или попеременной закачке воздуха и воды [68] окисление (горение) УВ происходит при наличии значительных количеств воды или, скорее, водяного пара. Соответственно, в этом случае и термодеструкция ОВ в зоне **3 рис. 5.6.1** также происходит при наличии водяного пара.

Кроме того, следует учесть, что часть ОВ находится в изолированных образованиях (смотри **п. 5.5**). В таких образованиях – **в закрытой системе** – характер термодеструкции будет иным, нежели при наличии потока пластовых и закачиваемых флюидов в зоне реакций окисления или горения. В закрытой системе продукты остаются в области их генерации и участвуют во вторичных реакциях (в американской литературе такой режим называется batch pyrolysis или hydrous pyrolisis). Как было сказано выше, необходимо учитывать и реакции горения кокса и углеродистого остатка, что требуется при выборе оптимального температурного режима при ТГВ. Полученные в процессе окисления и термодеструкции ОВ газы при длительном термическом воздействии или при высоких температурах нагрева тоже, в принципе, могут претерпевать вторичные преобразования – главным образом термическую деструкцию, но – теоретически – и конденсацию, и тому подобные реакции.

Также необходимо предусмотреть и возможность нарушения режима ТГВ и выхода в режим ВПГ, то есть включить в моделирование термическую деструкцию компонентов минерального скелета – чтобы оценить возможные отрицательные последствия при нарушении режима низкотемпературного окисления. На начальных стадиях прогрева пласта следует также учесть и испарение воды, содержащейся в породе.

Таким образом, при моделировании ТГВ необходимо учитывать возможность протекания в породе следующих химических реакций:

– испарения содержащейся в породе влаги;
– сухого окисления;
– влажного окисления;
– сухого термолиза и пиролиза в открытой системе;
– влажного термолиза и пиролиза в открытой системе;

– сухого термолиза и пиролиза в закрытой системе;
– образования углеродистого остатка, в том числе – кокса;
– вторичных преобразований газов, полученных в результате окисления и термодеструкции ОВ;
– вторичных преобразований жидких продуктов первичной термодеструкции ОВ;
– горения углеродистого остатка, в том числе – кокса;
– термической деструкции компонент минерального скелета.

Следует подчеркнуть, что, помимо различных химических реакций с ОВ и (или) веществом скелета, в пласте происходят процессы массо- и теплопереноса [28, 33, 48, 68, 69, 489, 536, 553]. Можно считать, что за фронтом происходит:
– фильтрация закачиваемых воздуха и воды;
– вытеснение непрореагировавшей нефти закачиваемыми воздухом и водой;
– фильтрация жидких и газообразных продуктов окисления и термолиза, генерируемых или оставшихся за фронтом.

В пределах самой возмущённой зоны, в которой наиболее интенсивны реакции термолиза и окисления, происходит вытеснение закачиваемыми воздухом и водой нефти, пластовой воды, жидких и газообразных продуктов термолиза и окисления; и их фильтрация по пласту к добывающей скважине. В невозмущённой зоне – фильтрация подвижной нефти, содержащейся в породе изначально.

Многочисленные исследования реакций пиролиза и окисления керогена баженовской свиты проводятся в основном с разнообразными **геологическими и геохимическими целями**. Представление об огромном объёме таких лабораторных исследований может дать работа [463], выполненная сотрудниками лишь одной из научных групп – Томского политехнического университета и ТомскНИПИнефть. В данной статье геохимические исследования выполнены на 12 тысячах образцов, отобранных из 700 скважин в баженовской свите и её стратиграфических аналогах (!).

Кероген БС в качестве объекта добычи тепловыми методами стал рассматриваться сравнительно недавно, по инициативе и под руководством А.А. Боксермана [13, 41, 45—48, 50—58, 72, 159, 160, 489]. **Соответственно, и исследования реакций термодеструкции и окисления керогена БС начаты лишь в последнее время; работы подобного рода ещё немногочисленны. Некоторые из них рассмотрены далее.**

5.6.1. Возможность использования результатов пиролитических геохимических исследований керогена для моделирования подземного термолиза ОВ

Огромное количество данных получено за несколько последних десятилетий при пиролитических исследованиях керогена БС различными методами – в основном, методом Rock-Eval (смотри **Приложение 4**). **Естественно возникает мысль использовать эти результаты также и для конструирования процесса подземной термодеструкции ОВ баженовской свиты при использовании метода ТГВ (то есть in situ).**

Однако даже поверхностное рассмотрение показывает: хотя с геологической и геохимической точки зрения данные таких пиролитических исследований крайне важны**, для указанной задачи они непригодны**. Вытекает это из ряда следующих обстоятельств.

1. Прежде всего сама цель метода Rock-Eval – сжечь пробу до газов, которые затем легко анализируются методами газовой хроматографии; и кроме того, сделать это максимально оперативно. Поэтому время пиролиза измеряется минутами (смотри **Приложение 4**).

Обычно образец сначала выдерживается незначительное время при постоянной температуре 300°C [172], затем температура возрастает со скоростью 25°C/мин до температуры порядка 850°C. Это совершенно не совпадает со временем нагрева участка породы при ТГВ, которое измеряется сутками и неделями [68]. Режим же нагрева для протекания пиролиза крайне важен; в частности, и сами результаты пиролиза по методу Rock-Eval **чувствительны к температурному режиму анализа** [165—171, 174].

В статье [398] также отмечается, что при размере образца в несколько миллиметров весь процесс пиролиза в лаборатории может занимать несколько минут (при температуре 500°C); при размере кусков в десятки сантиметров пиролиз может занимать несколько часов. При пиролизе in situ нагрев осуществляется ещё гораздо медленнее, что приводит к образованию и добыче более лёгкой нефти, чем при пиролизе на поверхности. При подземном же пиролизе in situ образующийся кокс и тяжёлые фракции остаются в пласте, а добывается только сравнительно лёгкая нефть [398].

2. Кроме того, пиролиз по методу Rock-Eval осуществляется на навеске из тонко размолотого образца (смотри **Приложение 4**). Точно такие же размеры частиц образца и в другом методе исследования пиролиза ОВ – методе Фишера (смотри **Приложение 4**), в котором размер частиц не превышает 2,38 мм, а 90% частиц – размером менее 1 мм. Однако экспериментально доказано, что **при пиролизе не нарушенного и тонко размолотого образцов пород БС должны получаться различные результаты.**

Это следует из ряда особенностей пород БС:

а) в породе существует значительное количество закрытых пор (**п. 4.1.4.5**);
б) в самом керогене имеется «керогеновая пористость» (**п. 4.1.4.3**);
в) часть пор блокируется асфальтеновыми «пробками» [270] и разблокируется при нагреве.

По этим причинам обнаруживается зависимость результатов пиролиза Rock-Eval от размера образца [74, 75, 77, 80, 83, 150, 386]. **В частности, результаты анализа Rock-Eval для растёртого образца, обломочка породы и выпиленного цилиндра по многим показателям разнятся значительно** (смотри **Приложение 4**).

В статье [398] отмечается, что количество генерируемых при лабораторном пиролизе УВ зависит **от скорости нагрева**, длительности нагрева и состава образующихся при пиролизе газов. Обычно пиролиз, осуществляемый на поверхности, проводится при больших скоростях нагрева, определяемых необходимостью быстрого и полного прогрева частиц размолотого образца; и получаемые результаты для разных размеров частиц – различны.

3. Весьма существенным обстоятельством является то, что при анализе растёртого образца все газообразные продукты реакций свободно могут удаляться от места своей генерации. В цельном куске породы это не так. **Следовательно, во многих частях породы термическая деструкция ОВ будет происходить при более высоком давлении (за счёт давления образующихся газов в замкнутом объёме), чем в размолотом образце, что смещает реакции как в сторону образования газообразных продуктов, так и образования кокса. Кроме того, длительное нахождение продуктов термической деструкции в месте генерации вызывает наличие вторичных реакций преобразования этих продуктов** (смотри ниже **п. 5.6.3**). **Выход жидких фракций уменьшается.**

4. К такому же результату, что и в предыдущем пункте, приводит и то, что исследования методом Rock-Eval (как и подавляющего большинства его аналогов) проводится **при атмосферном давлении**. Выполнение пиролиза при атмосферном давлении вытекает из самого предназначения этого метода – для **оперативных лабораторных геохимических исследований.** В то же время даже происходящие при ТГВ реакции, в случае насыщения пласта чисто жидкой нефтью (без керогена), существенно зависят от давления [69, стр. 51] (смотри ниже **п. 5.6.4.3**). В частности, порядок реакций низкотемпературного окисления нефтей изменялся от 0,5 до 1 по мере роста температуры от 150°С до 220°С[395]. Порядок реакции низкотемпературного окисления по кислороду, полученный в многочисленных экспериментах, выполненных с разными нефтями, разными авторами и в разное время, изменялся от 0 до 2 [395]. Этот фактор является достаточно значимым, поскольку в реальных процессах при ВПГ и ТГВ парциальное давление кислорода может меняться на несколько порядков [395].

Нет никаких оснований полагать, что реакции термолиза или окисления твёрдого ОВ будут в меньшей степени зависеть от давления. К тому же,

жидкая нефть является частью пластовых УВ, наряду с керогеном преобразуемых при ТГВ.

Разумеется, при этом любые зависимости параметров химических реакций с ростом давления будут выполаживаться. Но для получения правильной их оценки в лабораторных опытах необходимо знать давления начала такого пологого участка зависимостей.

В соответствии с приведёнными соображениями можно полагать, что для моделирования результатов подземного термолиза или окисления ОВ баженовской свиты данные метода Rock-Eval малопригодны.

5.6.2. Возможность использования данных наземной переработки горючих сланцев для моделирования подземной термодеструкции ОВ

Во многих исследованиях принимают, причём практически без какого-либо обоснования, что свойства керогена БС, характер его термодеструкции при тепловых методах воздействия на пласт совпадают с аналогичными величинами для **горючих сланцев**.

Горючие сланцы добывались в СССР – главным образом в Эстонии; их разработка проводится в различных странах мира и в настоящее время. В промышленных масштабах добыча горючих сланцев ведётся в России (месторождение около Санкт-Петербурга, а также Кашпирское в Волжском бассейне) — до 10 млн т в год, в Эстонии (Эстонское месторождение) — до 20 млн т, и в Китае (Fushun) — десятки миллионов тонн [394]. В США и Бразилии добывается несколько миллионов тонн сланцев для различных исследований их свойств. Половина сланцев добывается открытым способом, в остальных случаях – шахтным.

Добытый сланец подвергают тепловому воздействию на поверхности земли, получая синтетическую нефть [374, 391—393]. Естественно, за последние 50 лет в этой отрасли индустрии накоплено огромное количество сведений о термодеструкции и окислении **горючих сланцев**, что также побуждает использовать накопленные данные для моделирования подземного пиролиза ОВ при ТГВ.

Однако возможность использования этих результатов ограничена рядом существенных обстоятельств, приведённых ниже.

5.6.2.1. Различие состава керогена баженовской свиты и горючих сланцев

При попытках использования данных по горючим сланцам для моделирования реакций термодеструкции органического вещества в БС

прежде всего следует учесть, что кероген самих горючих сланцев обладает существенной изменчивостью своего состава [105, 392, 393]. **Поэтому выбор сланца, параметры термодеструкции и окисления которого близки к параметрам аналогичных реакций** термодеструкции органического вещества в **БС, представляется весьма сложной задачей.** Например, согласно справочнику [392], «состав керогена или, вернее, керогенов горючих сланцев не является чем-то постоянным или хотя бы характеристически определённым, подобно компонентам углей (петрографическим), торфов и бурых углей. Горючие сланцы различных месторождений отличаются друг от друга по петрографическому и химическому составу.

Кероген горючих сланцев различных бассейнов, отдельных месторождений и даже пластов одной и той же сланценосной толщи в деталях различается по петрографическому и химическому составу, поскольку палеогеографические, палеохимические, биохимические и прочие условия многократно видоизменяются в процессе формирования сланца. В одном случае исключительным распространением пользовался сапропелевый, в другом – сапропелево-гумусовый, в третьем – гумусово-сапропелевый материал, сопровождаемый приносом минеральной массы».

Горючие сланцы – породы, образовавшиеся в самых различных геологических условиях (смотри **п. 1.2**). К **платформенным** относят чёрные, реже – светло-бурые **морские сланцы**, часто залегающие вместе с карбонатными, кремнистыми и фосфатными породами. При значительной площади распространения мощность таких сланцевых пластов обычно невелика и составляет несколько метров. Это сланцы Волжского, Тимано-Печорского, Вычегодского бассейнов в Европейской части России, Оленёкского бассейна в Восточной Сибири, Irati в Бразилии, горючие сланцы Швеции (месторождения Nerike, Vastergotland, Oland), бассейн Toolevuc Formation в Австралии, сланцы восточных и центральных районов США. Это наиболее важный промышленный тип сланцев.

Месторождения **орогенного** типа – озёрного происхождения и обычно – молодого возраста. Суммарная мощность сланцевых пластов таких месторождений может достигать сотен метров, однако качество сланцев в них в целом хуже, чем качество сланцев, образовавшихся на платформах. К такому типу бассейнов и месторождений можно отнести Green River (США), Rundle, Condor, Stuart в Австралии, Fushun в КНР, Кендерлыкское в Казахстане [374].

К третьему типу относят **сланцы, связанные геосинклиналями**. Они часто достигают большой мощности (сотни метров). Качество таких сланцев ещё ниже, чем качество орогенных. Типичные представители этой группы – менилитовые сланцы Карпат, сланцы Сицилии, Черноморского побережья Кавказа. Значение их невелико.

К четвёртой немногочисленной и малоизученной группе относятся **озёрные сланцы** впадин атектонического происхождения. Как правило,

размеры таких месторождений невелики и сланцы характеризуются низким качеством.

Различие в происхождении отражается, разумеется, на составе керогена горючих сланцев.

Так, кероген месторождения Green River имеет неароматическую структуру, жирных или водородных остатков немного или почти нет [392]. Основу керогена этого сланца составляют нафтеновые структуры с 2—3 циклами [393]. Предполагается, что к главным структурным компонентам относятся также изопреноиды, стероиды, терпеноиды и каротиноиды, а связывающие их мостики представлены дисульфидными, эфирными, сложноэфирными, изопреновыми, гетероциклическими, амидными, алкеновыми, алкадиеновыми структурами [393].

Исследование же керогена шотландских горючих сланцев указывает, наоборот, на присутствие ароматических структур [392].

В отличие от шотландских сланцев, для ОВ миоценовых горючих сланцев месторождения Aleksinac в Сербии, кероген не имеет ароматической структуры, и, как указано в справочнике [392], может иметь алифатическую или, возможно, гидроароматическую природу – и состоять частично из ненасыщенных разветвлённых структур. Исходным материалом для этого керогена были высшие растения [392].

А исследования керогена австралийского торбанита показали, что он содержит значительное количество веществ, которые являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов. В нём присутствует значительное количество жировых или водорослевых остатков [392].

В то же время образование керогена кукерсита связывается часто с активной окислительной полимеризацией жировых компонентов отмерших организмов [392]. «Основная часть углерода керогена кукерсита имеет алифатическую природу сложного полимерного строения, где значительная доля вещества, по-видимому, приходится на заполимеризованные непредельные жирные кислоты» [392]; его главный структурный элемент – длинные неразветвлённые цепи, с нечётным числом атомов углерода [393]. Установлено и наличие поликарбонатных структур в циклической форме; мостиками, связывающими структурные единицы керогена в макромолекуле, являются сложноэфирная и эфирная группы [393].

В работе [402] отмечено, что по экспериментальным данным количество и состав синтетической нефти, получаемой при термодеструкции горючих сланцев, может существенно различаться для разных составов горючих сланцев. Нефть, полученная при пиролизе сланца Kukersite (средний ордовик), обогащена высокополярными гетероатомными соединениями (60—70%), тогда как нефть, полученная при пиролизе сланца Dictyonema (нижний ордовик), содержит значительное количество полиароматических соединений (42%) [402]. Это является следствием различий в составе двух типов сланца (смотри **таблицу 5.6.1**).

Элемент	Kukersite	Dictyonema
C	79,32	73,02
H	9,50	9,19
N + S	0,30	2,66
O	10,88	15,13

Таблица 5.6.1. Элементный состав двух типов сланца [402]

В одной из ранних работ [467], где исследовался неизотермический термолиз образцов сланцев из месторождений Австралии, Бразилии, Китая, Израиля, Марокко, Швеции, США, бывшей Югославии, сделан вывод: что **различные сланцы существенно отличаются по результатам и кинетике термодеструкции. По этой причине в работах [411, 412], в которых разработана компьютерная программа для моделирования реакций термолиза, для керогена типа I и II предусмотрены разные механизмы реакций.**

Но помимо изменчивости состава керогена самих горючих сланцев, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что **горючие сланцы и баженити с доманикитами – разные классы (типы) клаустобиолитов [105]**. **Находятся они на разных стадиях катагенеза**, что видно, в частности, по содержанию в ОВ битумоидов (смотри **таблицу 5.6.2**). В справочнике [393] этот момент даже подчёркивается в определении горючих сланцев: «это порода, содержащая, в основном**,** аквагенное органическое вещество, **стадия преобразования которого не превышает начальной мезокатагенетической,** малорастворимое в низкокипящих органических растворителях, но генерирующее значительное количество жидких органических продуктов при термической деструкции».

Осадочные породы		Содержание битумоидов (хлороформенного экстракта – ХБ), %	
Тип породы	Роль в сложении КСС, %	В породе	ВОВ, коэффициент β
Глинистые	51,4	0,060	5
Алевритовые	16,3	0,030	5
Песчаные	13,7	0,016	6
Карбонатные	18,0	0,030	11—12
Соли, сульфаты	0,3	0,010	7,5—8,0
Угли ископаемые	0,3	0,80	0,90—0,95
Горючие сланцы	0,3	1,00	4,5—5,0
Доманикиты и баженити	0.3	0.60	7,5—8,0

Таблица 5.6.2. Ориентировочное содержание битумоидов в осадочных породах континентального сектора стратосферы [КСС] (по Вассоевичу, составлено по данным монографии [105])

Характеристики образца	Элементы				
Стадии катагенеза	Аквагенное ОВ (по данным ИНГГ им. А.А. Трофимука)				
	C	H	N	S	O
$МК_1^1$ (Д)	74—76	7,2—7,8	2,0—2,2	2,8—3,6	11—13
$МК_1^2$ (Г)	78	7,0—7,8	2,0—2,2	2,5—2,8	9,5—10,2
$МК_2$ (Ж)	82	5,8—7,4	1,9—2,1	1,8—2,2	6,7—8,1
$МК_3^1$ (К)	85	4,2—4,6	1,8—1,7	1,3—1,7	5,7—7,3
Параметры отложений	**Нефте- и газообразующие керогены [161]**				
Пермь, 1980 м, Texas (США)	80	8,0	2,0		10,0
Мел, 1600 м, Alberta, (Канада)	86	6,3	1,1		6,6
Миоцен, 4400 м, Louisiana (США)	80	5,0	2,0		13,0
Тип сланца	**Горючие сланцы различных типов** [392, 396]				
Сапропелевый	70—80	8—10	0,9—3,0	0,5—2	11—16
Сапропелево-гумусовый	60—75	7—9	1,0—2,5	2,5—6	До 20
Гумусово-сапропелевый	55—65	6—8	1,0—2,5	2,5—12	До 24
Менилитовый	57—64,8	6,12—8,15	0,24—1,84	4,15—7,9	20,11—30,11
Менилиты Карпат	75,4	6,8	1,6	5,8	12,6
Шахта отбора	**Кероген прибалтийских сланцев** [391]				
Küttejõu (Кютте-Йыуд), слои A—H	76,99	9,68	0,36	1,70	10,55
Кютте-Йыуд, слои A—E	77,49	9,75	0,37	1,73	9,98
Kiviõli (Кивыили), слои B—F	77,43	9,73	0,33	1,71	9,97
Кивыили	77,50	9,70	0,22	1,50	11,02
Кивыили	76,90	9,62	0,28	1,08	12,12
Ubja (Убья), слои D—F	77,34	9,68	0,32	1,78	10,04
Kohtla (Кохтла), слои A—E	77,62	9,59	0,32	1,90	9,93
«Эстонсланец»	77,70	9,59	0,6	1,40	10,91
СПК – Сланцы	77,70	9,55	0,16	1,18	11,17
Месторождение	**Верхнеюрские горючие сланцы Волжского бассейна** [392]				
Макаровское	67,60	7,7	0,03	6,3	18,4
Мантуровское	58,9	8,3	2,10	5,4	25,3
Новосемёновское	58,7	7,8	1,00	7,8	24,7
Общесыртовское	74,5	8,8	0,60	11,8	4,3
Озинковское	65,5	8,3	1,40	5,6	20,6
Савельевское	62,8	7,9	0,50	9,7	19,6
Месторождение	**Горючие сланцы разных месторождений** [393, 396]				
Болтышское (Украина)	62—72	9—10	1.2—2.3	1—2	15—21
Ново-Дмитровское (Украина)	69,3	10,0	1,5	19,2 (O + S)	
Кенделыкское (Казахстан)	74—77,7	7,3—9,9	1,9—2,1	10,4—16,8 (O + S)	
Коронгит	77,5	11,0	0,6—1,5 (N + S)		
Балахшит	73,8	10,6	1,6 (N + S)		13,7
Green River (США)	80,5	10,3	2,4	1,0	5,8
Точка отбора образца	**Кероген пласта $Ю_0$ [372]**				
Скв. 36-Р, 2816 м	81,52	7,3			
Скв. 104-Р, 2943 м	83,64	6,94			
Скв. 58-Р, 2917 м	79,75	8,3			

Таблица 5.6.3. Элементный состав некоторых видов органического вещества

Этот вывод следует и из сравнения атомарного состава керогена баженовской свиты, сходных с ним нефтегенерирующих керогенов и горючих сланцев различных месторождений (смотри **таблицу 5.6.3**).

Таким образом, ввиду различия составов горючих сланцев и ОВ в БС, **переносить характеристики реакций термолиза и окисления ОВ, полученные для одного из этих типов клаустобиолитов, на другой можно лишь с большой осторожностью.**

5.6.2.2. Различие режимов термодеструкции ОВ in-situ и при наземной переработке горючих сланцев

Помимо различий в составе керогена БС и горючих сланцев, при наземной термической переработке последних характер теплового воздействия на ОВ не совпадает с таковым при ТГВ, то есть in-situ.

Как следует из данных таблицы **Приложения 9**, все методы наземной переработки осуществляются после дробления сланца на куски различной степени крупности. Введение этапа дробления вполне понятно, поскольку целью переработки является получение синтетической нефти путём прогрева сланца, а его прогрев до требуемой температуры в очень крупных кусках осуществить гораздо сложнее.

В **таблице П.9.1 Приложения 9** приведена сводка основных методов термической переработки горючих сланцев на поверхности. Как видно, используемые размеры кусков практически не превышают 75 мм, а в большинстве случаев – даже меньше. В старых технологических схемах термической переработки горючего сланца 1950-х – 80-х годов [393] раздробленный сланец просеивался, мелкая фракция (0—25мм) напрямую сжигалась на ТЭЦ, а на последующую термическую переработку отправлялась технологическая фракция 25—125 мм. Впоследствии дляповышения эффективности переработки верхний предел размера кусков был снижен – для более эффективного прогрева сланца и получения большего количества полезных продуктов пиролиза.

В то же время экспериментально показано, что результат термолиза горючих сланцев существенно зависит от размера частиц (как и в случае пиролиза Rock-Eval) [392]. Для примера приведём данные работы [403], в которой изучали влияние размера частиц при пиролизе сланцев месторождения El-Lajjun (Иордания) при: постоянном темпе нагрева в 1—2°С/мин, максимальной температуре термолиза в 550°С и размерах частиц сланца, равных 37,5, 31,5, 25,0, 19,0, 9,5 мм. При изменении диаметра из указанных значений от минимального до максимального потеря веса сланца за счёт термодеструкции снизилась с 28 до 21%, газовые потери – с 9 до 6%, выход нефти по методу Фишера уменьшился с 90 до 67%.

Изменяется и состав получаемых продуктов: с возрастанием размера частиц в дистилляте уменьшается содержание нафты и бензиновой фракции (на 4% объёмных); выход дизельной фракции снижается с 50 до 42%. В то же

время выход керосиновой фракции для большого размера частиц – выше, и составляет 34%, а для минимального размера – 22%. С ростом размера частиц снизилось и содержание серы в дистилляте – с 10,9 до 9,9%.

Влияние размера частиц объясняется рядом факторов:

– термической инерцией («индукцией») реакций крекинга ОВ,

– ролью катализаторов, содержащихся в минеральной части породы [403, 69],

– тепло- и массообменом между частицами и нагревающей средой (газом или жидкостью) и соответственно – длительностью кондуктивного прогрева больших частиц породы.

Последнее обстоятельство было исследовано экспериментально [431]: было показано, что для образцов горючего сланца из формаций, залегающих в Колорадо (США) при размере частиц более 0,4 мм на скорость термодеструкции ОВ влияет перенос тепла и массы внутри частиц, между частицами и нагревающей их жидкостью, между самими частицами. Процесс термодеструкции не зависит от размера частиц только при колоссальных темпах (10^4—10^5°С/сек) и температурах (900—1000°С) нагрева [430], которые ни при наземной термодеструкции, ни при её реализации *in situ* не осуществляются.

Кроме указанных, существуют те же причины этого различия, что и разницы процессов *in situ* и в тонко размолотых образцах (при анализе Rock-Eval или по методу Фишера). Для наземной переработки точно также характерны:

– в большинстве случаев – свободное удаление газообразных продуктов от места их генерации;

– потеря (при механическом дроблении) углеводородов (битумоидов и нефти) из закрытых пор, в том числе керогеновых или блокированных асфальтеновыми фракциями (смотри **пп. 4.1.4.3** и **4.1.4.5**);

– проведение процесса переработки при давлениях, близких к атмосферному (в большинстве случаев), тогда как в пласте БС эти реакции должны протекать при пластовых давлениях порядка 300—600 атм (!).

В силу указанных выше причин, результаты термической деструкции при наземной переработке горючих сланцев и *in situ*– количественно должны существенно различаться.

Кроме того, значительно различается и характер процесса нагрева породы: при переработке это – обтекание кусков сланца горячим газом или передача тепла от горячей золы кускам сланца в «кипящем слое» жидкости; тогда как *in situ* – в первую очередь кондуктивная теплопередача по горной породе. Некоторое сходство ТГВ в БС и наземной переработки существует за счёт наличия в БС трещин, разбивающих породу на блоки различного размера (смотри **Часть III**). Но и тогда будут отличаться условия теплопередачи на поверхности блоков и кусков – по следующим причинам:

а) размеры межчастичного пространства в двух этих процессахзначительно различаются – раскрытость трещин существенно меньше пространства между насыпными кусками;
б) взаимодействие флюидов с поверхностью породы в мелких трещинах велико (смотри **п. 4.3**), что приводит к значительной роли поверхностных слоёв при фильтрации флюидов и теплопередаче от трещин к блокам, то есть при реализации ТГВ *in situ*;
в) ввиду указанных обстоятельств существует значительное различие скоростей движения газов и жидкостей между кусками (при переработке) и между блоками (*insitu*) и условий теплообмена на границе.

Различны и времена термического воздействия: при переработке это – часы [391 – 393], а при ТГВ – сутки и недели [68, 365].

Соответственно, различны и темпы нагрева породы: при наземной переработке, как видно из приведённых далее материалов, они составляют 1—50°С/мин, а при термодеструкции *in situ* намного меньше, даже для случая внутрипластового горения: в лабораторных экспериментах – порядка 0,03°С/мин [33, рис. 6.16] или от 0,02 до 0,3°С/мин[31, рис. 35]; при ВПГ в пласте – порядка 10^{-3} °С/мин[365, **рис. 5.2**]; при электропрогреве сланца *in situ* – от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ °С/мин [433]. Разумеется, темпы нагрева при термодеструкции *in situ* во многом определяются темпом закачки воздуха и воды [28], но, учитывая низкую проницаемость пород БС (смотри **п. 4.2**), вряд ли можно ожидать высоких скоростей движения закачиваемых агентов. Поэтому темп прогрева в БС будет во многом определяться кондуктивным переносом тепла, а теплопроводность пород БС вовсе не является аномально высокой [365].

Режим же термического воздействия крайне важен для конечного результата переработки горючего сланца (целью которого является получение смолы для её дальнейшей трансформации в конечные продукты), как отмечено в диссертации [374]: «Протекающие в процессе пиролиза горючих сланцев реакции крекинга и коксования, понижающие выход смолы, **зависят от скорости нагрева,** температуры, конструкции реактора, состава газовой среды (водяной пар, азот, водород), а также от длительности нахождения продуктов пиролиза в реакторе. **Характер разрушения химических связей при термическом разложении в значительной степени зависит от скорости нагрева»** (жирным шрифтом выделено нами)**.**

В справочнике [391, стр. 59] отмечено, что **скорость нагревания, наряду с иными факторами, определяет не только конечные результаты, но и *механизм процесса термодеструкции* керогена горючих сланцев.**

Тот же вывод сделан и в статье [402], согласно которой количество и состав получаемых в результате термодеструкции компонент ОВ зависят и от характера диа- и катагенеза породы и ОВ, а также от условий самого процесса: максимальной температуры, времени прогрева при максимальной температуре, скорости подъёма температуры, состава газовой среды, размеров

частиц породы, типа химического реактора. **Причём было показано, что максимальная температура и скорость подъёма температуры являются важнейшими факторами, влияющими на количество и состав получаемой нефти [402].**

При быстром перегреве одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи, и разрушение органического вещества приобретает более случайный характер; в результате жидкие, газообразные и твёрдые вещества образуются в различных количествах [399].

С химической точки зрения всё это достаточно очевидно и подтверждено многочисленными экспериментами.

Приведённые данные свидетельствуют о том, что прямое использование данных о свойствах, составе продуктов, характере термодеструкции и окисления керогена горючих сланцев для моделирования теплового воздействия на породы баженовской свиты заведомо не является корректным.

Однако **можно надеяться**, что, несмотря на различие составов керогена и термических режимов, **качественная картина термодеструкции и окисления керогена горючих сланцев и ОВ в БС будет всё-таки сходна.** Тогда **по данным о горючих сланцах можно будет получить общее понимание схемы термодеструкции керогена БС, порядок и подходы для описания этого процесса при количественном моделировании, имеющем целью предсказание результата ТГВ.**

Поэтому в следующем пункте рассмотрены данные о процессах термодеструкции и окисления ОВ горючих сланцев.

5.6.3. Термодеструкция керогена горючих сланцев

5.6.3.1. Типы условий проведения термодеструкции

Для лучшего понимания дальнейшего изложения приведём краткий перечень различных типов экспериментальных условий проведения экспериментов по термодеструкции горючих сланцев, которых насчитывается достаточно много [490]. Отметим значительные трудности сопоставления различных исследований, поскольку «отсутствие унифицированных экспериментальных методик по проведению термолиза (*пиролиза)*, чрезвычайное разнообразие используемого оборудования осложняют сопоставление полученных разными авторами данных; в частности, для их обобщения и интерпретации с целью создания математической модели процесса» [483].

Открытый термолиз (пиролиз)

*Сухой **изотермический** термолиз или пиролиз в открытой системе* – термодеструкциясланца в отсутствие воды, что обычно достигается предварительной сушкой или прокаливанием предназначенных для исследования образцов. Дальнейший нагрев осуществляют с выбранным достаточно высоким темпом нагрева (1—50°С/мин), до заранее определённой максимальной температуры (обычно не выше 550—600°С), при которой образец выдерживают какое-то заранее установленное время. В процессе термодеструкции её продукты удаляют из зоны реакции продувкой газом, обычно азотом, иногда – воздухом, в некоторых экспериментах – водяным паром. **Поэтому такой термолиз или пиролиз и называют открытым** [431, 470, 490]. Большая часть экспериментов проводится при атмосферном давлении, что обусловлено изучением процесса переработки сланцев на поверхности, либо, если рассматривается вариант переработки сланца *in situ*, то неглубоким залеганием основных месторождений горючих сланцев в США.

*Сухой **неизотермический** термолиз или пиролиз в открытой системе* [467, 468, 490] совпадает с предыдущим, за тем исключением, что нагрев просто осуществляют с заданным (обычно – постоянным, [470]) темпом нагрева до достижения выбранной максимальной температуры, но без последующей выдержки образца при этой температуре.

Этот тип термодеструкции более соответствует нагреву породы при ТГВ, за тем исключением, что темп нагрева в заданной точке пласта при ТГВ не постоянен, а достаточно сложным образом меняется во времени, проходя через максимум [68].

В обоих вариантах изменение давления осуществляется обычно заданием давления газа продувки.

Термолиз или пиролиз в открытой системе при наличии воды осуществляется продувкой реактора водяным паром.

Термолиз (пиролиз) в закрытой системе

Термолиз или пиролиз сухой в замкнутом реакторе может иметь место при ТГВ в БС, если органическое вещество занимает в породе тот или иной **замкнутый** объём [470]. Такой тип пиролиза возможен либо при наличии контакта образца с создающим давление рабочим агентом, либо когда рабочий агент контакта с образцом не имеет [500]. Последний эксперимент обычно осуществляют в автоклаве. В этом случае в исследовательском реакторе находится образец и газ [500].

Скорее всего, в горной породе такой тип термодеструкции ОВ следует считать происходящим *в полузамкнутом реакторе*, поскольку появление продуктов термодеструкции вызовет подъём давления, порода растрескается и продукты покинут зону их генерации.

Термолиз или пиролиз при наличии воды чаще всего проводится в замкнутом реакторе – как в изотермическом, так и в неизотермическом варианте [440, 490, 500]. В реакторе находится образец и присутствует жидкая вода, обычно – в количестве, достаточном для полного покрытия образцов сланца [440]. В исследовательском реакторе при таком виде пиролиза находятся образец, вода и газ (или пар) [500]. Этот метод часто называется «hydropyrolysis» (или «hydrous pyrolysis») и для своей реализации требует наличия жидкой воды, а не пара или воды в сверхкритическом состоянии [490].

Процесс нагрева протекает до достижения выбранной температуры с последующей заранее определённой выдержкой (изотермический вариант) или без таковой (неизотермический вариант, более близкий к ТГВ). При этом продукты реакции остаются длительное время в зоне реакции, а удаляются только после завершения процесса [440, 464,490].

Этот вариант часто используется при моделировании естественного образования нефти в природных условиях [440, 495]. **Для ТГВ подобный вариант мало реален – если органическое вещество занимает тот или иной замкнутый объём, то и закачиваемая вода контактировать с этим ОВ не будет.**

Термолиз или пиролиз при наличии воды в полузамкнутом реакторе – проведение пиролиза по предыдущей схеме, когда при установленном заранее давлении в реакторе система открывается и далее процесс осуществляют по открытой схеме.

Термодеструкция при высоком давлении (high pressure pyrolysis) проводится при давлениях выше 50 МПа [490, 500] при наличии или отсутствии воды. Этот вид исследования может проводиться в двух вариантах: в первом нагреваемый образец находится в изолированной капсуле и не контактирует с расположенным за стенками капсулы сжимаемым агентом [490]. Во втором варианте капсула наполняется инертным газом при высоком давлении, после чего изолируется.

При ТГВ наибольшее значение имеют несколько видов **неизотермического** термолиза:

– сухой термолиз в без продувки каким-либо газом;
– сухой термолиз в открытой системе с продувкой газом (различного состава);
– термолиз в открытой системе при продувке газом с наличием водяного пара или жидкой воды;
– термолиз в закрытой системе без наличия воды.

Большинство экспериментов на горючих сланцах проведено по первой из перечисленных схем, ввиду её близости к технологическим способам переработки сланца на поверхности. Поэтому дальнейшее изложение основных особенностей и закономерностей термодеструкции

сланцев базируется, в первую очередь, на результатах эксперимента по этому варианту.

5.6.3.2. Общий характер процессов при термодеструкции ОВ

Некоторые общие сведения о реакциях, происходящих при термодеструкции ОВ

При нагреве ОВ (в том числе и в горючих сланцах, и в породах баженовской свиты) молекулы ОВ претерпевают ряд превращений, прежде всего **деструкции** – с образованием молекул, более лёгких, чем исходные. Процессы, происходящие как при наземной, так и *in situ* тепловой переработке горючих сланцев или ОВ баженовской свиты - фактически совпадают с процессами при термическом крекинге углеводородных смесей, когда-то весьма распространённом, а ныне устаревшем способе нефтепереработки.

Параллельно идут как **эндотермические реакции деструкции (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимеризация, дегидроциклизация),** так и **экзотермические реакции синтеза (гидрирование, алкилирование, полимеризация, конденсация)**, частично – реакции изомеризации с малым тепловым эффектом [456].

При этом, как хорошо известно из элементарной химической термодинамики, вероятность эндотермических реакций возрастает с повышением температуры, а вероятность экзотермических реакций синтеза увеличивается с понижением температуры.

Из общих принципов химической термодинамики следует также, что повышение давления способствует реакциям синтеза, идущим с уменьшением объёма; для реакций крекинга, идущих с увеличением объёма, наоборот, благоприятны низкие давления. Если реакции не приводят к изменению объёма (например, изомеризация или замещение), то давление не оказывает влияния на их равновесие.

Многолетними исследованиями установлено, что лежащие в основе процессов термодеструкции ОВ реакции крекинга (распада) и полимеризации (синтеза) протекают через **ряд промежуточных стадий** по радикально-цепному механизму [456]. В реакциях крекинга ведущими являются радикалы алкильного типа, а в реакциях поликонденсации – долгоживущие бензильные или фенильные радикалы [456].

Естественно, что характер термодеструкции ОВ определяется величиной энергии связей между молекулами. Порядок этих связей приведён в **таблице 5.6.4**.

Поскольку, как видно из таблицы, самыми слабыми связями в органических соединениях являются одинарные связи углерода с гетероатомами **(**C–O, C–N и C–S), при термическом разложении такие связи разрываются в первую очередь; при этом отщепляются богатые гетероатомами

продукты с образованием **H_20, CO, $C0_2$, H_2S, NH_3**, а нелетучий остаток в результате обогащается углеродом [483]. Разложение начинается тем раньше, чем больше кислорода в исходном ископаемом ОВ [483].

Тип связи	Тип соединения	Энергия разрыва связи, кДж/моль
C–S	Сульфиды	138,2
C–H	Олефины	230,3
C–C	Парафины	340,0
C–N	Амины	355,9
C–O	Эфиры	376,8
$C_{ар}$–$C_{алк}$	Алкилбензолы	384,4
C–C	Нафтены	385,2
C–H	Парафины	413,2
$C_{ар}$–H	Ароматические углеводороды	434,2
C=O	Альдегиды	460,6
$C_{ар}$–$C_{ар}$	Дифенил	523,4
C–OH	Спирты	540,1
C=C	Олефины	588,3
C–C	Ароматические углеводороды	610,4
C≡C	Ацетиленовые углеводороды	823,5

Таблица 5.6.4. Энергия разрыва химических связей [483, 485]

Сравнивая энергии для связей С–С и С–Н в различных структурах (смотри **таблицу 5.6.4**), можно установить следующее[485]:

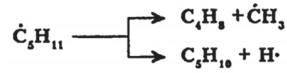
1) у парафинов связи С–Н прочнее связей С–С;
2) у ароматических углеводородов связи С–Н слабее, чем С–С;
3) у алкилбензолов связь в боковой цепи тем слабее, чем длиннее цепь и чем больше алкильных групп в бензольном кольце; например, на отрыв водорода от метильной группы толуола нужно затратить 349 кДж/моль, а у н-ксилола – всего 315 кДж/моль;
4) связи С–С наиболее прочны у ароматических и ненасыщенных структур, самая слабая С–С-связь – у парафинов.

Следовательно, если нагревать смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с равным числом атомов углерода в молекуле, термическому разложению в первую очередь подвергнутся парафины [485].

Характер происходящих при термодеструкции реакций можно пояснить несколькими примерами [456]. Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны образуются при гомолитическом распаде УВ, путём разрыва С–С и С–Н-связей. Ниже приведён пример таких реакций.

$$C_2H_6 \rightarrow 2\,\dot{C}H_3,$$
$$C_2H_6 \rightarrow H\cdot + \dot{C}_2H_5$$

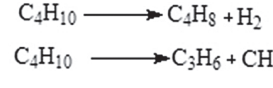
Радикалы с высокой молекулярной массой термически мало стабильны и распадаются с образованием более стабильного низкомолекулярного радикала. Ниже приведён пример таких реакций.



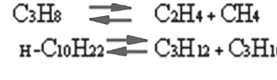
Образовавшиеся радикалы вступают в дальнейшем в различные реакции: мономолекулярные реакции распада, изомеризации, замещения, присоединения, рекомбинации, диспропорционирования, а также – цепные реакции [456].

Накопленные результаты изучения *реакций крекинга* позволяют сформулировать ряд их качественных закономерностей [458].

Алканы при высоких температурах в основном подвергаются реакции расщепления с разрывом связи между углеродными атомами. В результате расщепления и, одновременно происходящего, перемещения атомов водорода - образуются новые молекулы предельных и непредельных углеводородов с более низкой молекулярной массой.

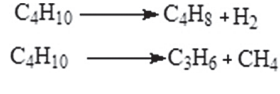


Высшие парафины более склонны к расщеплению, чем низшие; ниже приведён пример их термодеструкции.



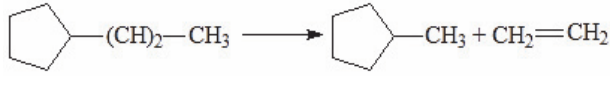
У **низших алканов** наблюдается также дегидрирование и распад с разрывом связи у конца углеродной цепи.

Изоалканы термически менее устойчивы, чем алканы нормального строения; ниже дан пример реакции их разложения.

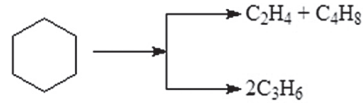


При крекинге **циклоалканов** происходят следующие реакции [458], приведены примеры таких процессов:

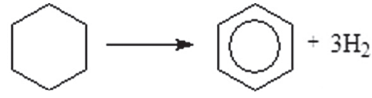
1) деалкилирование (отщепление алкильных боковых цепей),;



2) распад кольца с образованием алкенов и диеновых углеводородов, а также алканов;



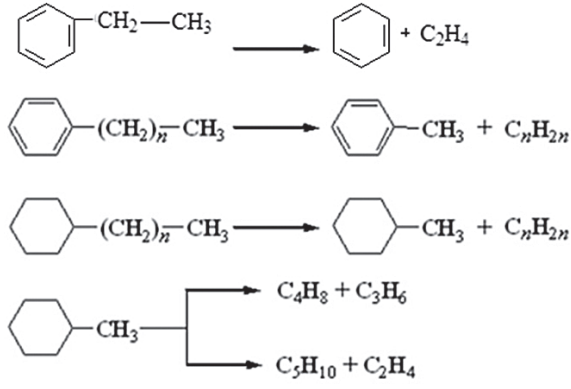
3) дегидрирование шестичленных нафтенов с превращением в арены;



Алкены более устойчивы, чем алканы. Ниже приведён пример реакции их термодеструкции.



Арены при термодеструкции отщепляют боковые цепи. Ниже даны несколько примеров таких реакций.



Арены нафтеновые ещё и раскрываются с образованием алкенов.

Помимо этого, у аренов протекают реакции конденсации, преимущественно – с участием непредельных углеводородов, что постепенно приводит к образованию углеводородов с весьма большим числом бензольных колец и малым содержанием водорода, то есть – к образованию кокса.

Непредельные углеводороды, образующиеся при крекинге, могут в соответствующих условиях полимеризоваться или отщеплять мелкие молекулы более высокой непредельности. Пример такого процесса приведён ниже.

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2 \longrightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + H_2$$

бутилен — дивинил

Кроме того, они могут вступать в реакции алкилирования, изомеризации, циклизации – как друг с другом, так и с другими углеводородами, с образованием углеводородов изостроения, нафтенов и аренов. Повышение температуры снижает прочность углеводородов, причём термическая устойчивость алканов падает при переходе к высшим членам гомологического ряда. **Следовательно, при нагревании в первую очередь происходит расщепление углеводородов с длинными цепями.**

С повышением температуры место разрыва связи С–С сдвигается к краю цепи с образованием углеводородов с короткими цепями. В углеводородах, в первую очередь разрываются именно С–С-связи. Энергия разрыва этой связи в конкретном соединении зависит от структуры молекулы и положения связи в ней. Кроме того, энергия одинаковых связей даже в одной молекуле также может сильно отличаться, например, в *н*- октане удалённые от концов связи С–С менее прочны. В результате разрыва таких связей образуются смеси газообразных и жидких насыщенных и ненасыщенных углеводородов, например, как показано на **рис. 5.6.5**.

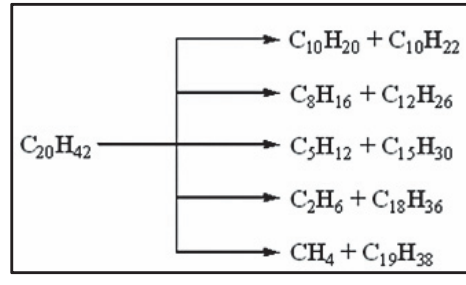


Рис.5.6.5. Пример образования смеси газообразных и жидких насыщенных и ненасыщенных углеводородов за счёт разрыва углерод-углеродных связей

В целом повышение температуры увеличивает выход газообразных продуктов. Если сравнить скорости превращений отдельных групп углеводородов, то возникает следующая последовательность их разложения**: алканы - циклоалканы – арены** [458].

Общий характер результирующих процессов, происходящих при термодеструкции горючих сланцев

Общий характер процессов, происходящих при термодеструкции горючих сланцев, можно описать на примере одного из наиболее изученных сланцев – эстонского кукерсита [391].

При нагреве сухого кукерсита в реторте при 105—130°С происходит выделение **гигроскопической воды**; **вода,образуемая при деструкции ОВ**, появляется при 270—290°С (после выдержки при этой темепературе в течение 20 часов); при 590—630°С происходит выделение **конституционой воды** из глин, входящих в состав сланца.

При 325—350°С появляется **газ** [391] (до температуры примерно 540°С [408]); при той же температуре, но с некоторым запозданием – начинает появляться **смола** [391]. Под смолой обычно понимают промежуточные жидкие продукты первичной термической деструкции керогена, которые впоследствии претерпевают вторичные превращения – как деструкции, так и полимеризации, конденсации. Состав смолы по мере её образования непрерывно изменяется [391]: удельный вес растёт, содержание серы падает, содержание кислорода и двухатомных фенолов проходит через максимум при степени разложения керогена порядка 15—20%.

Практически одновременно начинается обазование **термобитума** (полужидкого вещества, растворимого в бензоле, но не летучего); термобитум иногда представляют, как раствор керогена в смоле [391, 406, 408, 409, 413, 419, 430, 431, 440]. Образование **термобитума** начинается при 350—400°С [391], а максимальный выход этого промежуточного компонента наблюдается при 390—395°С; при этом термобитум содержит 55—57% всех продуктов термодеструкции [406]. Наличие двух стадий реакции термодеструкции – через промежуточный продукт **термобитум** – характерно не только для кукерсита, но и для очень многих типов горючих сланцев, например, из месторождений Иордании, Марокко, бывшей Югославии, Турции [406, 408, 409, 413, 419, 430, 431, 440].

Фактически, стадия образования термобитума является стадией деполимеризации молекул керогена, то есть расщепления молекул. Мелкие осколки покидают систему в виде газов (CO, CO_2). Основная доля образовавшихся осколков представлена достаточно крупными молекулами, и они вступают в реакцию с другими радикалами, образуя относительно термостабильные образования. **Поэтому дальнейшему разложению подвергаются уже продукты первичной термодеструкции керогена.**

Условия удаления продуктов реакций играют решающую роль в формировании свойств конечных продуктов разложения сланца, и в значительной мере определяют их выход. **Существует общее правило, не имеющее исключений: ускорение эвакуации паро-газовой смеси из зоны высоких температурповышает выход смолы и снижает степень её уплотнённости**.

Типичный выход продуктов термической деструкции керогена кукерсита при пиролизе в открытой системе в отсутствие воды показан на **рис. 5.6.6**. [391].

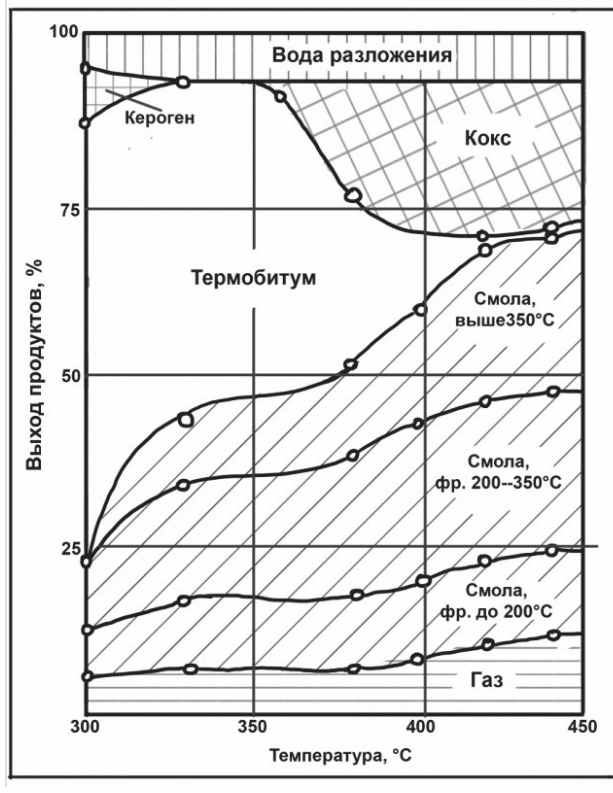


Рис. 5.6.6. Выход продуктов термической деструкции керогена кукерсита [391]

Согласно данным работы [473], в продуктах термической деструкции горючих сланцев углеводороды (**CH_4, C_2H_2, C_2H_6** и другие) образуются при разложении алифатических компонент; **CO_2** – преимущественно из карбонильных групп; **CO** – при деструкции эфиров, а вода – при разложении гидроксильных групп.

Помимо вышеперечисленных компонент, получают **углеродистый остаток (carbonaceous residue или carbon residue)**, состоящий из [468]: продукта спекания жидких компонент (нефти) – **кокса (coke),** а также **остаточного углерода (char) –** в последний продукт часто включают и количество непрореагировавшего ОВ [470]; эти компоненты содержат значительное количество углерода. Соединение неорганических компонентов скелета и углеродистого остатка называют **полукоксом [497].**

Кокс – нерастворимая полужидкая субстанция – образуется из нефти при её термолизе за счёт конденсации и увеличения степени ароматичности её УВ компонент [468, 500]. Образование кокса происходит в результате ряда последовательных реакций, дающих продукты с увеличивающейся

молекулярной массой, а также ароматизованностью, в основном, по схеме [457]: **углеводороды → смолы → асфальтены → кокс.**

В значительной мере коксование связано с протеканием реакций конденсации и полимеризации гетероциклов [436], поэтому **углеродистый остаток** обогащён гетероатомными соединениями [406].

Вторичное термическое разложение асфальтенов, выделенных из ОВ (при атмосферном давлении в токе инертного газа), может быть описано цепочкой преобразований [457]: **асфальтены → кокс + лёгкие продукты.**

Выход кокса в результате этого преобразования зависит от степени ароматизованности асфальтенов. Вообще, как показано на **рис. 5.6.7**, продукты термодеструкции ароматических компонент исходного сланца, в основном, концентрируются в углеродистом остатке, тогда как образование синтетической нефти главным образом определяется алифатическими соединениями [431, 468]. Это было подтверждено экспериментами, в частности – на образцах сланцев из китайских и американских месторождений [463]; там же приведены ссылки на более ранние работы.

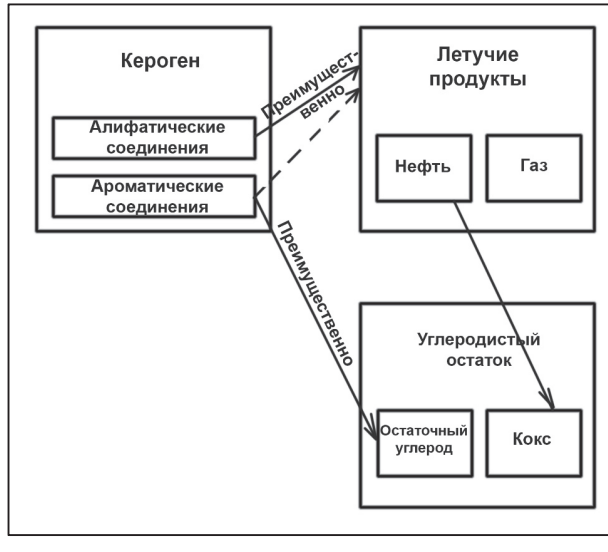


Рис. 5.6.7. Упрощённая схема преобразования компонентов керогена при термодеструкции [468]

5.6.3.3. Температурный интервал термодеструкции

По многочисленным экспериментальным данным, процесс термической деструкции кукерсита происходит в интервале температур 200—550°C [391], причём количество образующейся при этом синтетической нефти проходит через максимум примерно при 500°C. Согласно более поздним работам [406,

413], активная термодеструкция кукерсита начинаетсяпри 425°С, пик термолиза достигается в интервале 480—520°С .

Вид кривых зависимости выхода различных продуктов от температуры термодеструкции примерно сходен для различных типов сланцев [427]. **Это позволяет предположить, что и при ТГВ в БС закономерности термолиза могут быть сходны.**

В работе [427] исследована термодеструкция образцов 14 типов горючих сланцев из различных месторождений разных стран мира. Нагрев образцов проводился с темпом 10°С/мин.

Исследовалась зависимость **от максимальной температуры выхода ряда продуктов термолиза**: различныхуглеводородов, неконденсируемых газов, гетероатомных соединений. Общее поведение кривых для всех исследованных образцов оказалось сходным: выход лёгких УВ практически равен нулю до 300°С и быстро растёт после достижения этой температуры; максимум наблюдается примерно в интервале от 447°С до 484°С в зависимости от типа сланца. После 550°С выход резко снижается[427]. Это полностью согласуется с данными работы [405], согласно которой основная стадия термодеструкции керогена практически для всех горючих сланцев происходит при температурах от 160—170°С до 600°С.

Следует отметить, что максимум выхода гетероатомных соединений наблюдается при температурах гораздо меньших, чем максимум выхода лёгких УВ [431]; уменьшение составляет 30°С или даже более [427].

Резкий максимум выхода водорода совпадает с температурой максимума термодеструкции керогена, а при более высоких температурах – связан уже с горением углеродистого остатка (carbonaceous residue [427], что для ТГВ является нежелательным эффектом).

Типичный пример выхода различных продуктов термолиза показан на **рисунках 5.6.8—5.6.11** [404]; естественно, количественные параметры для разных типов сланца и условий термолиза различаются.

Как видно из рисунков **5.6.8—5.6.11**, оптимальный интервал для получения синтетической нефти при тепловом воздействии достаточно узок.

Поэтому при подземной термодеструкции ОВ температуру в зоне реакции необходимо строго контролировать, поскольку она должна удовлетворять двум требованиям:

1) не выходить за пределы интервала 200°С—550°С, и

2) находясь в этих пределах, попадать в оптимальный температурный интервал максимального выхода жидких продуктов, ширина которого – всего 50°С [407].

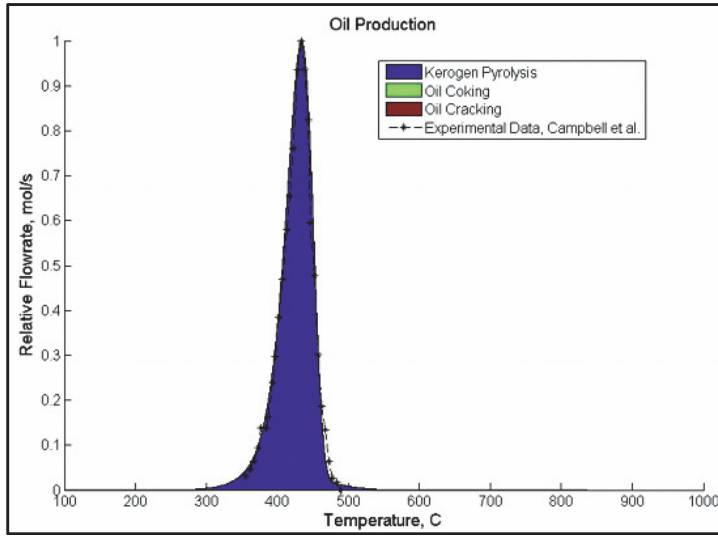


Рис. 5.6.8. Расчётная кривая выхода *нефти* при термодеструкции горючего сланца [404]

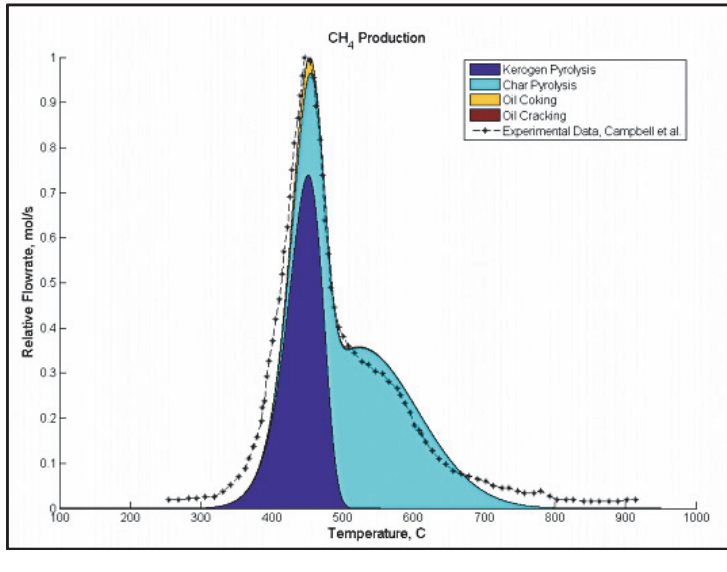


Рис. 5.6.9. Расчётная кривая выхода *метана* при термодеструкции горючего сланца [404]

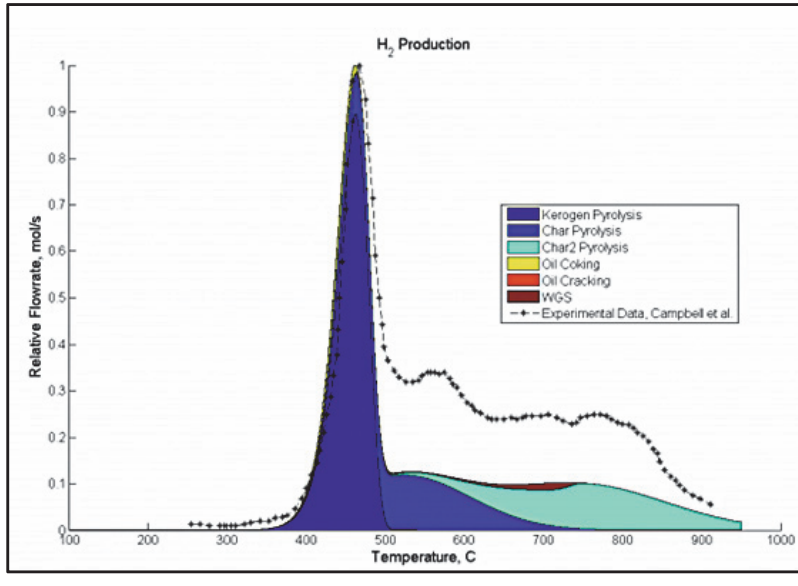


Рис. 5.6.10. Расчётная кривая выхода *водорода* при термодеструкции горючего сланца [404]

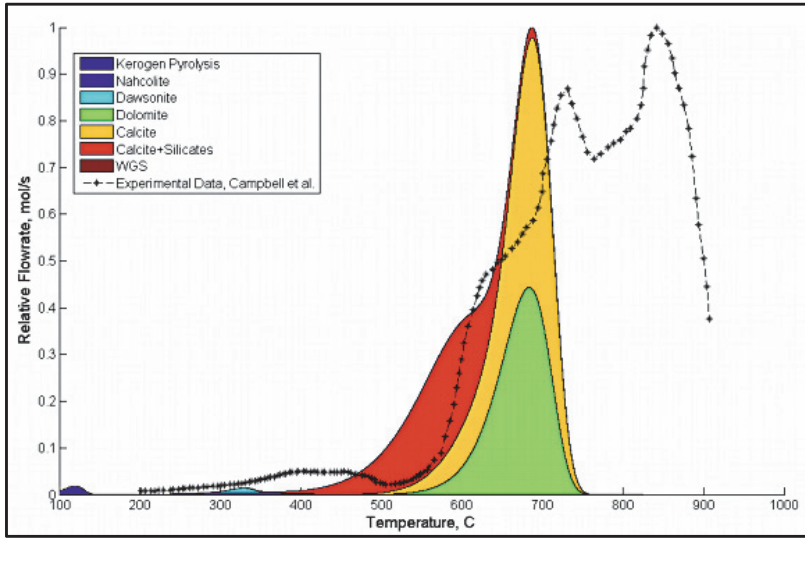


Рис. 5.6.11. Расчётная кривая выхода CO_2 при термодеструкции горючего сланца [404]

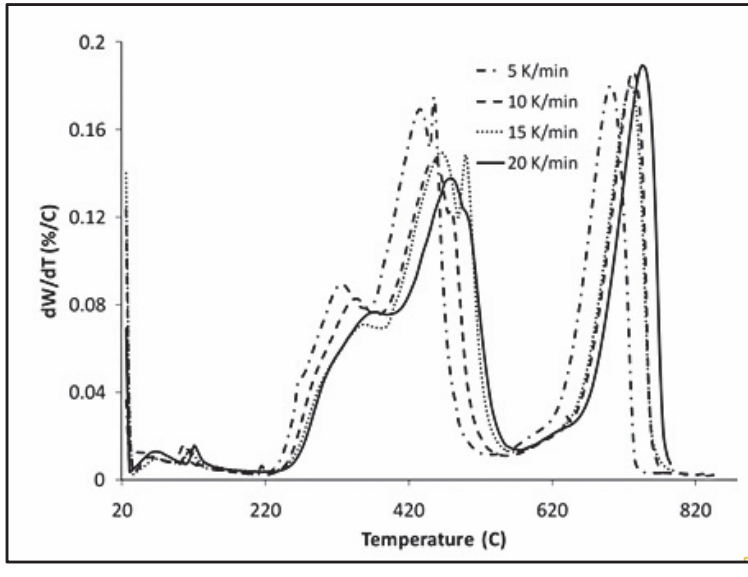


Рис. 5.6.12. Данные дифференциальной термогравиметрии для образца горючего сланца месторождения El-Lajjun (Иордания) при различных темпах нагрева [408]

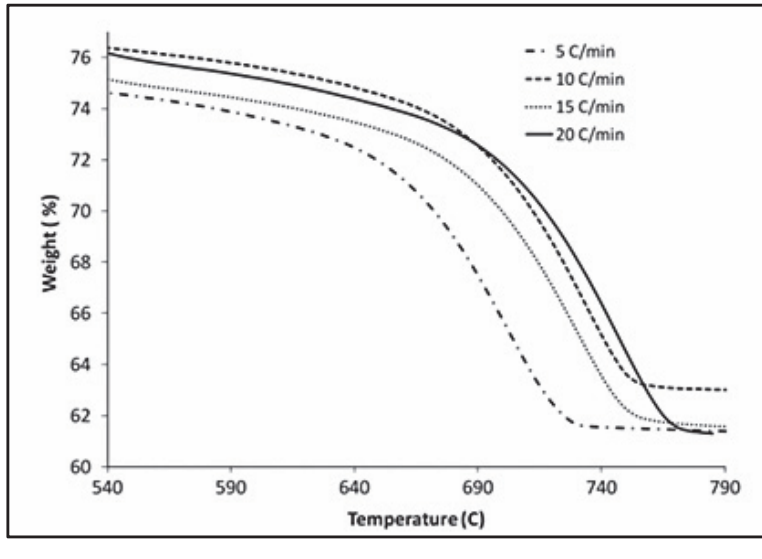


Рис. 5.6.13. Потеря веса твёрдого углеродистого остатка в третьем температурном интервале образца на рис. 5.6.12 при различных темпах нагрева [408]

Следует отметить, что для третичных методов добычи нефти из традиционных залежей УВ методом внутрипластового горения это оптимальное окно намного шире; главным образом требуется достичь температур, которые позволяют снизить вязкость пластовой нефти [407].

Точно так же широко это окно и для подземной газификации углей [407].

Таким образом, максимальная температура термодеструкции является одним из важнейших факторов, влияющих на количество и состав получаемой синтетической нефти [402]. С повышением максимальной температуры выход нефти уменьшается, а выход газов – увеличивается; при этом с повышением температуры нефть содержит больше ароматических соединений [413].

Использование температур выше 550°C нецелесообразно [413], поскольку в этом интервале температур происходит разложение карбонатов (смотри обзор [365]). Это хорошо видно и из **рис. 5.6.12**, на котором первый пик ТГА связан с удалением воды, второй – с термодеструкцией керогена, третий – с разложением карбонатных компонент [408].

Сообщается, что интенсивность разложения карбонатов зависит и от темпа нагрева [409]. За счёт разложения карбонатов потеря веса образца при его высокотемпературном нагреве может достигать 25—30% [409].

При дальнейшем повышении температуры происходит горение и крекинг углеродистого остатка. Это, например, хорошо видно из **рис. 5.6.13**, согласно которому вес углеродистого остатка с ростом температуры экспоненциально уменьшается. Происходит это прежде всего за счёт реакции горения [408]. Кроме того, двуокись углерода, которая **при температурах выше 600°C** является продуктом разложения карбонатов, вступает в реакцию с углеродом углеродистого остатка [408].

$$\mathbf{C + CO_2 \rightarrow 2CO}$$

5.6.3.4. Продукты термодеструкции

В целом в результате термодеструкции сланца получают ряд промежуточных и конечных продуктов [402, 413]:

- *термобитум* (как промежуточный продукт); смолу (обычно как промежуточный продукт);
- *нефть* (сумма жидких продуктов и летучих конденсируемых УВ компонент);
- *углеродистый остаток,* состоящий из *кокса* (полутвёрдого остатка от спекания жидких продуктов) и *остаточного углерода* (твёрдого углеродистого компонента, получаемого по завершении первичных и

вторичных реакций, в первую очередь – из ароматических компонент исходного ОВ);
– *неконденсируемый газ* (уходящий из установки и являющийся потерями);
– *воду*.

Количество и состав получаемых в результате компонент зависят от характера диа- и катагенеза породы и ОВ, а также от условий самой термодеструкции:
– максимальной температуры;
– времени выдержки при максимальной температуре;
– темпа нагрева (скорости подъёма температуры);
– состава газовой среды, в которой происходит преобразование керогена;
– размеров частиц породы и типа химического реактора (при наземной переработке сланца) [391, 402, 413, 431, 467].

Как уже указывалось, количество и состав продуктов зависят и от состава исходного ОВ [467]**.** Однако некоторые эксперименты показывают, что **больше всего влияют на количество и состав получаемых продуктов не столько состав исходного ОВ, сколько наличие и харарктер вторичных процессов [431]. Это обстоятельство крайне важно для ТГВ в БС, поскольку** (как следует из данных **п. 5.4**)**, состав ОВ в баженовской свите крайне изменчив – как по латерали, так и по вертикали. Установление слабого влияния этого фактора хотя бы в каких-то районах распространения свиты может существенно упростить моделирование термолиза керогена при ТГВ.**

Согласно экспериментальным данным [431], все перечисленные факторы **влияют на количество и состав продуктов термодеструкции, но их действие – не аддитивно.**

Термобитум не является каким-то определённым веществом с постоянным составом и молекулярным весом [391]. Элементарный и групповой состав термобитума в ходе разложения непрерывно изменяется, а молекулярный вес уменьшается: с 1300 (при 300°С) до 350 (при 350°С) [391].

Экспериментально показано, что *термобитум* содержит структурные звенья, содержащие ароматические кольца (средний молекулярный вес 400—500), соединённые кислородными мостиками, а также низкомолекулярную часть (с молекулярным весом 260—330). *Термобитум* содержит значительное число карбенов, доходящее до 50%, тогда как в смоле оно составляет всего 0,6%.

Содержание ароматического углерода в *термобитуме* выше, чем в исходном керогене, и составляет порядка 50%.

При температурах выше 300°С жидкая часть продуктов, полученных при первичной деструкции, в результате коксования (спекания) разделяется на

газ и полутвёрдый остаток – кокс, не растворимый в толуоле. Кокс ***(coke)*** обогащён углеродом: 80—90% углерода и 3—9% водорода [28]; 91% углерода и 9% водорода [448].

Остаточный углерод ***(char)*** – твёрдая часть углеродистого остатка, содержит значительное количество углерода и углистых соединений. При этом после нагрева до 510—520°C содержание в нём углерода возрастает в 2—3 раза по сравнению с температурой 300—400°C [406]. Большая часть соединений в остаточном углероде имеет вторичное происхождение, и образована при деструкции различных нестабильных соединений – например, кислородсодержащих гетероатомных компонентов [406, 436].

Достаточно подробный анализ углеродистого остатка при термолизе различных горючих сланцев в открытой системе, при продувке гелием и при нагреве до 500 и 1000°C, выполнен в работе [498], в которой определён выход этого остатка, размер содержащихся в нём пор и величина его удельной поверхности.

Характерно, что относительная доля различных продуктов термодеструкции во времени не остаётся постоянной [406, 431], как это видно из данных **рис. 5.6.14**.

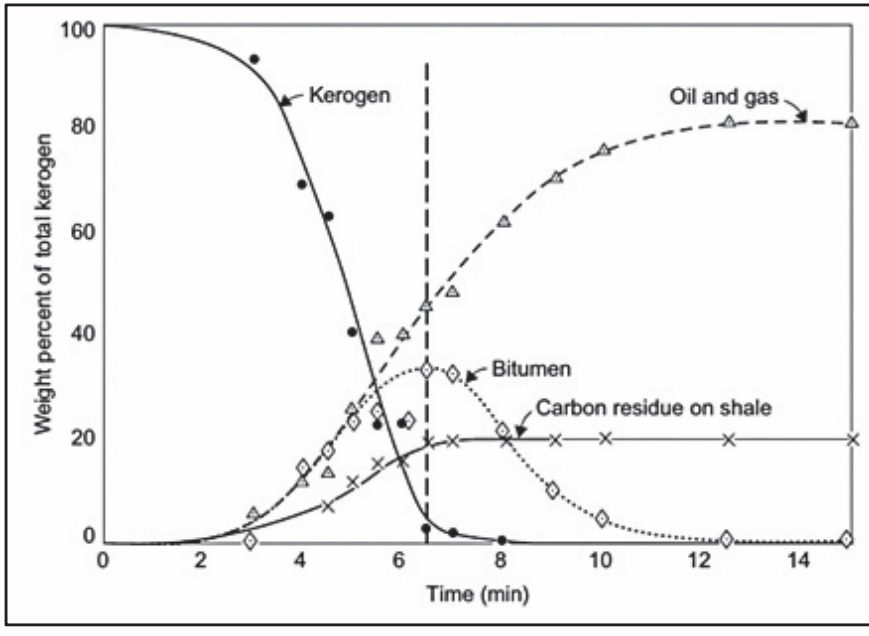


Рис. 5.6.14. Изменение во времени весовых долей продуктов термодеструкции [406, 431]

Весьма интересное исследование проведено в работе [428], в которой изучены продукты термолиза **деминерализованного керогена** месторождения Green River. Образцы сланца деминерализовали с помощью неорганических растворителей, затем органическими растворителями удаляли битумоиды – для получения образцов собственно керогена.

Полученные образцы исследовали набором современных методов ЯМР-спектроскопии по углероду-13, как до, так и после термолиза.

Дополнительно продукты термолиза анализировали с помощью методов газовой хроматографии и термогравиметрии.

Пробы керогена, извлечённые из трёх образцов, подвергали термолизу при скорости нагрева 10°С/мин, атмосферном давлении и температурах до 525°С, в потоке азота; всеми вышеперечисленными методами анализировали продукты термолиза: *газы, смолу (tar) и углеродистый остаток.* При этом под *смолой (tar)* в работе [428] понимали продукт конденсации газов термолиза, охлаждаемых до комнатной температуры, то есть, точнее говоря, *дёготь*.

Полученный в результате термолиза *углеродистый остаток* содержал до 80% ароматики, причём молекулярный вес боковых цепей сократился в колоссальной степени по сранению с исходным керогеном – практически с 8 до 1. Вообще доля алифатических соединений – 8% – в *углеродистом остатке ниже, чем в исходном материале, где она составля*ла 76%, а доля ароматических соединений – намного выше. Большинство подобных процессов происходит в сравнительно узком температурном окне – от 425 до 525°С.

Число атомов углерода в ароматических кластерах *углеродистого остатка* возросло от 10 до 20, при возрастании числа атомов углерода в кольце – с 2 до 5, а число присоединённых к кольцам соединений увеличилось с 5 до 8.

Полученная после термодеструкции *смола (tar)* содержала 20% ароматики, при значительном количестве длинных алкановых цепей, и в основном состояла из алкан-алкеновых пар (алкан/1-алкен), при средней длине цепей в15—17 атомов углерода.

Детальный газово-хроматографический анализ позволил уверенно идентифицировать в получаемой после деструкции *смоле(tar)* молекулы от гептана до тетракозана (**$C_{24}H_{50}$**).

Выходы *смолы, углеродистого остатка и газов*, полученные для разных температур при термодеструкции одного из образцов керогена, показаны на **рис. 5.6.15**. На остальных двух исследованных образцах результаты аналогичны.

Состав газа, полученного в различных интервалах температур при термодеструкции одного из исследованных образцов керогена, показан на **рис. 5.6.16**.

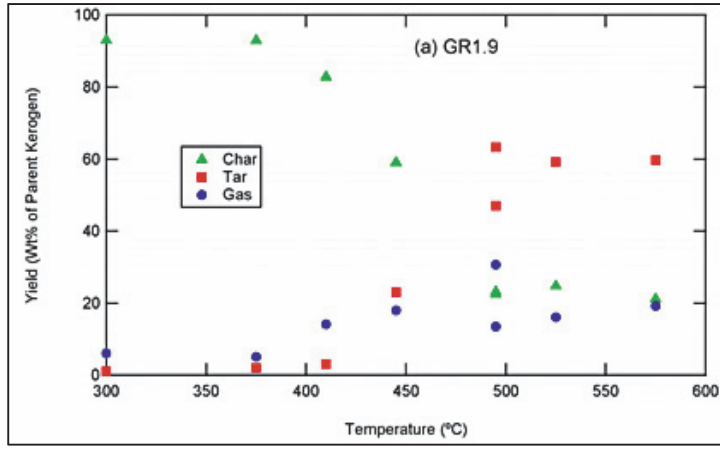


Рис. 5.6.15. Величины выхода углеродистого остатка, смолы (tar) и лёгких газов при термодеструкции керогена[428];
образец (GR 1,9) сланца месторождения Green River,
атмосфера азота, скорость подъёма температуры 10°C/мин

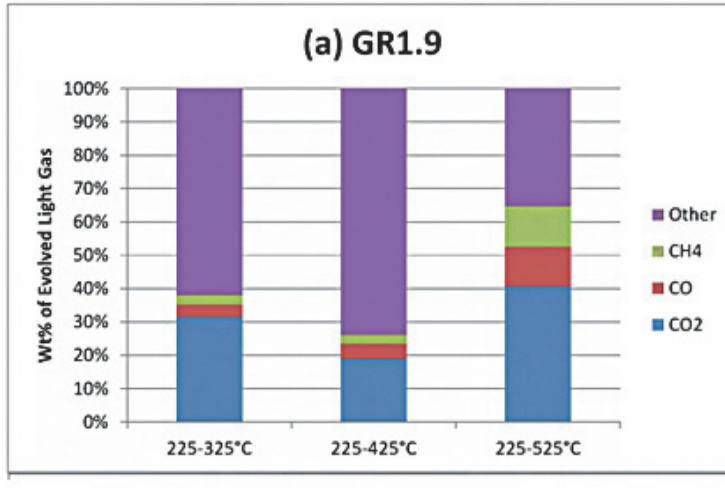


Рис. 5.6.16. Состав газа, получаемого в различных интервалах температур при термодеструкции одного из исследованных образцов керогена [428]

Отметим, что в исследовании [428, глава 4] приведена также обширная библиография по американским работам, в которых продукты термодеструкции горючих сланцев изучались современными методами:

– масс-спектрометрии, в том числе, в комплексе с ТГА;

– ^{13}C – ЯМР-спектрометрии, – в том числе, в комплексе с окислением образцов ОВ окисью рутения;
– инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и другими.

Детальное изложение данных этих исследований выходит за рамки настоящего обзора.

5.6.3.5. Эндотермичность деструкции

Термическое преобразование сланца – процесс эндотермический. Теплота термодеструкции ОВ влажного кукерсита в интервале температур 200—550°С, с учётом теплосодержания свободно удаляемых летучих компонент, составляет примерно 125 ккал/кг; с учётом конденсации смолы и воды – порядка 80—120 ккал/кг, а без такой конденсации – 178 ккал/кг [391].

Для пород баженовской свиты и тех условий преобразования ОВ, которые встечаются при ТГВ, теплота термодеструкции должна быть определена экспериментально с учётом пластовых условий.

5.6.3.6. Качественные особенности реакций при термодеструкции

Как указано выше, процесс термодеструкции ОВ можно представить в виде конкуренции ряда реакций:
– *первичных реакций термодеструкции ОВ*, приводящих к появлению соединений с меньшим молекулярным весом;
– обратных им *вторичных процесов конденсации и полимеризации*, происходящих, в основном, в жидкой фазе УВ, существовавшей в породе до термолиза или образовавшейся в результате него (частично эти реакции происходят и в газовой фазе);
– *вторичных реакций крекинга жидкой фазы*, полученной при первичном термолизе (частично эти реакции могут происходить и в газовой фазе);
– *горения и крекинга углеродистого остатка*, если тепературa пиролиза превышает примерно 500°С.
– *разложения карбонатов других минералов* при температурах выше 600°С.

Естественно, скорость тех или иных процессов *термодеструкции ОВ* определяется величиной энергии активации [374]: «*Реакции деструкции с низкими значениями энергии активации* происходят в результате разрыва наиболее слабых химических связей. *Реакции деструкции со средним значением энергии активации* включают в себя разрыв боковых цепочек ароматических соединений, расщепление высокомолекулярных алканов, реакции циклизации и расщепление алициклических углеводородов, что сопровождается выделением сланцевой смолы. *К реакциям деструкции с высокими энергиями активации* относятся ароматизация алициклических

соединений, дегидрогенизация, полимеризация, разложение гетероциклических соединений».

В силу указанных способностей термодеструкции сланцев с ростом температуры растёт выход как жидких, так и газообразных продуктов – за счёт увеличивающейся степени термодеструкции керогена. Одновременно конкурирующие с термодеструкцией реакции *полимеризации и конденсации в жидкой фазе* продуктов термолиза приводят к уменьшению конечного выхода жидких продуктов за счёт образования кокса (то есть продукта спекания нефти) и остаточного углерода. Значимость этих реакций определяется количеством ароматических соединений в жидких продуктах [411]. В результате роста выхода газовой и твёрдой фазы выход нефти, достигая максимума, быстро снижается, что и видно на **рис. 5.6.8**.

Вторичные реакции крекинга приводят к преобразованию в газ алифатических соединений жидких продуктов первичной деструкции [411, 412], что также приводит к снижению выхода нефти и увеличению выхода газа с ростом температуры.

Реакции *горения углеродистого остатка* вызывают дополнительное увеличение выхода газов при больших температурах, которые, правда, нежелательны при ТГВ.

5.6.3.7. Качественная зависимость реакций деструкции от темпа нагрева

Результирующий баланс этих прямых и обратных реакций, и, соответственно, величины выходов различных продуктов в значительной степени определяются временем нахождения молекул в зоне реакций [431]. Это приводит к зависимости результата термодеструкции от времени выдержки при максимальной температуре **и от темпа нагрева** [374, 391, 399, 402, 409, 411, 431], причём это характерно как для изотермических, так и неизотермических условий [409]. **При этом отмечается, что влияние темпа нагрева слабее, чем влияние конечной температуры [405].**

При больших темпах нагрева время нахождения молекул в зоне реакций уменьшается, поэтому пик максимальной скорости термодеструкции смещается в сторону более высоких температур [409, 431].

При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи, что должно вызывать рост выхода смолы; но при этом выход смолы снижается вследствие реакций коксования [399, 402, 431, 436], поскольку при медленном нагреве увеличивается время нахождения молекул в зоне реакций, обратных деструкции. Это соответствует упомянутому выше общему правилу роста вероятности реакций синтеза при понижении температуры.

Согласно экспериментальным данным, полученным при пиролизе сланца месторождения Green River в открытой системе [436], **при близких к атмосферному давлениях и низких темпах нагрева количество получаемой синтетической нефти действительно уменьшается. При этом**

количество керогена, превращающегося в кокс и остаточный углерод, в 4 раза превосходит его количество, преобразованное в газовую фазу [436].

Это подтверждают и данные работы [431]: повышение температуры в изотермическом случае вызывает рост отношения выходов нефти и кокса; при низких темпах нагрева отношение выходов нефти и кокса меньше, чем при высоких темпах нагрева [431] (смотри ниже **рис. 5.6.25**).

При увеличении темпа нагрева деструкция ускоряется, но темп роста деструктивных превращений отстаёт от темпа роста температуры, поэтому реакции сдвигаются в область более высоких температур, что также приводит к снижению выхода смолы – за счёт повышения выхода газообразных продуктов [399, 402, 411]. Однако в [391] приводятся данные, подтверждающие рост выхода газов с ростом темпа нагрева, но показывающие, что выход смолы, как промежуточного продукта, с ростом темпа нагрева может и возрастать (смотри **таблицу 5.6.6**).

«Синтетическая нефть», получаемая при *низких темпах нагрева*, имеет более низкие плотность и содержание азота (смотри **таблицу 5.6.5**), и более низкие, *чем при высоком темпе нагрева*, температуры кипения составляющих фракций [431]. А отношение содержания алкенов/алканов снижается как с уменьшением темпа нагрева, так и с увеличением давления [436].

Темп нагрева, °С/час	Давление, атм	Количество получаемой нефти, в % от полученной по методу Фишера	Плотность нефти, г/см^3	Содержание азота, % вес.
720	1,0	100	0,906	2,7
110	1,5	97	0,888	2,8
11	1,5	86	0,872	2,3
1	1,5	77	0,862	1,6
108	27,0	78	0,842	2,6
9	27,0	73	0,823	2,2
1	27,0	72	0,826	1,5

Таблица 5.6.5. Результаты термодеструкции горючего сланца месторождения Green River при различных условиях [436]

Темп нагрева, °С/мин	Смола				Газ					
	Выход, %	Удельный вес	Содержание фенолов	Выход, %	CO2 + H2S	CnHm	C2H4	CO	H2	CnH2n+2
5	65,8	0,955	39,9	11,6	40,9	12,7	2,7	6,9	0,7	36,1
50	71,1	0,968	51,0	12,1	41,4	16,0	3,5	7,9	0,6	30,6

Таблица 5.6.6. Влияние темпа нагрева на выход и состав смолы при термодеструкции кукерсита с конечной тепературой 525°С [391]

При увеличении темпа нагрева *смола* становится более тяжёлой, в ней возрастает содеражание фенолов; в *газе* увеличивается содержание олефиновых УВ, падает содержание метановых УВ и водорода [391].

При низких темпах нагрева содержащиеся в нефти *гетероатомные соединения* большей частью переходят в кокс [431], а основными выделяющимися газами являются водород и метан [436].

Тщательный анализ термодеструкции образцов сланца различных месторождений Китая, выполненной в открытой системе в атмосфере аргона [433], позволил установить **зависимость кинетических параметров такого типа деструкции от темпа нагрева**, что видно из данных **таблицы 5.6.7**.

Темп нагрева, ^{0}С/мин	Энегия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, сек$^{-1}$
2	121	3,6 E + 26
5	104	1,3 E + 23
10	95	1,5 E + 21
20	90	2,9 E + 20

Таблица 5.6.7. Кинетические парамеры термодеструкции деминерализованного керогена сланца месторждения Creen River при разных темпах нагрева в интервале температур 250—380°С [481]

Месторождение	Темп нагрева, °С/мин	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, сек$^{-1}$
Dalianhe	10	137,65	1,70 E + 09
	20	140,95	3,86 E + 09
	30	136,91	2,23 E + 09
	40	142,44	92 E + 09
Fushun	10	141,12	1,84 E + 09
	20	152,65	1,63 E + 10
	30	152,79	1,93 E + 10
	40	156,21	3,73 E + 10
Huadian	10	130,12	3,18 E + 08
	20	135,61	1,02 E + 09
	30	146,05	7,14 E + 09
	40	145,70	7,56E + 09
Laoheishan	10	118,18	7,04 E + 07
	20	119,55	1,27E + 08
	30	122,54	2,06E + 08
	40	122,52	3,07E + 08

Таблица 5.6.8. Влияние темпа нагрева на кинетические параметры неизотермической термодеструкции образцов китайских сланцев в открытой системе в атмосфере аргона [433]

Отметим, что для деструкции *деминерализованного керогена* сланца месторождения Creen River (с продувкой аргоном) в работе [481] получены отличающиеся результаты – с уменьшением темпа нагрева энергия активации растёт (смотри **таблицу 5.6.8**); но подобный результат получен при рассмотрении достаточно узкого температурного интервала.

Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что необходимы специальные эксперименты по изучению термодеструкции содержащегося в породах БС органического вещества для условий БС и режимов нагрева, характерных для ТГВ.

Зависимость кинетических параметров от темпа нагрева имеет приниципиальное значение для моделирования термодеструкции ОВ *in situ*. Темп нагрева ОВ *in situ* на несколько порядков меньше, чем при наземной переработке сланца. Выполнить эксперимент при таких малых темпах нагрева практически невозможно, общее исследование становится неприемлемо длительным. К счастью, из **таблицы 5.6.8** видно, что энергии активации меняются не слишком сильно, в основном, меняются только предэкспоненциальные множители, что подтверждается и результатами, приведенными в работе [431].

В то же время многочисленными экспериментами показано, что **между энергией активации и логарифмом предэкспоненциального множителя существует линейная связь** (смотри, например, [419]). Пример её показан на **рис. 5.6.17** [433]. **Наличие такой связи позволяет экстраполировать полученные при значительном темпе нагрева кинетические параметры на область малых темпов, характерных для условий *in situ*.**

Отметим, что процесс деструкции *in situ* происходит намного медленнее, чем при переработке на поверхности, что замедляет получение жидкой нефти и увеличивает общее время разработки. Но медленный процесс имеет и свои преимущества: качество «синтетической нефти» существенно улучшается, поскольку наиболее тяжёлые компоненты ОВ остаются в породе, – как результат реакций коксования и крекинга. Таким образом, по сравнению с переработкой на поверхности, появляется возможность получить более лёгкую нефть с меньшим содержанием загрязнений [406]. Реальный баланс между этими плюсами и минусами может быть установлен только экспериментально.

5.6.3.8. Качественная картина влияния давления

При повышении давления скорость термического крекинга возрастает, что приводит к снижению плотности получаемого продукта [431]. Однако рост давления за счёт увеличения времени нахождения реагирующих веществ в жидкой фазе способствует и протеканию конкурирующих реакций конденсации и полимеризации [411, 431]. Это соответствует упомянутому выше общему правилу: вероятность реакций синтеза растёт с ростом давления [456].

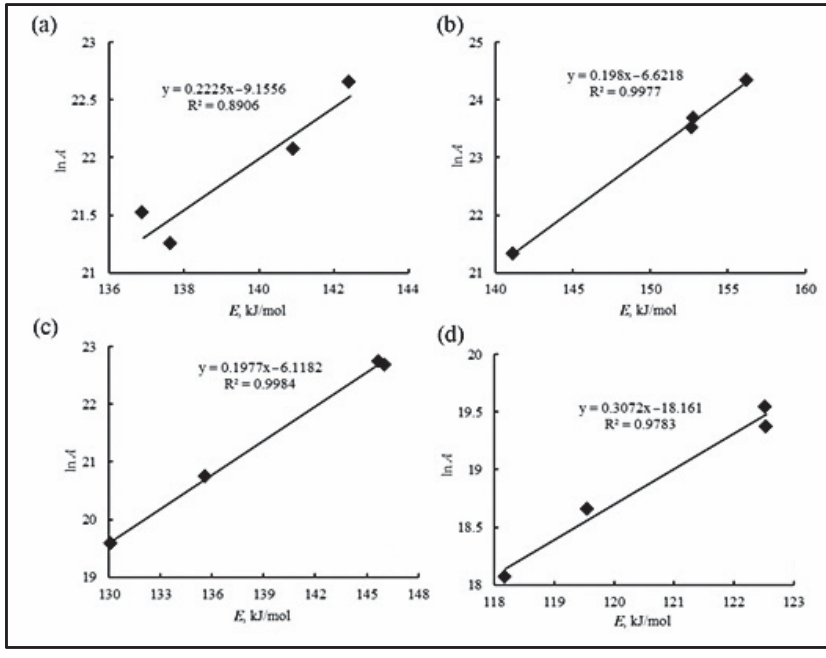


Рис. 5.6.17. Связь логарифма предэкспоненциального множителя и энергии активации для неизотермической термодеструкции образцов китайских сланцев в открытой системе в атмосфере аргона [433];
a – Dalianhe,**b –** Fushun,**c –** Huadian,**d–**Laoheishan

Этот фактор является преобладающим. В процессе исследования сланцев месторождения Green River получено, что при атмосферном давлении большая часть потери массы сланца связана именно с реакциями полимеризации и конденсации, то есть – с образованием кокса и остаточного углерода**; этот фактор становится ещё более значимым с ростом давления [412].** Роль вторичного крекинга с ростом давления также увеличивается, но он менее значим. Следует отметить, что для этого вида сланцев обычно вторичный крекинг жидкой нефти преобладает по сравнению с крекингом газовой фазы, но бывают условия, когда он становится существенен и в газовой фазе [412].

Влияние же давления на вторичные реакции крекинга нефти неоднозначно [411]. При высоких температурах рост давления увеличивает вероятность реакций, которые приводят к деструкции отдельно взятой молекулы, но образование лёгких газов частично затрудняется возрастанием числа реакций рекомбинации и алкилирования [411]. При температурах ниже 350°С реакции рекомбинации превалируют и с ростом давления выход газа снижается.

В целом согласно многочисленным данным, выход нефти выше при высоких темпах нагрева и низком давлении. **В обратном случае – при низких темпах нагрева и высоком давлении (*что ближе соответствует ситуации при ТГВ в БС*) – образец проводит больше времени в прогреваемой зоне и продукты более интенсивно участвуют в реакциях коксования и крекинга. За счёт крекинга образуется больше лёгких газов, тогда как при высоких температурах образуется больше углеродистого остатка. Выход нефти в этой ситуации снижается.**

При изотермических условиях и одинаковой температуре выход нефти больше при атмосферном, чем при повышенном давлении.

В любом случае, за счёт увеличения выхода углеродистого остатка и газов **с ростом давления снижается как количество преобразованного керогена, так и выход нефти; а количество получаемого углеродистого остатка возрастает – по крайней мере, для сланцев месторождения Green River [407, 412, 431, 436].** Это видно и из **таблицы 5.6.5**. **При этом одновременное снижение темпа нагрева и увеличение давления приводят к более заметному снижению выхода нефти.**

Сообщается, что падение выхода жидких продуктов с ростом давления – имеет даже экспоненциальный характер, причём выход жидких продуктов падает на 50% при повышении давления от 0 до 38 МПа [407].

Экспериментально показано, что для сланцев месторождения Green River с увеличением давления качество получаемой нефти улучшается: она содержит всё больше фракций с низкими температурами кипения [436].

Несколько работ посвящено изучению влияния давления на кинетические коэффициенты реакции термолиза. Согласно данным некоторых исследователей [470] изменение энергий активации при изменении давления измеримо, но незначительно; однако по другим данным «рост давления существенно замедляет все поцессы метаморфизма, включая генерирование, преобразование и термическую деструкцию углеводородов» [470].

В работе [412] приведена достаточно сильная зависимость от давления предэкспоненциального множителя в выражении для скорости реакции вторичной термодеструкции нефти, образованной при первичной деструкции исходного керогена:

$$\mathbf{Ln\ [A\ (P)] = ln\ [A\ (P = 1атм)] + \beta \cdot P}\ e^{-\alpha P}$$

Влияние давления на термодеструкцию горючих сланцев можно проиллюстрировать и результатами работы [428], в которой три образца горючих сланцев месторождения Green River подвергались неизотермической термодеструкции до температуры 850°С с разными темпами нагрева и при давлении 0,1 и 4 МПа, с последующим определением кинетических коэффициентов по результатам ТГА.

Результат определения кинетических параметров для простейшей формулы – Аррениуса – приведён в **таблице 5.6.9**.

Номер образца	Параметр	Давление, МПа	
		0.1	4
1	A (1/сек)	8,9 E+13	2,8 E+14
	E (кДж/моль)	221	219
2	A (1/сек)	4,5 E+13	8,00 E+13
	E (кДж/моль)	216.9	210
3	A (1/сек)	9,5 E+13	1,5 E+14
	E (кДж/моль)	220	217

Таблица 5.6.9. Кинетические коэффициенты в уравнении Аррениуса для термодеструкции образцов горючих сланцев месторождения Green River, определённые по данным ТГА [428]

Аналогичные результаты получены и в работе [470, стр. 89] – причём для двух вариантов описания термолиза: а) обычным уравнением Аррениуса (первого порядка), и б) моделью с энергиями активации, распределёнными по Гауссовскому закону.

Отметим, что состав нефти, получаемой в результате термодеструкции, зависит от величины давления (смотри ниже **рис. 5.6.26), причём как для изотермического, так и неизотермического характера термолиза [431].**

Значительный объём экспериментальных исследований по термодеструкции **обычных нефтей** и по влиянию давления на генерацию нефти из керогена выполнен для разных давлений при моделировании процессов нефтеобразования [490, 500].

Хотя разброс полученных результатов достаточно велик, практически все исследователи отмечают, что с ростом давления (во всяком случае, при 50 МПа) замедляются процесс генерации нефти из керогена и скорость «созревания» (maturation) керогена. Кроме того, значительно снижается выход газов при деструкции нефти и замедляется деструкция различных фракций нефти [490, 500].

В экспериментах, проведённых автором работы [490], выход лёгких газов (**C_1 – C_4**) заметно снижался при росте давления с 18 МПа до 50 или 90 МПа. В случае термодеструкции при наличии воды образование жидких продуктов также снижалось при росте давления (при температуре 350°C). Влияние давления становится менее значимым по мере роста температуры, но при различной концентрации ОВ в породе этот эффект различен.

При деструкции сланца этот процесс заметно замедлялся с ростом давления; при этом возрастало количество образовавшегося кокса [490].

Следует отметить, что при больших давлениях возможно и протекание реакций, которые при малых давлениях не наблюдаются. Например, в работе

[441] исследовался процесс термолиза образцов лигнита на месторождении Fushun и сланца Kimmeridge, – как в отсутствии, так и в присутствии воды, при давлениях 10 и 50 МПа. Нагрев образцов проводили в три стадии: нагрев в течение двух часов от комнатной температуры до 250°С; нагрев с темпом 20°С/час до 310°С с последующей выдержкой в течение двух часов; нагрев с тем же темпом до 350°С и последующая выдержка в течение 24 часов. Наблюдалось значительное уменьшение как общего выхода газов термолиза, так и выхода неуглеводородных газов. Но при этом отмечался рост выхода УВ газов. Причину такого явления авторы работы [441] видят в протекании реакции

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O ,$$

которая возможна при высоком давлении.

Учитывая изложенные факты, полученные при изучении объектов, сходных с породами БС, а также то, что в БС пластовое давление составляет 30—60 МПа, тщательное исследование влияния этого фактора на термодеструкцию ОВ в БС представляется совершенно необходимым.

5.6.3.9. Влияние на термодеструкцию минеральных компонентов породы

Влияние на термодеструкцию минеральных компонентов породы крайне важно для применения ТГВ в БС, поскольку минеральный состав пород БС сильно меняется по вертикали и латерали – смотри, например, **рис. 2.5.4** и **2.5.5** в **п. 2.5, рис. 3.8.1.** в **п. 3.8.3.2.**

Согласно ранним данным [391] наличие известняка, мрамора и полукокса не оказывает влияния на процесс термодеструкции кукерсита. Влияние на этот процесс оказывают известь, сланцевая зола и глина.

Аналогичное высказывание содержится и в работе [472]: «кинетические параметры и кривые образования нефти, определяемые экспериментально при термодеструкции горючего сланца или извлечённого из него керогена – идентичны».

Однако результаты большинства экспериментальных исследований вынуждают несколько по иному оценить влияние минеральной части породы на процесс термодеструкции керогена [470].

Экспериментально было отмечено снижение процесса образования жидких продуктов термодеструкции горючего сланца за счёт наличия **иллита (синоним термина «гидрослюда»)**, но резкое увеличение в присутствии кальцита (смотри [490, стр. 35]). В присутствии воды наличие пирита и аналогичных ему железосодержащих минералов существенно усиливало генерацию газов, в том числе, метана и двуокиси углерода (смотри [490, стр35]).

Каталитическое влияние минерального скелета

В работе [402] отмечено, что количество и состав получаемых при термодеструкции продуктов существенно различаются для разных сланцев. **Содержащиеся в матрице элементы могут служить катализаторами процесса или, наоборот, замедлять его [470, 490].** Сходное утверждение содержится и в работе [442]:если летучие продукты деструкции не удалаяются быстро от места генерации, то за счёт **каталитических реакций с минеральным скелетом породы** они преобразуются в углеродистый остаток.

В то же время горючие сланцы действительно характеризуются повышенным содержанием ряда микроэлементов, как,например, следует из данных **таблицы 5.6.10. Многие из этих элементов являются активными катализаторами различных химических реакций УВ соединений.**

Породы и ОВ баженовской свиты точно так же, как и обычные глинистые породы, характеризуются аномально высоким содержанием многих элементов: молибдена, цинка, кобальта, никеля, меди, сурьмы, марганца, бора, фосфора, ванадия, урана, тория, мышьяка, стронция, бария, урана и сульфидного железа [88, 92, 93, 129, 133, 164, 478].

Элемент	Месторождение		
	Прибалтийское	Волжское	Болтышевское
Ванадий	30	110	110
Германий	1,2	1,9	1,0
Иттрий	8	5,8	30
Лантан	50	46	—
Медь	6	10	8
Молибден	12,5	60	2
Никель	6	45	10
Титан	900	3400	500
Хром	23	40	10
Цирконий	30	55	50

Таблица 5.6.10. Содержание металлов в минеральной части горючих сланцев (г/т) [842]

Ванадий, медь, никель, молибден, уран **наиболее тесно связаны с органическим веществом**; титан, галлий, цирконий, молибден, барий **– с глинистыми компонентами**; скандий, хром, кобальт – **с кремнистыми компонентами**; бор, марганец, кобальт, медь, стронций, иттрий, молибден, барий, иттербий, свинец – **с карбонатным веществом**.

Для иллюстрации в **таблице 5.6.11** приведено содержание некоторых элементов в породах баженовской свиты [129].

Возможность каталитического вляния элементов скелета проверялось в работе [442] экспериментально, на образцах сланца турецких месторождений, подвергнутых термодеструкции в присутствии воды: как без катализатора, так и при его наличии. Результат термодеструкции существенно различен, что

видно из данных **таблицы 5.6.12**, хотя следует подчеркнуть, что концентрация катализатора намного превосходила природную.

Согласно данным работы [405] влияние карбонатов и силикатов на термодеструкцию керогена различно: она может ускоряться при действии некоторых ионов, содержащихся в карбонатах, и замедляться в силикатах. Отмечено, что для некоторых типов сланцев в силикатах деструкция керогена замедляется сильнее, чем она ускоряется в карбонатах.

Каталитические свойства **смектита** (синоним термина **«монтмориллонит»**) отмечены в работе [467] при термодеструкции горючих сланцев различных месторождений Китая. Наличие смектита не изменяло состав летучих продуктов пиролиза керогена, но влияло на величину их выхода.

Химический элемент	Содержание, % вес.	
	Среднее по баженовской свите	Кларк в глинистых породах
Молибден	0,0064	0,00026
Ванадий	0,028	0,010
Цинк	0,061	0,0095
Никель	0,028	0,0068
Медь	0,0072	0,0043
Барий	0,12	0,040
Кобальт	0,0018	0,014
Галлий	0,00052	0,014
Бор	0,0064	0,01
Титан	0,23	0,40
Цирконий	0,014	0,019
Торий	0,00054	0,0012
Марганец	0,013	0,050
Хром	0,0091	0,0090

Таблица 5.6.11. Содержание некоторых элементов в породах баженовской свиты [129]

Образец для гидропиролиза: месторождение, катализатор	Максимальная степень преобразования, %	Выход смолы, %	Выход углеродистого остатка, %	Выход газов $C_1 – C_4$
Goynuk	94	72	6	9
Goynuk + 1% Mo	100	82	< 2	4
Seyitomer	95	77	5	2.5
Seyitomer + 1% Mo	98	80	2	1.9

Таблица 5.6.12. Сравнение результатов термодеструкции при наличии воды без катализатора и в присутствии катализатора молибдена [442]

Влияние минерального скелета отмечено и в работе [405]. Вывод основан на исследовании сланцев месторождения Tarfaya (Южное Марокко), подвергавшихся неизотермической деструкции. Образцы породы содержали

кероген типа II, со следующим атомарным составом: C – 17,60, H – 1,78, N – 0,70, S – 0,37.

Деструкции подвергали как образцы породы, **так и извлечённый из них деминерализованный кероген.** Последний получали в результате обработки выбранных образцов сланца по традиционной методике [85, 105]: экстрагирования битумоидов органическими растворителями и удаления минеральных компонент неорганическими кислотами.

Исследования проводили при четырёх скоростях нагрева: 2, 10, 20, 50°C/мин. Интервал исследованных температур – от 27 до 1000°C. **Наличие минеральных компонент породы существенно изменяло результат термодеструкции: по сравнению с термолизом деминерализованного керогена снижалась скорость потери массы при термолизе.** Это видно из **таблицы 5.6.13; заметно сдвигалась температура пика максимума ТГА** (смотри **рис. 5.6.18** и **5.6.19**).

Энергии активации, полученные для деминерализованного керогена, оказались гораздо ниже, чем для исходного образца данного типа горючего сланца и режима. Если при определении энергии активации для обеих реакций использовать одну и ту же теоретическую модель, то (в зависимости от используемой теоретической модели) различие энергий активации может достигать нескольких раз. Если же использовать для обеих реакций разные модели (но более корректно описывающие каждую из реакций), **то различие энергий активации составляет 20%.**

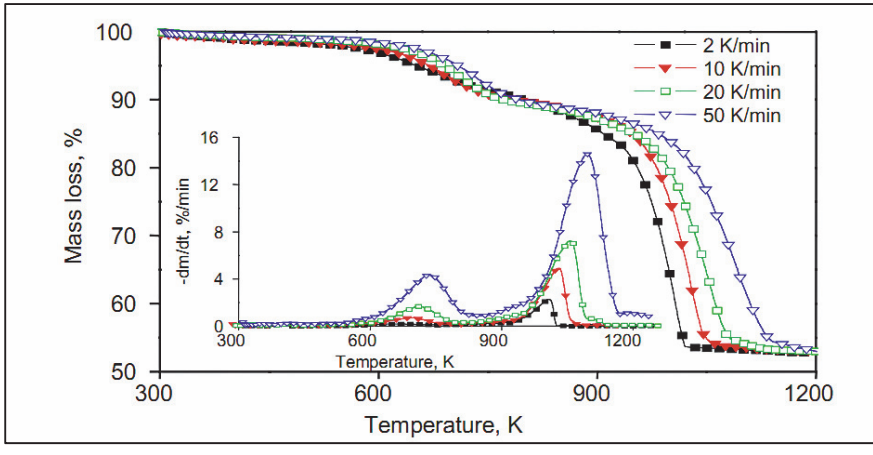


Рис. 5.6.18. Результаты термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов *образца горючего сланца* при неизотермической термодеструкции с разными скоростями нагрева [405]

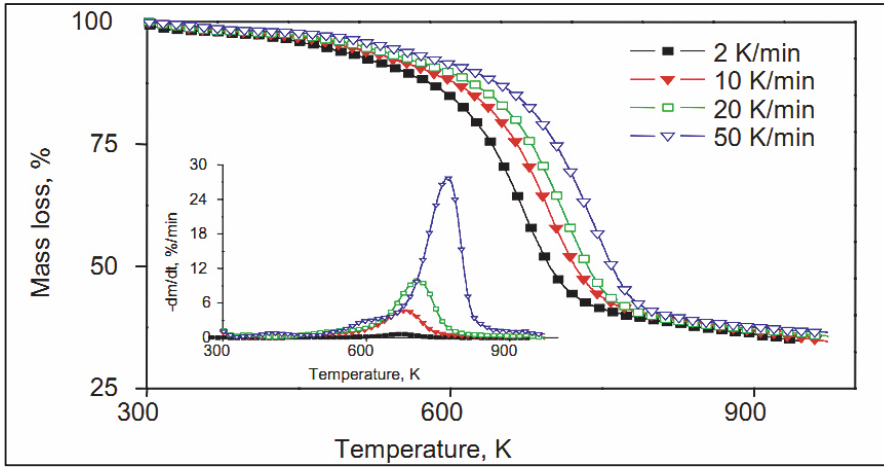


Рис. 5.6.19. Результаты термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов *образца керогена* при неизотермической термодеструкции с разными скоростями нагрева [405]

Образец	Темп нагрева при неизотермическом пиролизе, °С/мин	Скорость потери массы при пиролизе, % вес./мин
Горючий сланец	2	0.18
	10	0.68
	20	1.62
	50	4.27
Кероген без минеральных компонент	2	0.92
	10	4.65
	20	9.94
	50	27.77

Таблица 5.6.13. Результаты термодеструкции образцов горючего сланца и керогена (составлено по данным работы [405])

Это согласуется с результатами работы [449], в которой деминерализованный кероген, полученный из образца горючего сланца, нагревали, смешав предварительно с разными осадочными минералами. По результатам определяли кинетические параметры возникающей реакции термодеструкции. **Энергии активации, получаемые для деструкции смесей керогена с минеральными компонентами, оказались выше, чем у отдельно исследованного деминерализованного керогена, для этого же сланца и режима нагрева.**

Влияние катализаторов, содержащихся в минеральном скелете, отмечено и при пиролизе углей [551].

Сорбционное влияние минерального скелета

С другой стороны, помимо каталитического влияния различных элементов минерального скелета, для процесса термодеструкции ОВ существенна и **сорбция органических соединений на поверхности минеральных компонент**. **Степень термического разложения сорбированных органических соединений значительно выше, чем несорбированных,** что хорошо известно из иных областей техники [453, стр. 125]. Например, лигнин, сорбированный на активированном угле в количестве 30—170 мг/г, в случае нагревания в токе азота при 900°С в течение15 минут разрушается на 80—95%, а при нагревании в чистом виде – лишь на 35—45% [453, стр. 125]. Сорбированные на поверхности органические соединения могут вступать в реакции диспропорционирования водорода, гидрирования, изомеризации, что также ведёт к увеличению выхода продуктов деструкции [306, 309,483].

Особенно заметно это должно проявляться в БС, ввиду наличия в породе обладающих значительными сорбционными свойствами [306, 309] глинистых минералов (смотри **п. 2.4.2**)**.** Так, в цикле работ [450—452] изучали пиролиз экстракта керогена и исходной глинистой породы баженовской свиты – для выработки критериев оценки нефтегазоносности пород по геохимическим данным. Полученные результаты (смотри **таблицу 5.6.14**) показывают, что **минеральный скелет может существенно снижать энергию активации и ускорять процесс деструкции керогена.**

Следует подчеркнуть, что полученный результат наблюдался при использовании ускоренных, геохимических, методик *пиролитического* анализа, весьма далёких от режимов протекания реакций при ТГВ.

Образец	Температурные диапазоны					
	до 180°С		180—320°С		свыше 400°С	
	E_a *	Δ H **	E_a	Δ H	E_a	Δ H
Кероген	10,0—27,0	5,7—18,4	21,0—50,6	6,9—37,5	45,7—111,0	65,0—125,7
Порода с керогеном	6,5—7,8	2,9—8,3	6,6—18,0	до 3,1	38,4—62,4	15,0—29,9

* – энергия активации, ккал\моль;
** – теплота реакции, кал\г

Таблица 5.6.14. Значения энергий активации и теплот процесса термодеструкции концентрата керогена и глинистой породы баженовской свиты, содержащей ОВ [450]

Влияние отдельных минеральных компонентов

Существенное влияние кварца и монтмориллонита на процесс термолиза керогена II типа (куонамская формация, Якутия) наблюдалось в работе [483] при различных режимах термолиза, но **в среде бензола**. В присутствии минералов образование жидких продуктов при температуре

270°С увеличивалось незначительно. С повышением температуры до 320°С конверсия керогена в жидкие продукты увеличивалась в три раза, а при 370°С – более чем в 6 раз (!). При этом влияния кальцита не обнаружено не было, что было объяснено использованием бензола в качестве среды термолиза [483].

Существенно влияло наличие указанных минералов на состав получаемых жидких продуктов. Так, при гидротермолизе керогена в замкнутом автоклаве количество смол и асфальтенов заметно возрастало в присутствии кальцита и монтмориллонита – прирост соответственно более чем на 40 и 60%. УВ наиболее интенсивно образовывались при термолизе керогена или смеси кероген + кварц [483]. По сравнению с исходным керогеном, при термолизе смеси кероген + кварц при повышении температуры содержание низкомолекулярных УВ возрастало, а в смеси кероген + кальцит рост температуры приводил к уменьшению содержания ароматических соединений [483].

Следует отметить, что в присутствии кварца при термолизе керогена образовывались наиболее лёгкие асфальтены [483].

Молекулярная масса выделенных из продуктов термолиза асфальтенов составляла от 450 до 930 а.е.м. в различных экспериментах, но наименьшей молекулярной массой (равной 450 а.е.м.) обладали асфальтены, образованные при термолизе в присутствии кварца. Точно такой же результат получен и для смол, образованных при термолизе в присутствии кварца.

При термолизе керогена в присутствии монтмориллонита в жидких продуктах термолиза повышается содержание насыщенных УВ (н-алканов) [483], возможно, благодаря способности глинистых минералов активно участвовать в процессах гидрирования [483].

Отмечено и различие в энергии активации образования различных УВ смесей керогена и различных минеральных компонентов – смотри **таблицу 5.6.15**, составленную по данным работы [483].

Соединения	Объект термолиза			
	Кероген	Кероген + кальцит	Кероген + монтмориллонит	Кероген + кварц
Насыщенные	49,7	59,5	17,7	44,8
Моно-ароматические УВ	66,7	44,0	48,1	73,1
Би-ароматические УВ	43,8	46,6	33,2	49,2
Поли-ароматические УВ	28,2	41,8	63,0	39,4
Смолы	22,7	81,0	96,2	21,5
Асфальтены	16,8	27,4	13,6	51,4
Карбены и карбоиды	88,5	55,7	77,2	34,9

Таблица 5.6.15. Эффективные энергии активации (Е, ккал/моль) образования соединений УВ при термолизе керогена в неизотермическом режиме, в открытой системе, в среде бензола [483]

В работе [650] анализировали влияние различных минеральных компонент скелета сланца Huadian (Китай) на термолиз извлечённого из него керогена; термолиз проводили в отсутствие воды. Наличие гипса и монтмориллонита приводило к увеличению выхода продуктов термолиза, а образованное количество углеродистого остатка было минимально. При исследовании смесей керогена с монтмориллонитом или каолинитом получено, что при термолизе в составе продуктов возрастает доля низкомолекулярных продуктов (**C_7—C_{12}**). Выход ароматических компонентов в продуктах деструкции заметно снизился: моноароматических – в 4,7 раза; полиароматических – почти в 12,8 раза; гетероциклических – в 15,4 раза [650].

В смеси керогена с монтмориллонитом, как правило, возрастают отношения изоалканы/n-алканы (количество нормальных алканов возросло в 1,7 раза, а изоалканов – в 7,8 раза) и алканы/олефины (возросло более, чем в 4 раза), а также содержание молекул насыщенных УВ с боковыми цепями.

Оказалось, что наличие кальцита тормозит образование нефти.

Обнаружена также тенденция к адсорбции УВ на монтмориллоните.

Возможные механохимические воздействия

В приницпе, возможно и воздействие на процессы, происходящие на поверхности «порода – ОВ», а, соответственно, и на термические преобразования ОВ, **механических напряжений в породе, как всестороннего сжатия, так и сдвига.** Подобные явления, называемые механохимическими [459], в работе [93] даже рассматривались в качестве одной из причин приуроченности областей генерации нефти в БС к зонам тектонических напряжений. Однако, представляется, что в этом направлении в нефтегазовой науке проведены лишь единичные эксперименты.

Например, подобный эффект изучен при наземном пиролизе горючих сланцев [462]. Изучали образцы горючего сланца месторождения Хуут Булаг (Монголия), содержавшие 0,9% вес. битумоидов и 11,1% вес. – керогена; в минеральном скелете преобладали силикаты. Механохимическую активацию проводили в различных средах: воздухе, воде, различных органичесикх жидкостях. Предварительная механоактивация сланца **увеличивала выход жидких продуктов пиролиза** (суммы масел, смол и асфальтенов); величина увеличения зависела от среды, в которой проводили механоактивацию, и составляла от 56% до 120%.

Отметим также одно очевидное обстоятельство: на состав газов пиролиза значительное влияние оказывают минеральные компоненты скелета: на количество в газах CO_2 и H_2S (при высоких температурах) – содержание карбоната и пирита, на количество H_2 – наличие и состав глин [391].

Подчеркнём также, что роль содержащейся в скелете серы в достаточно заметных количествах (в виде пирита, смотри **п. 2.4.2**) – отрицательна: она снижает выход как нефти, так и газа [411].

Таким образом, влияние минерального скелета породы на термодеструкцию керогена БС почти наверняка существует, поскольку в баженовской свите присутствуют все упомянутые компоненты: силициты, карбонаты, глины (смотри **п. 2.4.2**)**. Но результирующие направленность и степень этого влияния должны быть исследованы экспериментально – причём для тех давлений, максимальных температур и темпов нагрева, которые характерны для ТГВ в баженовской свите.**

Можно ожидать, что, ввиду наличия в скелете БС нескольких минеральных компонент (смотри **п. 2.4.2.3**)**, содержащих различные по действию катализаторы и обладающих разной степенью сорбции, суммарное влияние скелета на термолиз керогена в БС будет не столь велико. В литературе приведены данные, подтверждающие обоснованность таких ожиданий** [470, стр. 101]**, по крайней мере – в диапазоне средних температур деструкции, характерных для ТГВ.**

Для ТГВ, в силу значительных вариаций состава минерального скелета пород БС (смотри **пп. 2.4, 2.5** и **2.6**)**, вопрос о влиянии скелета на протекание реакций пиролиза крайне важен. Если будет обоснована малая значимость этого фактора, то это весьма существенно упростит математическое моделирование термолиза *in situ* при ТГВ.**

И наоборот – если роль каталитического влияния скелета значительна, то при моделировании разработки будет необходимо учитывать пространственное распределение различных минеральных компонентов породы.

5.6.3.10. Влияние неоднородности породы и состава ОВ на результат термодеструкции

Из приведённого выше материала видно, что на результат термолиза оказывают самые разные характеристики исходного материала. Можно ожидать, что могут быть существенны и вариации ряда из них: состава минерального скелета, количества ОВ, состава ОВ.

Весьма интересное исследование этого обстоятельства проведено в работе [431], в которой изучали три образца из месторождения Green River, отобранные в интервале 140—168 м. Каждый разделили на три секции по высоте. Были составлены три набора секций; в каждом наборе содержалось по одной секции от каждого образца керна. Затем разные секции одного набора подвергали (по отдельности) изотермической деструкции при одной и той же температуре, но для разных наборов температура была различна. Использовались температуры 350, 425, 500°C. Термодеструкцию каждой секции керна осуществляли с выдержкой в течение 24 часов, с продувкой азотом.

Результаты оказались различны как для одного образца (но разных температур),что естественно, – **но и для разных образцов, нагревавшихся до одной и той же температуры,** как это видно из **рисунков 5.6.20** и **5.6.21.**

Несколько различался и фракционный состав нефтей, полученных после термодеструкции одной секции каждого образца при 500°C (смотри **рис. 5.6.22**).

На результате термолиза должны до некоторой степени сказываться и вариации состава самого ОВ. Например, этот вопрос изучался в работе [466] при термолизе образцов сланца из двух месторождений Турции – Göynük (кероген типа I) и Beypazari (кероген типа II).

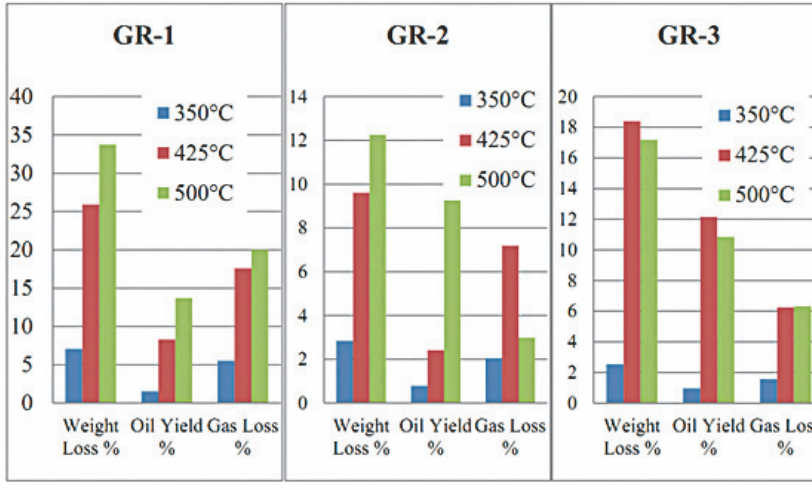


Рис. 5.6.20. Результаты термодеструкции трёх образцов (GR-1, GR-2, GR-3) из одного интервала глубиной 140—168 м месторождения Green River [431];
по оси ординат – весовые проценты, на оси абсцисс – потеря веса образцом (weight loss), выход нефти (oil yield), потеря за счёт газов (gas loss)

Согласно полученным данным **результат преобразования керогена зависит от его состава**. Так, при термолизе керогена типа II по сравнению с керогеном типа I:

– в жидких продуктах содержалось больше алифатических УВ;
– отношение н-парафинов к 1-олефинам было выше;
– потери на кокс – меньше;
– доля разветвлённых УВ, диенов, ароматических УВ, асфальтенов и пре-асфальтенов была выше.

При термолизе керогена типа I, по сравнению с термолизом керогена типа II, образовывались в основном линейные алифатические УВ – особенно в интервале от C_1 до C_{15}.

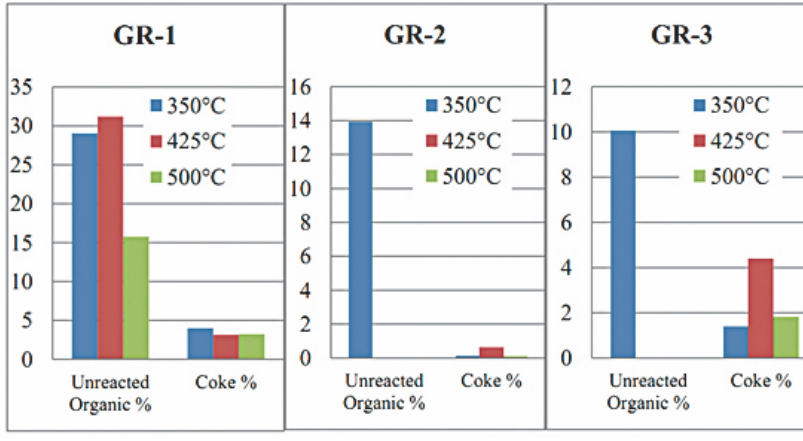


Рис. 5.6.21. Весовые доли непрореагировавшей органики и кокса по завершении термодеструкции трёх образцов (GR-1, GR-2, GR-3) из одного интервала глубиной 140—168 м месторождения Green River [431];
по оси ординат – весовые проценты, на оси абсцисс – количество непрореагировавшей органики (unreacted organic) и кокса (coke)

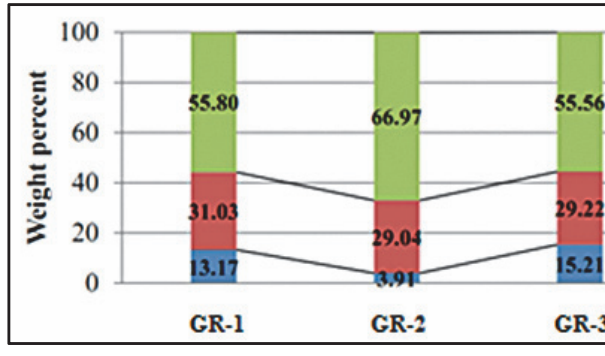


Рис. 5.6.22. Весовые доли разных фракций нефтей, полученных после термодеструкции одной секции каждого из трёх образцов сланца при 500°C [431];
зелёный цвет –мазут **($C_{21} – C_{45}$),** *красный* – газойль **($C_{13} – C_{20}$),** *синий* – нафта **(C_{12+})**

Негативное влияние тонкослоистости строения сланца на выход синтетической нефти при гидротермолизе отмечено в работе [424]. Исследовались образцы сланца Kreyenhagen бассейна San Joaquin (Калифорния, США). Порода содержит **смектит (монтмориллонит)** в качестве основного глинистого минерала (31% вес.), а также 9,4% вес. керогена II типа. **Выход нефти при гидротермолизе этой породы – меньше, чем выход нефти из сланцев, содержащих значительно меньшие количества смектита (монтмориллонита), и на 88% ниже, чем в случае**

термодеструкции чистого керогена в отсутствие минеральных компонент. Это уменьшение вызвано наличием переслаивания прослоев ОВ и монтмориллонита [424] (характерного и для БС [648]). Между прослоев смектита большая часть керогена при нагреве прежде всего преобразуется в термобитум – за счёт образования поперечных связей между молекулами (crosslinking), а не сразу в жидкую нефть за счёт термической деструкции. Получающийся термобитум пропитывает слои смектита, и образующийся в результате глинисто-битумный комплекс снижает возможность протекания термодеструкции и извлечения получаемых продуктов, *за счёт снижения проницаемости*[424].

Кратко рассмотренный выше вопрос о влиянии неоднородности пород на результат термодеструкции крайне важен для моделирования этого процесса при ТГВ – ввиду сильной и латеральной, и вертикальной неоднородности минеральных и органических компонент свиты (смотри **пп. 2.2.2; 2.3.4; 2.5; 2.6.5; 5.4**).

Цитированные результаты получены не для пород БС, не для режимов нагрева, имеющих место при ТГВ; поэтому напрямую они не могут быть использованы. Но они указывают на **необходимость исследования этого фактора – с целью установить пространственный масштаб подобной неоднородности, значимый для ТГВ, насколько детально комплексная неоднородность пород должна учитываться при численном моделировании ТГВ, и возможно, районировать область распространения БС по одинаковости модели химических реакций, в том числе – термодеструкции ОВ.**

Если будет показана значимость этого фактора, то необходимо разработать методику «укрупнения масштаба» (upscaling), то есть нахождения эффективных уравнений и констант реакций в крупномасштабных расчётных блоках на основе экспериментальных данных, полученных на образцах пород малого размера [781].

5.6.3.11. Некоторые отличия сухой термодеструкции в изотермическом и не изотермическом режимах

Основные закономерности неизотермического и изотермического режимов термодеструкции во многом сходны, поскольку неизотермический режим является составной частью режима изотермического – в процессе достижения максимальной заданной температуры. Различие в результатах определяется прежде всего выдержкой образца в изотермическом режиме при некоторой выбранной температуре в течение заранее определённого времени.

Кроме того, при длительном неизотермическом нагреве возможно (**что нежелательно!**) достижение температур 500—800°C, когда определяющими становятся реакции крекинга [414], а также разложения минеральных компонент [365].

В неизотермическом режиме зависимость потери веса исходного керогена от температуры имеет такой же вид – кривая с достаточно резким максимумом – что и в изотермическом случае (как это следует, например, из данных **таблицы 5.6.15**). **Однако при этом появляется зависимость кинетики деструкции от темпа нагрева** [469].

Темп нагрева, °C/мин	Начальный вес образца, мг	T, °C	Потеря веса, %	T, °C	Потеря веса, %	T, °C	Потеря веса, %
0,5	22,64	255,6	1,32	421,6	8,02	392,7	6,48
1	28,64	269,6	1,16	437,6	7,48	398,3	5,79
2	26,90	280,0	1,33	456,4	8,43	414,1	6,52
5	25,97	348,9	2,17	474,0	9,41	432,2	7,17
10	38,45	349,7	1,74	490,0	9,67	445,6	7,26
20	29,49	371,6	1,58	504,0	10,68	460,1	7,92
50	22,37	377,3	1,43	530,6	11,13	477,0	7,89

Таблица 5.6.15. Характерные точки на кривой зависимости потери веса горючего сланца месторождения Green River от температуры [469]

В изотермическом режиме (смотри **рис. 5.6.23**) с повышением максимальной температуры растёт потеря веса образца, выход нефти, а количество непрореагировавшей органики уменьшается. Рост давления, увеличивая время нахождения молекул в зоне реакций, увеличивает также и вероятность реакций полимеризации и конденсации, что увеличивает количество получаемого кокса.

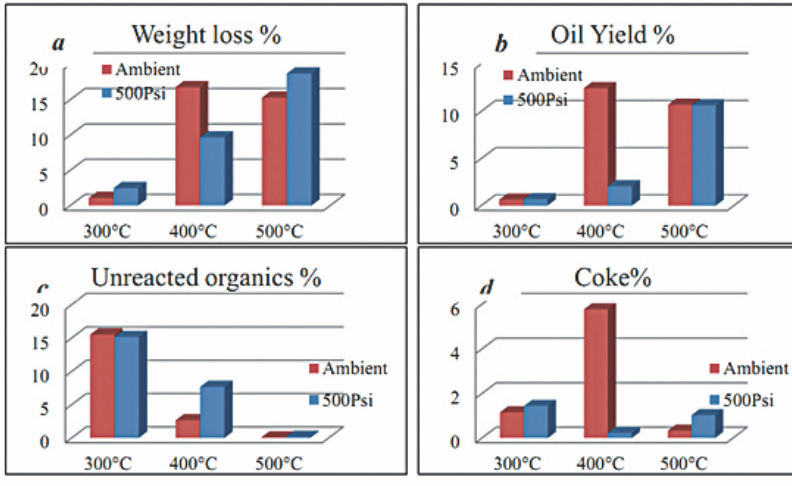


Рис. 5.6.23. Результаты термодеструкции для изотермического режима[431];
потеря массы (weight loss), выход нефти (oil yield), непрореагировавшая органика (unreacted organics), выход кокса (coke);
красный цвет – атмосферное давление, *синий* – давление 500 psi = 3,45 МПа

При неизотермической деструкции рост темпа нагрева вызывает уменьшение времени нахождения молекул в зоне реакций, смещая максимум выхода продуктов в сторону бо́льших температур. В результате выход нефти несколько уменьшается, возрастает доля непрореагировавшей органики, а количество кокса уменьшается за счёт его превращения в газообразные продукты, что и видно на **рис. 5.6.24**.

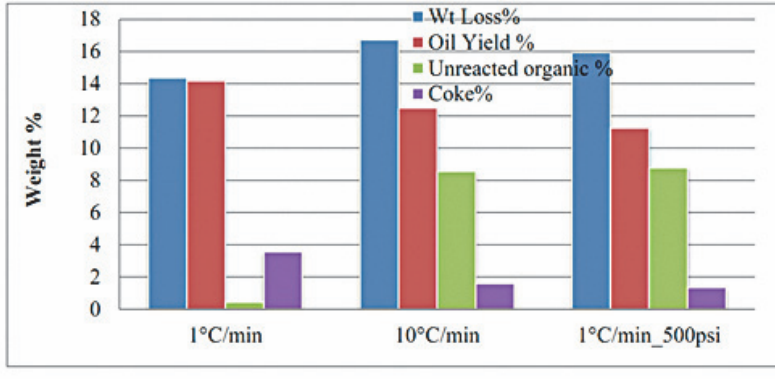


Рис. 5.6.24. Влияние темпа нагрева и давления на результат термолиза при неизотермическом нагреве [431];
обозначения – смотри рис. 5.6.23

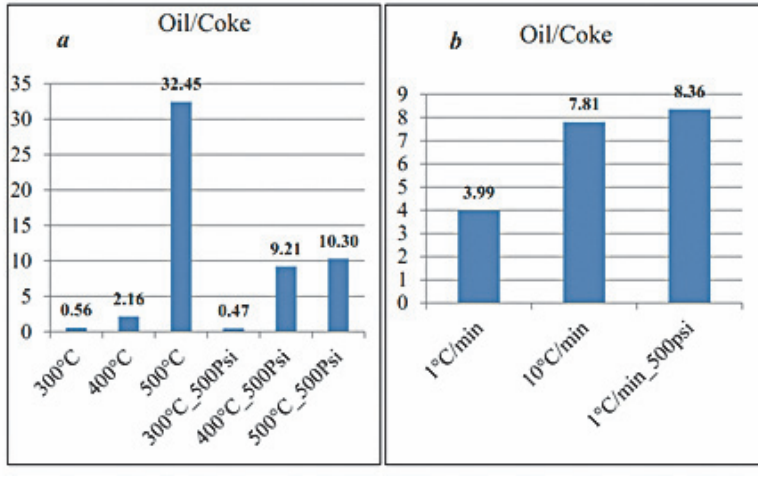


Рис 5.6.25. Отношение выхода нефти (oil) и кокса (coke) при термолизе [431];
a – изотермическом,**b -** неизотермическом; внизу указаны условия термолиза;
давление 500 psi = 3,45 МПа

Повышение давления при низком темпе нагрева приводит к увеличению количества непрореагировавшей органики и газовой фазы, а количество кокса уменьшается (смотри рис. **5.6.24**).

Отношение количества нефти и кокса (смотри **рис. 5.6.25**), которое не зависит от начального количества органики в образце, растёт – как с ростом температуры в изотермическом случае, так и с ростом темпа нагрева в неизотермическом.

Рост температуры в изотермическом случае приводит к увеличению доли лёгких углеводородов, тогда как рост темпа нагрева приводит к увеличению доли более тяжёлых УВ (смотри **рис. 5.6.26**).

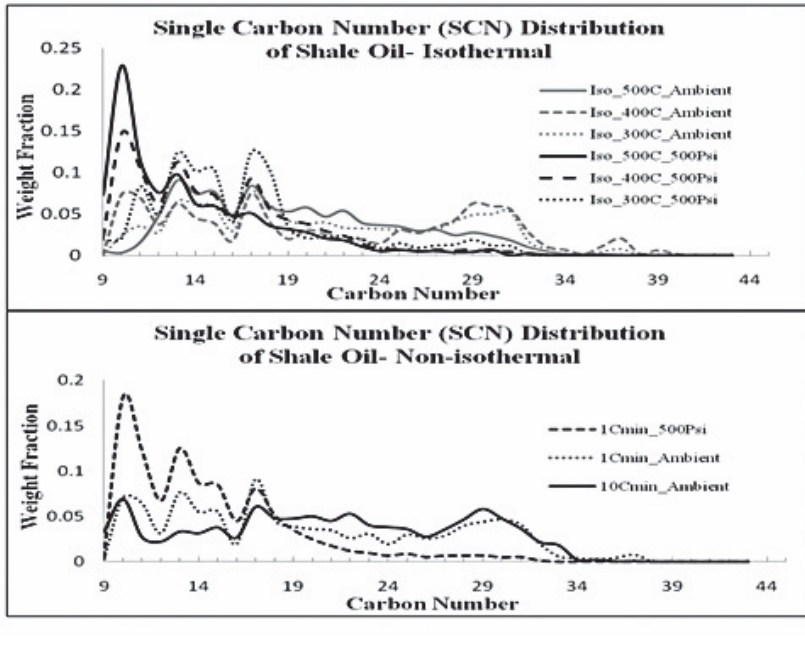


Рис. 5.6.26. Весовые доли компонент с разным числом атомов углерода в нефти, полученной в результате термолиза[431];
в изотермическом случае (вверху) и *неизотермическом случае* (внизу); шифр кривых – различные условия термолиза, в том числе при атмосферном давлении (ambient) и 500 psi (3,45 МПа)

Комбинированный эффект от изменения различных факторов приводит и к изменению фракционного состава получаемой нефти (смотри **рис. 5.6.27**).

Одновременное повышение температуры и давления в изотермическом случае приводит к получению большего количества фракции *нафта*, тогда как снижение темпа нагрева и повышение давления – увеличивает количество *газойля*.

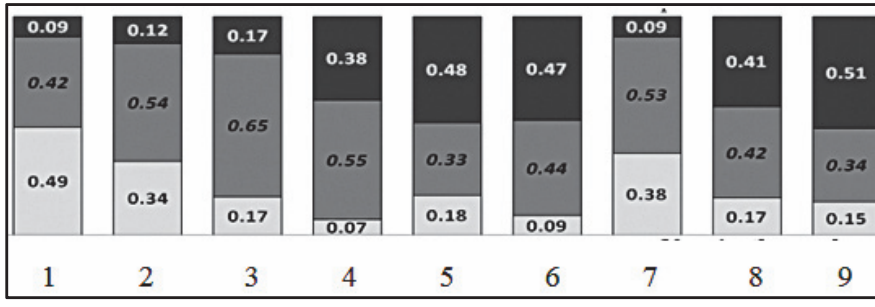


Рис. 5.6.27. Изменение фракционного состава нефти в зависимости от условий термолиза [431]; варианты условий приведены в таблице 5.6.17;
чёрный цвет – мазут **($C_{21} – C_{45}$),** *серый* – газойль **($C_{13} – C_{20}$),** *светло-серый* – нафта **(C_{12+})**

Параметр \ Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Режим	**изотермический**						**неизотермический**		
Температура, °С	500	400	300	500	400	300			
Темп нагрева, °С/мин							1	1	10
Давление, МПа	3.45	3,45	3,45	атм.	атм	атм.	3.45	атм.	атм

Таблица 5.6.17. Варианты условий термолиза на рис. 5.6.27 [431]

Приведённые данные свидетельствуют о том, что результаты, полученные при изотермических экспериментах, лишь с большой осторожностью могут использоваться для анализа неизотермических процессов, происходящих при ТГВ – слишком разнятся результаты термолиза при этих двух режимах. Об этом свидетельствует и результат моделирования при изотермическом и неизотермическом режимах термолиза, полученный в работе [431] (смотри ниже рис. **5.6.47—5.6.49**, **п. 5.6.3.14**).

Поэтому моделирование ТГВ должно основываться лишь на экспериментах, соответствующих характеру нагрева, температурам и давлениям, имеющим место при ТГВ.

5.6.3.12. Некоторые особенности термодеструкции ОВ в открытой системе при продувке водяным паром или при наличии воды

Для снижения температуры и улучшения условий вытеснения продуктов к добывающей скважине иногда при ТГВ в нагнетательную скважину закачивают воду: либо одновременно с воздухом, либо попеременно [68]. При таком варианте ТГВ в пласте может протекать термодеструкция с удалением

получаемых продуктов водяным паром (смотри **п. 5.6.3.1**), который иногда называют «гидротермолизом».

Поток водяного пара, в сочетании с высокой температурой, порождает наличие в зоне реакции водородных радикалов; в результате увеличивается вероятность расщепления связей путём передачи водородного радикала и образования продуктов с меньшим молекулярным весом [442].

Кроме того, как отмечалось выше, при термодеструкции ОВ идут не только реакции разделения молекул, но и вторичные реакции синтеза – полимеризации, конденсации. Они возникают в связи с наличием в первичных продуктах термолиза активных свободных радикалов и функциональных групп – что, например, установлено при изучении термодеструкции углей [460]. За счёт присутствия в зоне реакций водяного пара появляется вероятность реакции этих свободных радикалов с водородом, что подавляет нежелательные вторичные реакции [460].

В результате при нагреве ОВ (углей, горючих сланцев, керогена) при продувке водяным паром по сравнению с продувкой другими газами [460] увеличивается выход продуктов, а также улучшается качество получаемой синтетической нефти [460, 461].

Продувка водяным паром способствует также десорбции молекул с низким молекуляным весом с поверхности породы, тем самым снижая вероятность их участия в реакциях крекинга и коксования [442]. Кроме того, вода также является ингибитором коксования гетероатомных соединений [461].

Все эти утверждения, установленные при гидротермолизе углей, также применимы и к преобразованию керогена [442]. Большинство этих общих закономерностей было подтверждено экспериментально.

Согласно работе [391], замена газа продувки CO_2 на водяной пар увеличивает выход смолы примерно на 20%.

Такое же увеличение выхода продуктов реакции – в 20% – получено и при пиролизе деминерализованного керогена сланцев месторождения Krasava (Сербия) [429] с продувкой водяным паром, одновременно выход полукокса снизился на 10%.

Жидкие продукты, полученные при таком пиролизе, были обогащены ароматическими и алифатическими УВ. Среди последних преобладали парафины с длинными цепями – до 33 атомов углерода включительно.

Детальные исследования [429] показали, что в синтетической нефти содержатся значительные концентрации длинных алифатических цепей, (-CH_3) алифатических групп, (-CH_2-) метиленовых и алициклических групп.

Преобладающее количество ядер водорода находились в алифатических группах, не связанных с ароматическими кольцами. Было установлено наличие связанных с ароматическими кольцами протонов алкильных цепей и фенольных ароматических соединений.

Химический групповой анализ синтетической нефти показал, что большая её часть состоит из нейтрального масла (78,4%) и гетероатомных соединений (3,1%)

Состав нейтрального масла исследовался на хроматографической колонке, с разделением на шесть фракций [429].

Первая фракция – растворимые в пентане соединения; она на 81% состоит из алканов и алкенов (81%), содержание циклических и разветвлённых соединений составляет 19%.

Вторая фракция состоит из парафиновых, олефиновых и нафтеновых углеводородов, не растворимых в пентане.

Третья фракция содержит ароматические углеводороды.

Четвёртая – алкилзамещённые бензолы.

Пятая и шестая фракции, полученные растворением в сильных полярных растворителях, вероятно, содержали битумные компоненты [429].

В работе [442] показано, что применение водяного пара приводит к повышению эффективности термической переработки сланцев, по сравнению с применением азота. При этом по сравнению с продувкой азотом улучшается качество продуктов: увеличивается содержание ароматики в нефти, уменьшается содержание CO и CO_2 в газовой фазе.

В работе [431] при иследовании образцов сланца месторождения Green River при 300°C в случае сухой термодеструкции потеря веса образца составила всего 0,9% при полном отсутствии кокса, а в случае продувки паром – 4,7%, выход кокса при этом составил 1,05%.

После термодеструкции при наличии водяного пара (названной «гидротермальным воздействием» [454, 455]) карбонатной породы из отложений среднего карбона Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения содержание ОВ в образцах уменьшилось более чем в 4 раза – с 6,9 до 1,6% [454, 455]. В продуктах деструкции по сравнению с исходным ОВ возросло и содержание углеводородов – с 37,2 до 41,8% (в том числе, н-алканов состава C_{10}–C_{30}), и концентрация бензольных смол – с 27,9 до 32,6%. При этом снизилось содержание спирто-бензольных смол, асфальтенов, общей серы.

В асфальтенах пермских битумов в результате такого воздействия снизилось содержание водорода – с 6,63—8,70 до 5,04—6,68%, и увеличилось содержание углерода с 74,01—77,85 до 76,40—85,86% [454, 455]. Уменьшилось содержание азота, общей серы, тяжёлых металлов.

Деструкции при наличии водяного пара были также подвергнуты образцы **пород с остаточной нефтью** из продуктивных пластов пашийских и живетских отложений верхнего и среднего девона [454, 455]. В результате получено снижение количества остаточной нефти, содержащейся в образцах: в песчаниках – с 1,9 до 0,5%, в аргиллитах – с 1,1 до 0,4%. При этом в получаемом продукте значительно увеличилась доля легкокипящих углеводородов (состава $\mathbf{C_{10}}$–$\mathbf{C_{18}}$) – по сравнению с их долей в исходном ОВ.

В продуктах термодеструкции с наличием водяного пара, в исследованных в работах [454, 455] образцах уменьшилось количество общей серы, ванадилпорфириновых комплексов и микроэлементов.

Согласно работе [440] при термодеструкции с наличием водяного пара или при наличии жидкой воды преобразование керогена также идёт через образование термобитума, как и в отсутствие воды. При её наличии в закрытом объёме выход жидких продуктов имеет немонотонный характер. Это, например, следует из данных эксперимента, проведенного в работе [492], результаты которого показаны в **таблице 5.6.18** и на **рис. 5.6.28** (рисунок и таблица заимствованы из работы [159, 160]).

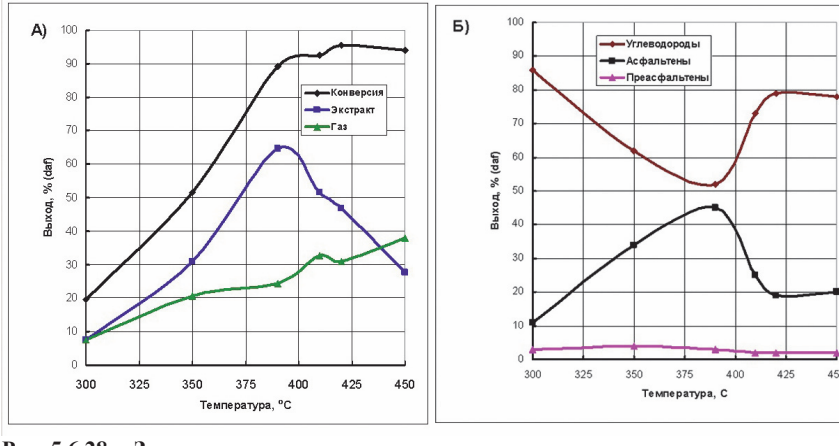


Рис. 5.6.28. Зависимость выхода основных продуктов деструкции сланца от температуры в автоклаве в атмосфере водяного пара [492]

Температура деструкции, °С		300	350	390	410	420	450
Давление, МПа		88	181	228	260	278	313
Конверсия		19,6 *	51,6	89,0	93,4	95,6	94,0
Экстракт		7,6	31,0	64,6	51,6	46,7	27,7
Газы		7,6	20,6	24,4	32,6	31,0	38,0
В том числе:	**H_2**	4,2	3,2	6,6	9,7	10,6	7,7
	CH_4	3,5	4,2	5,7	9,9	12,5	18,0
	C_2–C_4	–	–	8,7	9,3	12,7	21,6
	CO	2,9	0,5	0,6	0,8	0,8	0,3
	$CO_2 + H_2S$	89,4	92,1	78,4	70,3	63,4	52,4

*** -** все расчёты на сухую беззольную массу сланца (daf)

Таблица 5.6.18. Результаты процесса термодеструкции горючего сланца в атмосфере водяного пара в автоклаве [492]

При гидропиролизе угля или сланцев выход газов практически линейно растёт с ростом температуры; **выход же жидких продуктов также имеет максимум [460], как и в приведенных выше материалах по деструкции в отсутствие воды, хотя при продувке водяным паром этот максимум более размыт.**

Например, в **таблице 5.6.19** приведены данные выхода жидких и газообразных продуктов гидротермолиза кашпирских горючих сланцев в зависимости от температуры [461].

Температура, °С	Выход жидких продуктов, % на сухой сланец	Выход газа, % на сухой сланец	Доля конвертированного сланца, %
450	12,4	14,3	25,0
460	12,4	16,2	28,0
470	18,2	18,4	31,7
480	14,2	24,3	38,3
490	12,1	31,8	42,4
500	9,3	34,0	43,0

Таблица 5.6.19. Выход продуктов гидротермолиза кашпирского горючего сланца в зависимости от температуры [461]

Рост давления водорода при одной и той же температуре гидропиролиза углей приводит к росту выхода и газообразных, и жидких продуктов; при этом с ростом давления положение максимума выхода жидких продуктов сдвигается в сторону меньших температур.

Увеличение содержания ароматических УВ и асфальтенов, по сравнению с исходным ОВ, отмечено и при термолизе керогена доманиковых отложений [464]. Правда, термолиз проводили не в открытой системе, а в закрытом автоклаве, при наличии воды, в атмосфере инертного газа, при температуре 200°С и давлении 5 МПа в течение 6 часов.

Количество асфальтенов увеличилось с 17% до 26%, а содержание ароматики – с 17 до 20,5%, что характерно для термодеструкции при наличии воды или водяного пара.

Значительный объём исследований по термодеструкции ОВ различных сланцев при наличии воды проведён и в работе [484], так же, как и в [464] – в автоклаве, заполненном исследуемыми образцами пород и водой. Загруженные породой и водой автоклавы помещались в печь и выдерживались при температуре 300°С в течение 24 часов.

Для исследования были выбраны кукерсит и диктионемовый сланец ордовика Прибалтики, горючий сланец Ухтинского доманика, бурый уголь верхней перми Предуральского прогиба, углеродистый сланец из оксфордского горизонта Русской плиты, а также верхнеюрские горючие

сланцы Сысольского сланценосного района. Исследованные породы содержали кероген I, II, III и II-S типов.

Выход битумоида в результате гидротермолиза возрастал в ряду типов керогена: III → III/II → I→ II →II-S.

Были зафиксированы существенные изменения в составе фрагментов керогена до и после проведения гидротермолиза. Н-алканы и н-алкены-1 являлись основными компонентами продуктов гидротермолиза керогенов, причём после термообработки содержание данных соединений несколько возрастало относительно ароматических структур [484]. Установлено, что в процессе гидротермолиза разрушается существенная часть сернистых структур керогена. После гидротермолиза во всех исследованных в работе [484] образцах керогенов чётко фиксировались ароматизация структуры органического вещества, снижение доли алифатических структур. Структура ароматических ядер претерпевала существенные изменения, а структура алифатических цепей оставалась более или менее стабильной.

В процессе гидротермолиза изменялся и атомарный состав исследуемых образцов, как это видно из **рис. 5.6.29**.

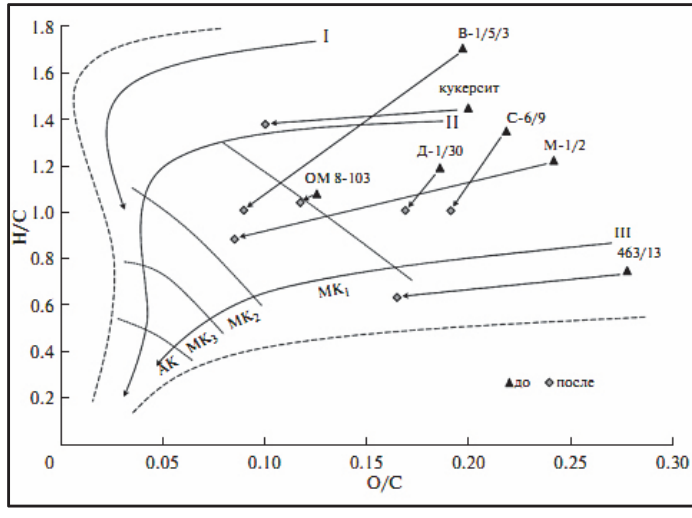


Рис. 5.6.29. Сдвиг точек, соответствующих на диаграмме Ван Кревелена разным образцам после их гидротермолиза [484]

Отметим, что **наличие жидкой воды** в процессе термодеструкции (hydropyrolysis), как следует из многих иных экспериментов по термодеструкции ОВ керогена, горючих сланцев и углей [490], способствует росту выхода газов и продуктов деструкции, а также – генерации нефти. При этом получаемая нефть обычно не содержит олефинов [490].

В результате термодеструкции при наличии воды были зафиксированы бо̀льшие количества УВ газов, жидких продуктов (C_{14+}, ароматических и гетероатомных соединений) [490].

Тем не менее, необходимо отметить, что в ряде экспериментов получены несколько отличающиеся результаты сравнения термодеструкции при наличии и отсутствии воды. Так, при термодеструкции асфальтенов при наличии и отсутствии воды были получены одинаковые количества и распределения n-алканов, ациклических изопреноидных алканов, стеранов и тритерпанов [490].

Таким образом, присутствие воды при термолизе, а также продувка зоны термодеструкции водяным паром позволяют увеличить количество получаемых жидких продуктов и улучшить их качество. Насколько этот эффект будет существенен при ТГВ в БС, можно определить только в результате специальных экспериментальных исследований.

5.6.3.13. Некоторые особенности сухой термодеструкции в закрытой системе

В *закрытой системе* продукты термодеструкции длительное время остаются в зоне реакции. Этому способствует и рост давления – очевидное следствие образования газообразных продуктов, если не предпринимается специальных усилий для поддержания давления на фиксированном уровне. **В результате в открытой системе, по сравнению с закрытой, обеспечивается существенное уменьшение роли вторичной термодеструкции при термолизе органического вещества** [483].

Выход газообразных продуктов в *закрытой системе* растёт с ростом температуры и времени выдержки, что является следствием термодеструкции исходного ОВ [410]. Аналогичный результат получен в диссертации [489]. Получаемый рост давления может быть весьма значителен, особенно при высоких температурах. Так, в работе [431] при осуществлении термодеструкции в закрытом реакторе давление возрастало по мере эксперимента до 15,86 МПа при максимальной температуре 500°С и длительности выдержки, равной 18 часов, хотя начальное давление составляло только 3,45 МПа. При температурах 350°С и 425°С рост давления был незначительным, поскольку незначительным было и образование газов.

Аналогичный результат получен и в диссертации [489] при исследовании термолиза керогена в закрытой системе – давление увеличилось от атмосферного до 1—2,5 МПа.

Особенно значительное повышение давления фиксируется при наличии воды [431]. В частности, при наличии воды в закрытом реакторе при 500°С давление должно было достигнуть 41,37 МПа, и поэтому эксперименты при наличии воды в работе [431] проводили только при температурах 300 и 350°С.

Как отмечено выше, повышение давления и характерные для ТГВ низкие темпы нагрева приводят к росту выхода кокса и газовой фазы. **За счёт этого в закрытой системе мы должны ожидать снижения выхода жидких продуктов.**

Рост выхода твёрдого остатка наблюдали экспериментально. Так, в работе [431] изучали термодеструкцию растёртых образцов сланца *в закрытом реакторе* при изотермических условиях и максимальных температурах 350°С, 425°С, 500°С. Время выдержки при температуре 500°С составляло 0,5; 12; 18 часов; при двух других температурах – 6, 12 и 18 часов. Один из образцов исследовался при давлении 3,45 МПа при следующих условиях: 6 часов выдержки при температурах 350°С или 500°С и 18 часов – при температурах 425°С или 500°С.

Результаты эксперимента показали значительное влияние открытости или закрытости реактора на количество преобразованного керогена, которое увеличивалось с ростом давления. В экспериментах при 500°С наблюдалось и увеличение количества кокса. При этой температуре количество кокса значительно возрастало с увеличением времени деструкции: с 0,28% при длительности 6 часов до 1,28% – при длительности 18 часов [431].

То, что при термолизе в закрытом реакторе количество жидких продуктов снижается, но качество получаемой смеси УВ улучшается, подтверждено и экспериментально – например, в работе [410], в которой изучали термодеструкцию горючего сланца месторождения Timahdit (Марокко).

Образцы содержали ОВ в количестве 12—24% вес., и, при пиролизе по Фишеру имели выход 70 галлонов на тонну. 20—80 г образца загружали в лабораторный реактор, заполненный водородом, или азотом, или воздухом. Нагрев до 300—400°С осуществляли при скорости нагрева 1—4,5°С/мин, выдерживая реактор при выбранной температуре в течение 0,5—12 часов. Давление в реакторе задавалось давлением заполняющего газа и составляло 0,5—3 МПа. Получаемые газы улавливались и конденсировались в системе ловушек; УВ в подвергнутом пиролизу сланце экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета и разделяли на мальтены и асфальтены. Мальтены разделяли на парафины, ароматические соединения и полярные компоненты по известным методикам.

Согласно результатам, полученным **в закрытом реакторе** [410], характер газовой атмосферы при термодеструкции заметно влияет на выход синтетической нефти: по сравнению с чисто азотной атмосферой, в атмосфере водорода выход растёт, а в воздушной среде – снижается.

Рост температуры и времени выдержки снижает выход асфальтенов, но повышает выход парафинов (смотри **таблицу 5.6.20**); это может быть объяснено реакциями крекинга алканов с длинными цепочками [410].

Доля получаемых при термодеструкции ароматических соединений растёт с понижением температуры и длительности времени выдержки (смотри **таблицу 5.6.21**). Доля атомов азота растёт, а кислорода и серы – уменьшается

с ростом температуры. Кроме того, доля кислорода в продуктах деструкции растёт, если термодеструкция проводится в воздушной среде. Это свидетельствует о протекании реакций деоксигенизации, десульфатизации и окисления.

Время выдержки, час	1				12			
Температура, °C	250	300	350	400	250	300	350	400
Выход нефти, % вес. *)	1,4	4,1	11,8	6,4	2,1	12,5	4,1	1,3
Газы + потери, % вес.	1,1	1,3	1,5	6,0	2,2	3,0	9,0	11,9
Асфальтены, % вес.	18,5	30,0	37,3	29,9	27,5	38,0	27,8	19,2
Мальтены, % вес.	81,5	70,0	62,7	70,3	72,3	62,0	72,3	80,8
Парафины, % вес.	9,4	15,1	22,1	34,6	14,1	29,8	44,2	43,2
Ароматические, % вес.	83,9	81,0	67,8	54,2	83,8	83,8	46,9	43,9
Полярные, % вес.	3,1	2,4	2,0	2,8	1,3	0,3	1,0	1,6

*) по отношению к весу образца сланца

Таблица 5.6.20. Результаты пиролиза горючего сланца в зависимости от времени выдержки и конечной температуры [410]

Время выдержки, час	1				12			
Температура, °C	250	300	350	400	250	300	350	400
Ароматические								
C	75,4	69,4	77,3	–	67,0	76,2	80,9	79,2
H	9,4	8,6	9,0	–	8,3	8,5	7,6	7,5
N	0,9	0,9	1,3	–	0,9	1,1	1,8	1,6
O	6,3	5,4	4,9	–	5,8	5,7	5,3	5,1
S	8,9	8,2	7,9	–	7,5	5,8	5,1	5,3
Асфальтены								
C	73,3	53,8	76,6	74,1	68,4	77,1	73,6	42,5
H	8,2	5,7	7,4	6,8	7,2	7,4	6,5	5,9
N	2,4	1,9	2,8	3,7	1,9	2,1	2,7	2,9
O	7,9	6,5	4,5	6,3	6,0	4,3	3,1	3,9
S	8,0	7,7	5,9	4,9	7,4	5,2	5,4	5,2

Таблица 5.6.21. Элементный состав асфальтеновой и мальтеновой фракций, полученных в результате пиролиза горючего сланца [410]

На выход полярных соединений более всего влияет скорость нагрева: чем ниже темп нагрева, тем меньше доля полярных компонент. Такой эффект является следствием реакций полимеризации, приводящих к образованию асфальтенов и кокса [410].

В *закрытых системах* без присутствия воды, состав получаемой нефти зависит и от темпа нагрева [443], как это видно из **рис. 5.6.30.**

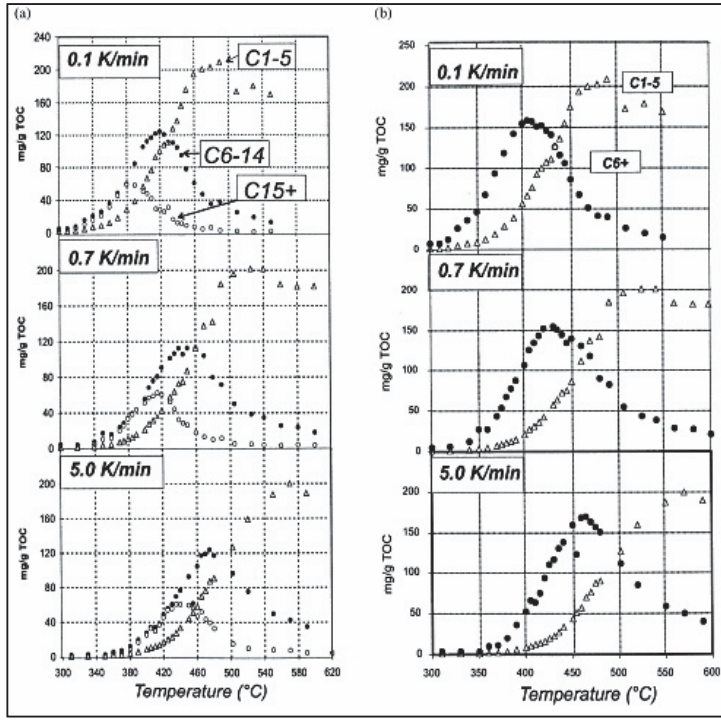


Рис. 5.6.30. Получаемое при пиролизе в закрытой системе в отсутствие воды количество разных фракций УВ (в миллиграммах на грамм TOC) при различных темпах нагрева [433];
(a) – $C_{1—5}$, $C_{6—14}$, C_{15+}; (b) – $C_{1—5}$ и C_{6+}

На состав газов при термодеструкции *в закрытой системе* существенное влияние оказывают все три фактора: температура, время термодеструкции, давление [431]. **Количество газов растёт с ростом температуры и времени, при этом меняется и состав газов – увеличивается число лёгких компонент.**

Так, при температуре термолиза в 500°C и отсутствии начального давления в продуктах образуются газообразные УВ в диапазоне от C_1 до C_{12}, а при поддержании в реакторе атмосферного давления это распределение сдвигается в сторону более конденсируемых газов, вплоть до C_{14} [431].

Примечателен результат изучения влияния серы на термолиз [465] *в закрытой системе* сланца месторождения Maoming (Китай). Исследования показали, что наличие серы *в закрытой системе* может вызывать:

– увеличение выхода УВ при термодеструкции;

– снижение примерно на 20°С температуры максимума генерации тяжёлых УВ (фракции $\mathbf{C_{15+}}$);
– снижение примерно на 40°С температуры максимума генерации ароматических компонент;
– ускорение процесса ароматизации.

Не все рассмотренные факторы являются независимыми [410]. В *открытом реакторе* наиболее коррелируемыми факторами являются конечная температура и время выдержки.

Например, в *открытом реакторе* с возрастанием времени выдержки выход асфальтенов при высоких температурах термодеструкции снижается, а при низких температурах – увеличивается.

В *закрытом реакторе* те же факторы являются существенными и коррелированными, но значительное влияние оказывает также и характер газовой среды, который коррелирует с предыдущими двумя факторами. В целом, в *закрытом реакторе* наблюдается корреляция между бо̀льшим числом факторов, чем в открытом реакторе.

Следует отметить, что в *закрытой системе* при высокой температуре и увеличении времени выдержки выход нефти снижается (смотри **таблицу 5.6.20**), что можно объяснить вторичной деструкцией образовавшейся нефти. Для выхода парафинов существенна корреляция между временем выдержки и атмосферой термолиза: при выдержке в 12 часов выход парафинов в атмосфере водорода резко возрастает [410].

В открытой и закрытой системах различается и состав твёрдого углеродистого остатка. Так, в работе [464] изучали структуру органических компонент в исходных образцах сланца и в твёрдой компоненте, оставшейся после термодеструкции. Термодеструкцию осуществляли в открытой системе при 500°С и в закрытой системе при 360°С. Твёрдая компонента, оставшаяся после деструкции сланца в открытой системе, содержала ароматические кластеры большего размера и ароматические компоненты с бо̀льшим числом протонов, чем остаток после термолиза в закрытой системе, содержавший больше ароматических компонент при широком интервале изменения размеров кластеров.

При изучении термодеструкции содержащих ОВ образцов керна БС Средне-Назымского месторождения *в закрытом автоклаве* [489] получены результаты, **качественно сходные** с цитированными выше исследованиями. С ростом температуры доля жидких продуктов термодеструкции заметно уменьшалась, а доля выделившихся газов возрастала, как это видно из **таблицы 5.6.22**, построенной по данным работы [489].

Следует подчеркнуть, что по ряду вопросов данные о различии результатов термодеструкции в открытой и закрытой системе противоречивы. Так, например, согласно одним данным, сухой термолиз в открытой и закрытой системе характеризуется одинаковым балансом масс и одинаковыми кинетическими коэффициентами [490]. По другим данным выход газов и

жидкой фракции C_{14+} в открытой системе выше, чем в закрытой системе, а по другим экспериментам – всё обстоит наоборот [490].

Температура, °С	Вес преобразованного керна (в долях от начального)	Продукты термодеструкции, % от их полного количества	
		жидкие	газообразные
300	0,01271	62,5	37,5
320	0,02668	57,2	42,8
340	0,06115	42,5	57,5
360	0,10000	31,5	68,5
380	0,09689	28,9	71,1
400	0,10390	25,0	75,0
420	0,12801	21,7	78,3
440	0,072425	31,2	68,8
460	0,108264	12,2	87,8

Таблица 5.6.22. Результаты опытов по термодеструкции кернов БС в закрытом автоклаве (составлено по данным работы [489])

5.6.3.14. Модели реакций термодеструкции горючих сланцев

Изложенные выше результаты экспериментальных работ содержат сведения о качественных характеристиках термодеструкции горючихсланцев и содержащегося в них керогена. Естественно, что одна из главных целей этих исследований состояла в создании численной модели, которая позволила бы прогнозировать результат термических преобразований – либо при геологических процессах формирования нефти, либо при искусственной переработке сланцев на поверхности или *in situ*.

При этом следует отметить одно, достаточно очевидное, обстоятельство. Кероген, как и любое природное ОВ, содержит сотни различных химических соединений [85, 105, 161, 163]. **Поэтому составить полную реальную систему химических реакций ОВ при термолизе совершенно невозможно**. В результате исследователи тем или иным образом разделяют подвергнутое тепловому воздействию ОВ и продукты его преобразования на некоторые «псевдокомпоненты» и выписывают систему реакций для них. Именно такой подход принят и в моделировании реакций окисления или горения собственно нефти при ТГВ и ВПГ традиционных месторождений [69]. Ввиду условности принимаемого разделения и система формулируемых реакций также является досточно обобщённой, условной.

Такой подход часто (и справедливо) критикуют [474], однако из-за необычайной сложности природных органических смесей он, видимо, является практически единственно возможным.

В силу этого обстоятельства выбираемая исследователем формулировка модели химических превращений керогена определяется множеством разнообразных факторов:

– поставленной задачей и требуемой точностью предсказания результатов реакций;
– составом керогена и минерального скелета;
– условиями термодеструкции, включая темп нагрева, максимальную температуру, скорость удаления продуктов реакции, состав газовой атмосферы и наличие воды при деструкции;
– предпочтениями исследователя и так далее, и тому подобное.

Подчеркнём, что формулировка системы реакций должна целиком базироваться на результатах обширного цикла экспериментов, которых для ОВ и условий залегания баженовской свиты пока явно недостаточно. Поэтому ниже даются лишь общие сведения о подходах к решению этой задачи на примере работ по термодеструкции горючих сланцев.

Схемы превращения сланца при термодеструкции

Первым шагом является формулировка общей схемы термодеструкции.

Простейшей из них являетсяодностадийная схема [409, 405, 417, 467], показанная на **рис 5.6.31**. Применяется она, в основном, в инженерных расчётах наземной переработки сланца.



Рис 5.6.31.Одностадийная схема пиролиза керогена [409,405, 417, 467]

В подавляющем большинстве работ используется двухстадийная схема, с образованием на первом этапе промежуточного продукта термобитума [391, 408, 409, 431, 404, 419,405, 413, 406, 424, 440, 481], показанная на **рис. 5.6.32**.

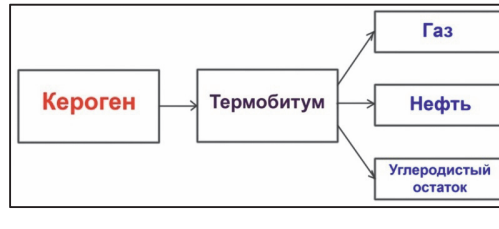


Рис.5.6.32. Простейшая двухстадийная схема пиролиза керогена [391, 404—406, 408, 409, 413, 419, 424, 440, 467, 481]

Похожая, но упрощённая, схема такого типа приведена на **рис. 5.6.34**.

В работе [482] **для описания гидротермолиза горючего сланца** реакция, изображённая на **рис. 5.6.32**, дополнена параллельной реакцией прямой деструкции керогена на нефть, УВ газ и углеродистый остаток (смотри **рис. 5.6.33**).

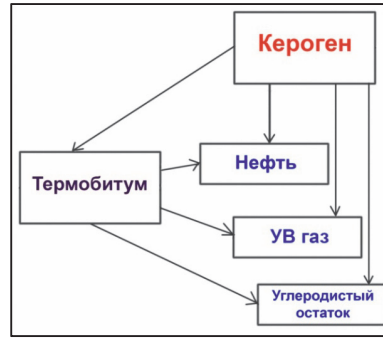


Рис. 5.6.33. Схема термодеструкции керогена с параллельным разложением керогена и термобитума [482]

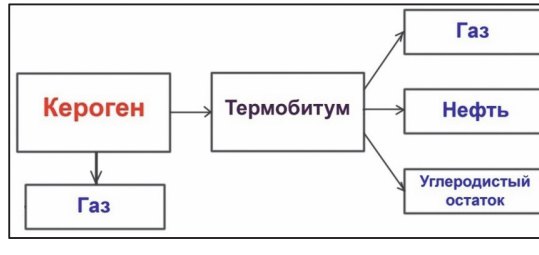


Рис.5.6.34.Вариант схемы двухстадийного пиролиза керогена [408, 419]

Несколько отличающаяся схема пиролиза кукерсита приведена в работе [419] (смотри **рис. 5.6.35**).

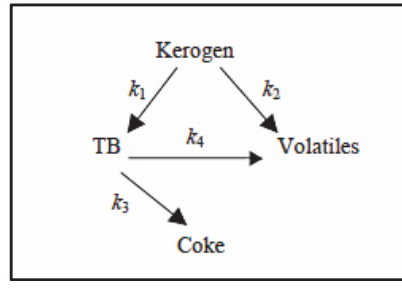


Рис. 5.6.35. Схема пиролиза керогена кукерсита, принятая в работе [419]

В этой схеме процесс состоит из параллельно идущих реакций:

1) превращения исходного кукерсита: $\mathbf{k_1}$ – в термобитум (ТБ), состоящий из асфальтенов и мальтенов, и $\mathbf{k_2}$ – летучие продукты;

2) реакции разложения ТБ на кокс ($\mathbf{k_3}$) и летучие продукты ($\mathbf{k_4}$), состоящие из газа и нефти.

Доли асфальтенов и мальтенов в ТБ, а также доли газа и нефти в летучих продуктах предполагались линейно зависящими от температуры [419].

Разработан и ряд более детальных и многостадийных, чем показанная на **рис. 5.6.35**, схема разложения сланца-кукерсита [391]. В частности, согласно модели А.Я. Аарна и Э.Т. Липпмаа (1958) [391]) его термодеструкция представляется в виде, показаном на **рис. 5.6.36**, а по модели А.К. Митюрева (1958) [391] изотермическая термодеструкция кукерсита описывается схемой, приведенной на **рис. 5.6.37**.

В более сложных, многостадийных схемах [404, 414—416, 419, 431, 432, 434, 436] включены в явном виде вторичные преобразования продуктов первого этапа деструкции ОВ: нефти, углеродистого остатка, иногда – газов. Так, на **рис. 5.6.38** показана схема термодеструкции сланца с обобщённым учётом вторичных преобразований нефти – коксования (спекания) и вторичной термодеструкции.



Рис. 5.6.36. Схема пиролиза керогена кукерсита по А.Я. Аарна и Э.Т. Липпмаа (1958) [391]

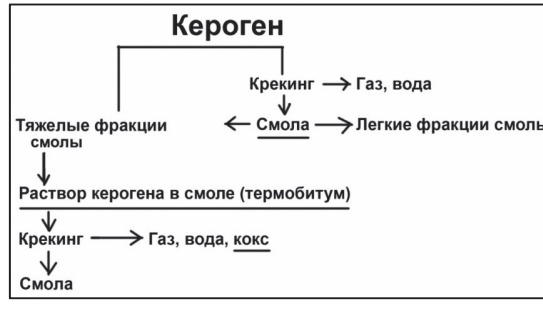


Рис. 5.6.37. Схема изотермического пиролиза керогена кукерсита по А.К. Митюреву (1958) [391]

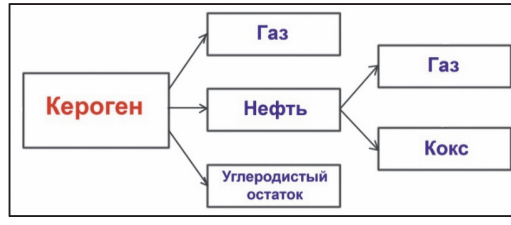


Рис.5.6.38.Пример схемы пиролиза керогена с обобщённым учётом вторичных преобразований нефти [431]

На **рис. 5.6.39** показана схема полной термодеструкции ОВ до газов и кокса, применяемая при изучении природного превращения керогена в геологических процессах [490].

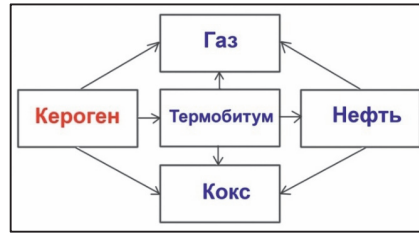


Рис. 5.6.39. Схема полной термодеструкции ОВ до газов и кокса, применяемая при изучении природного превращения керогена в геологических процессах [490]

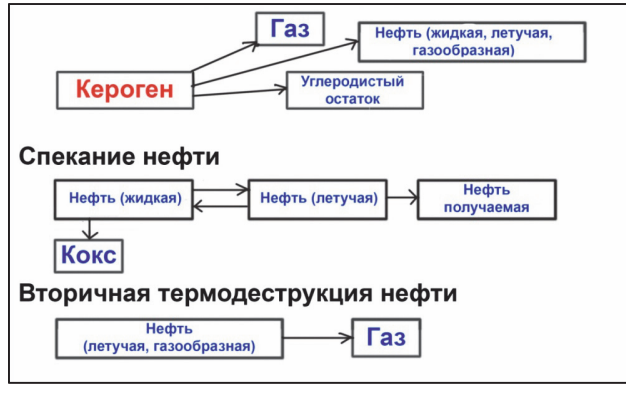


Рис. 5.6.40. Пример схемы термодеструкции керогена с учётом вторичных преобразований нефти [436]

На **рис. 5.6.40** приведена схема, в которой эти вторичные преобразования нефти учтены более детально. Роль вторичных процессов

обычно подчёркивают в схеме термолиза керогена, например, как это принято в работе [483] – смотри **рис. 5.6.41**.

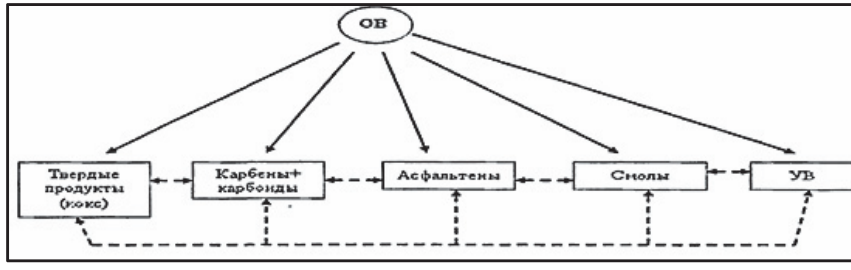


Рис. 5.6.41. Схема термодеструкции ОВ, принятая в работе [483]

При больших температурах (выше 550°С) существенны преобразования углеродистого остатка (смотри **п. 5.6.3.3**, **рисунки 5.6.12** и **5.6.13**). Если есть вероятность, что температура поднимется до таких значений (что при ТГВ возможно лишь при потере контроля за процессом), то вторичные преобразования углеродистого остатка необходимо учитывать, что, например, сделано в схеме, приведённой в работе [404] – **рис. 5.6.42**.

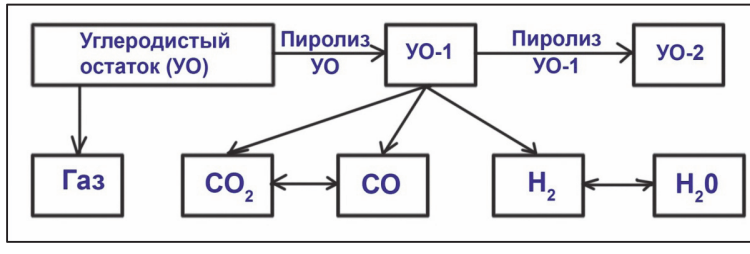


Рис. 5.6.42. Пример схемы вторичного преобразования углеродистого остаткапри термодеструкции горючего сланца [404]

Как видно, предполагается, что преобразование твёрдого углеродистого остатка, генерированного на первичной стадии деструкции ОВ, происходит через ряд промежуточных продуктов.

На **рис. 5.6.43** показана схема термодеструкции сланца с обобщённым учётом преобразования углеродистого остатка и с выделением газов и воды непосредственно из керогена при его первичном разложении (а не только из термобитума при его дальнейшем преобразовании).

Одна из многостадийных схем, наиболее близкая к схемам термодеструкции собственно нефти [69] и учитывающая вторичные преобразования продуктов, происходящие при высоких температурах, приведена в работе [431] и показана на **рис. 5.6.44**.

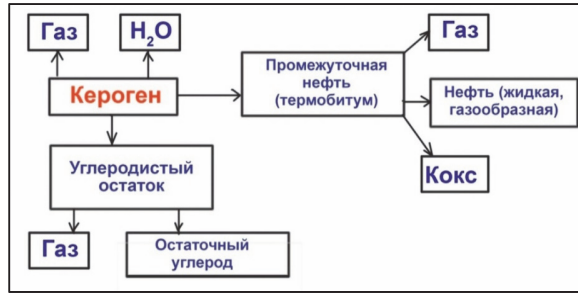


Рис. 5.6.43. Возможная схема термодеструкции сланца с учётом вторичных преобразований углеродистого остатка [431]

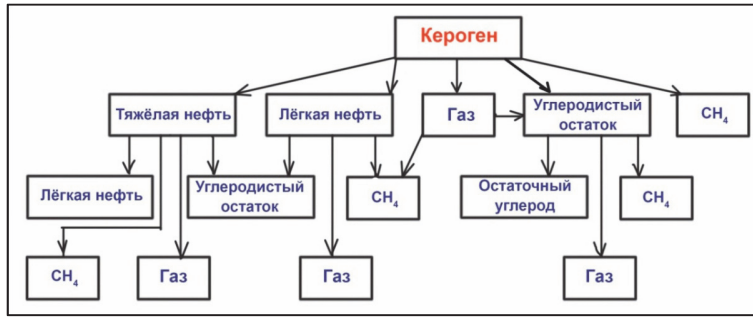


Рис. 5.6.44. Возможная схема многостадийной термодеструкции керогена [431]

В работе [481] рассмотрена практически аналогичная схема термодеструкции керогена: из списка получаемых продуктов исключён метан, зато учтено получение водорода и двуокиси углерода. Далее, как возможные варианты при относительно высоких температурах, предложено учитывать дальнейшее разложение полученной тяжёлой нефти на: лёгкую нефть, УВ газ, водород и углеродистый остаток, а также разложение лёгкой нефти на: УВ газ, водород и углеродистый остаток. Дальнейшим возможным этапом является разложение уже УВ газов – на водород и углеродистый остаток. Отмечено, что возможными реакциями при термодеструкции могут быть ароматизация алициклических компонент, дегидрогенизация, присоединение ароматических колец и коксование.

Для полноты изложения приведём схему пиролиза деминерализованного керогена *при экстремальных температурах и темпах пиролиза, применяемых исключительно для изучения его структуры (flash-pyrolysis, [430]),* показанную на **рис. 5.6.45**.

Как следует из данных **п. 5.6.3.3**, при высоких температурах начинается разложение доломита, которое можно описать схемой, показанной на **рис. 5.6.46**.

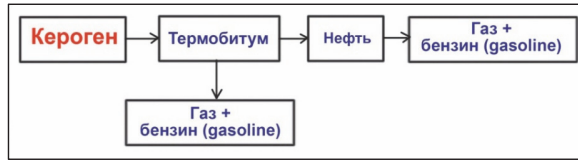


Рис. 5.6.45. Пример схемы пиролиза керогена при экстремально высоких температурах и темпах нагрева (flash-pyrolysis) [430]

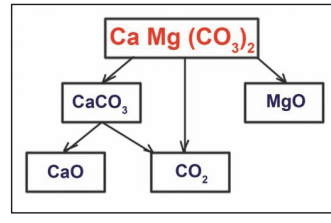


Рис.5.6.46.Схема термодеструкции доломита [465]

При более высоких температурах, если режим ТГВ неконтролируемо сменяется режимом горения (ВПГ) [68], необходимо учитывать и деструкцию других минералов, входящих в минеральный скелет [365].

В частности, необходимо рассматривать реакцию [365, 497], входящую в схему **рис. 5.6.46**.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

с теплотой реакции

$$\Delta H = 178{,}4 \text{ кДж/(моль } CaCO_3)$$

Подчеркнём, что согласно работе [497], эта реакция является сложной, она не вполне изучена, её кинетика зависит от парциального давления CO_2 в газовой фазе, но для описания её кинетики можно воспользоваться рядом эмпирических формул [497].

Изучалась и обратная реакция [497], происходящая в микропорах и на стенках больших пор [497], но только при условии, что парциальное давление CO_2 выше равновесного значения.

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

с теплотой реакции

$$\Delta H = -178{,}4 \text{ кДж/(моль } CaCO_3)$$

Варианты набора учитываемых реакций далеко не исчерпываются перечисленными примерами. Так, при более полном описании *высокотемпературных преобразований сланца*, в работе [466] учитывались следующие процессы:

– термодеструкция керогена;
– термодеструкция карбонатных минералов;
– реакция углерода с CO_2;
– реакция углерода с O_2;
– реакции вторичного преобразования нефти;
– дегидратация;
– горение CO, образованной в реакции углерода с CO_2;
– горение нефти.

Считалось, что реакция между углеродом и CO_2 возникает в неразрушенной при первичном этапе термодеструкции части минерального скелета. Процесс дегидратации предполагался линейно зависящим от температуры.

В работе [412] весь процесс деструкции сланца и возникающих продуктов (в широком интервале температур) рассматривался с учётом следующих реакций:

– дегидратация;
– термодеструкция керогена;
– термодеструкция термобитума, рассматриваемого в качестве начальной нефти;
– преобразование жидкой нефти в летучую нефть;
коксование нефти;
– вторичная термодеструкция нефти;
– двухстадийная деструкция углеродистого остатка;
– разложение доломита.

В большинстве предложенных схем, кроме ранних работ по пиролизу эстонского кукерсита, «нефть» рассматривается как единый продукт. Однако состав нефти, получаемой в результате термодеструкции керогена, в ряде задач весьма существенен – например, для дальнейшей нефтепереработки или для моделирования образования нефти при геологических процессах.

Тогда **продукт, именуемый на приведённых выше схемах как «нефть», считается составным и разделяется на ряд псевдокомпонент.**

Например, в работе [432] приводится модель **термодеструкции нефти** с получением газа и кокса. Нефть представлена как композиция четырёх фракций: метан, **C2—C5, C6—C13, C_{13+}**. (Такое выделение продуктов термолиза обычно применяется при бассейновом моделировании, но иногда **C_{13}** заменяется на **C_{15}** [701]). Термодеструкция каждой из жидких фаз описывается своим простым уравнением. Параметры уравнений находили в

результате экспериментального исследования термодеструкции выбранной нефти. Проверку модели осуществляли при деструкции нефти двух типов: а) нефти с высоким содержанием ароматических соединений и б) парафинистой нефти. Получено, что при пиролизе первой образуется больше кокса и газа, чем во второй.

В статье [471] рассмотрена сухая термодеструкция деминерализованного керогена и нефти в закрытой системе. Продукты разделяли на фракции по молекулярному весу и относительной температурной стабильности.

Окончательная формулировка модели содержит **11 классов химических соединений в нефти, фракционированных по молекулярному весу и термической стабильности.**

Три из них стабильны: метан; смесь бензола, толуола, ксилолов, нафталина; кокс. Восемь классов – нестабильны: этан; ароматичсекие соединения $\mathbf{C_3}$**—**$\mathbf{C_5}$ и $\mathbf{C_9}$**—**$\mathbf{C_{13}}$; алифатические соединения $\mathbf{C_6}$**—**$\mathbf{C_{13}}$; нестабильные ароматические соединения $\mathbf{C_{14+}}$; конденсированные ароматические соединения $\mathbf{C_{14+}}$; пре-кокс.

Учитывались 4 типа реакций [471]:

1. Реакции деполимеризации керогена и тяжёлых продуктов – асфальтенов и смол. Это – наиболее нестабильные компоненты, генерируемые за счёт разрыва связей углерод-кислород и углерод-сера. При этом образуется незначительное количество газов и чисто жидких УВ.
2. Разрыв углерод-углеродных связей в насыщенных цепях $\mathbf{C_{6+}}$. Энергии активации этих реакций выше, чем предыдущих. Продуктами являются более короткие алифатические цепочки, количество образующихся метана и этана – незначительно.
3. Реакции деметилирования ароматических структур, таких как соединения фракции $\mathbf{C_9}$ **–** $\mathbf{C_{13}}$, поликонденсированных ядер $\mathbf{C_{14+}}$**,** нерастворимого остатка. Продуктами таких реакций являются газы и кокс.
4. Разрыв углерод-углеродных связей алифатическихцепочек фракции $\mathbf{C_3}$ **–** $\mathbf{C_5}$, в результате которых генерируются метан и этан, причём в дальнейшем этан преобразуется в метан.

Полученная схема применима как для термодеструкции нефти, так и для преобразования керогена в термобитум [471].

В статье [416] описывается образование газа и нефти из керогена, в которой учитываются: вторичные преобразования нефти за счёт термодеструкции и коксования, образование газа из остаточного керогена и реакции с присоединением водорода. **Нефть описывается 11фракциями с разными температурами кипения.**

Следует упомянуть и *демонстрационную упрощённую* систему уравнений термодеструкции керогена [417], в которой учтены четыре перечисленные ниже реакции.

1. Деструкция керогена с образованием нефти и кокса.

1,0 кероген + 81,472 кДж/г–моль = 2,154 нефть + 25,96 кокс

2. Горение нефти.

1,0 нефть + 14,06 O_2 = 6,58 H_2O + 11,96 газ + 6786 кДж/г–моль

3. Горение кокса:

1,0 кокс + 1,18 O_2 = 0,55 H_2O + 1,0 газ + 523,8 кДж/г–моль

4. Горение керогена.

1,0 кероген + 60,55 O_2 = 28,34 H_2O + 51,53 газ + 29156 кДж/г–моль.

При этом были приняты следующие величины молекулярных весов: кероген – 675, кокс – 13, нефть – 156, газ – 40,8.

В диссертации [489] на основании ряда опубликованных данных термодеструкция керогена БС условно представлена как цепочка последовательных превращений, что и показано **в таблице 5.6.23**, построенной по данным цитируемой работы. В каком-то смысле она близка к схеме (**рис. 5.6.39**) [490].

Преобладающие процессы	Приблизительный интервал температур
Выделение воды и неуглеводородных газов	менее 180
Образование термобитума и начало интенсивного газообразования (CH_4, H_2)	180—320
Разложение термобитума до смолы, пик генерации H_2, возрастание генерации метана и C_2—C_4	320—440
Разложение смолы на газ и жидкие УВ (нефть), начало образования кокса	440—520
Образование кокса и разложение минералов скелета	более 520

Таблица 5.6.23. Представление термодеструкции керогена БС как цепочки последовательных превращений [489]

Как отмечено выше, многообразие схем термического преобразования ОВ, и в том числе – керогена и нефти, является следствием попыток упростить невоспроизводимый набор реальных

реакций, происходящих при нагреве сложных смесей различных органических соединений.

Окончательная формулировка схемы преобразования ОВ баженовской свиты, набора реакций и величин их параметров возможна только на основе обширных экспериментальных исследований, проводимых в тех термобарических условиях и при тех темпах нагрева, которые соответствуют условиям объекта и предполагаемым режимам теплового воздействия.

Пока такие работы только начаты; и в основном – на качественном, а не количественном уровне.

Конкретные выражения для реакций при термодеструкции

Конкретные выражения для происходящих при термодеструкции реакций определяются выбранной схемой преобразования ОВ и задачами исследования.

Обычно термодеструкция ОВ описывается реакциями, идущими параллельно [469, 474, 476], но в ряде случаев – идущими последовательно-параллельно [474, 477].

Следует отметить, что существуют и несколько отличающиеся подходы в описании термического преобразования керогена. Например, в работе [428] приведено его описание с помощью механистической модели, разработанной первоначально для пиролиза углей. Объект представляется в виде ароматических кластеров, связанных алифатическими «мостиками» (смотри **п. 5.1.4.2**). При нагреве эти мостики либо расщепляются с отделением двух боковых цепей, либо преобразуются в стабильный углеродистый остаток с отщеплением алифатического компонента. Используется теория решёток Бёте для моделирования исходной химической структуры, параметры которой совпадают с определёнными в лабораторных исследованиях значениями молекулярных весов кластера и боковых цепей, а также числа присоединённых к кластеру компонент.

Для констант реакций преобразования алифатических мостиков используется модель кинетики с распределёнными энергиями активации (смотри ниже *Описание кинетики реакций деструкции*), полученными при термогравиметрическом анализе данных выполненного в цитируемой работе процесса термического преобразования сланца.

В качестве иллюстрации более обычных подходов ниже приведены выражения для нескольких систем уравнений термолиза горючих сланцев месторождения Green River, сформулированные в работе [431], в которой рассмотрены несколько механизмов реакции.

А. Одностадийный: кероген преобразуется в нефть (**рис. 5.6.31**).

Б. Двухстадийный механизм, учитывающий протекание вторичных реакций, в которые вступает преобразованная нефть (**рис. 5.6.38**).

В. Использовался и третий, многостадийный, механизм (основанный на корректировке стехиометрических коэффициентов для обеспечения баланса масс реагентов, продуктов реакций и химических элементов), применяемый при моделировании горения и окисления нефти (смотри обзор [69] и **рис. 5.6.44**).

Приведем сформулированные выражения реакций.
*Одностадийный механизм реакций (**рис.5.6.31**).*

Кероген → 0.63 (нефть) + 0.24 (газ) + 0.13 (кокс)

*Двухстадийный механизм (**рис. 5.6.38**).*

Кероген → 0.63 (нефть) + 0.24 (газ) + 0.13 (углеродистый остаток)
Нефть → 0.80 (газ) + 0.20 (кокс)

*Многостадийный механизм (**рис. 5.6.44**)*

Кероген → a_1 (тяжёлая нефть) +a_2 (лёгкая нефть) +a_3 (газ) +
+ a_4 (углеродистый остаток) + a_5 CH_4
Тяжёлая нефть → b_2 (лёгкая нефть) + b_3 (газ) + +
+ b_4 (углеродистый остаток) + b_5 CH_4
Лёгкая нефть → c_3 (газ) + c_4 (углеродистый остаток) + c_5 CH_4
Газ → d_4 (углеродистый остаток) + d_5 CH_4
Углеродистый остаток → e_3 (газ) + e_5 CH_4 + e_6 (кокс)

Атомарный состав реагентов и продуктов термолиза, использованные при моделировании в работе [431], приведены в **таблице 5.6.24**.

Компонент	Кероген	Тяжёлая нефть	Лёгкая нефть	Газ	Углеродистый остаток	Метан	Кокс
C	1479,000	31,751	11,189	3,354	1,004	1,000	1,185
H	2220,000	42,818	17,510	11,634	0,546	4,000	0,316
C/H	1,501	1,349	1,565	3,468	0,544	4,000	0,267
Мол.вес	20000,550	424,492	152,034	52,011	12,604	16,042	14,552

Таблица 5.6.24. Атомарный состав реагентов и продуктов деструкции, использованные при моделировании в работе [431]

Кинетика термодеструкии керогена взята по статье [469]. Для вторичных реакций использовали значение энергии активации E = 200 кДж/моль и предэкспоненциального множителя $A = 10^{10}$ $сек^{-1}$.

Теплота реакции термодеструкции керогена принята равной 370 кДж/кг.

Как и следовало ожидать, формулировка модели реакций при термолизе ОВ крайне важна. Например, в работе [431] приведены результаты моделирования реакций термолиза одного и того же образца сланца (в виде одной микрочастицы) при разных моделях (смотри **рисунки 5.6.47—5.6.49**). **При одном и том же режиме нагрева результаты моделирования для различных принятых схем реакций значительно отличаются.**

Безусловно, подобный вывод в значительной мере тривиален, однако приведенные результаты численного моделирования термолиза являются наглядной иллюстрацией этого утверждения.

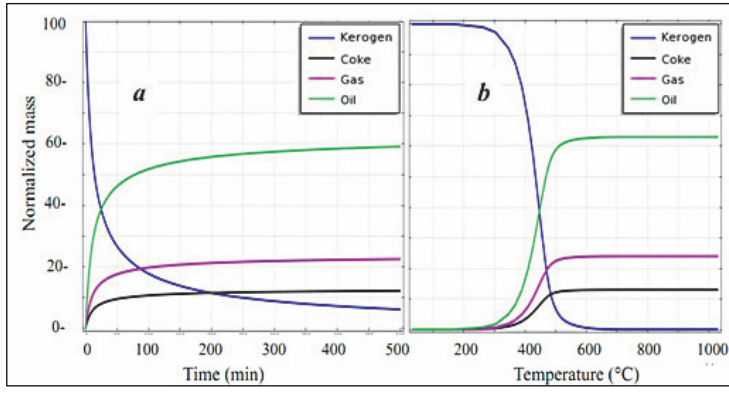


Рис. 5.6.47. Результат моделирования термолиза керогена при одностадийном механизме (рис. 5.6.32) [431];

a – в изотермическом (400 ^{0}C) и **b –** в неизотермическом (темп нагрева10°C/мин) случае

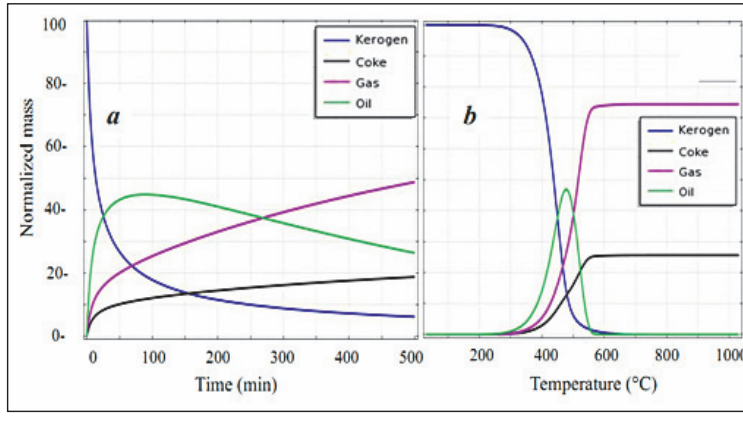


Рис. 5.6.48. Результат моделирования термолиза керогена при двухстадийном механизме (рис. 5.6.38) [431];

a – в изотермическом (400°C) и **b –** в неизотермическом (темп нагрева10°C/мин) случае

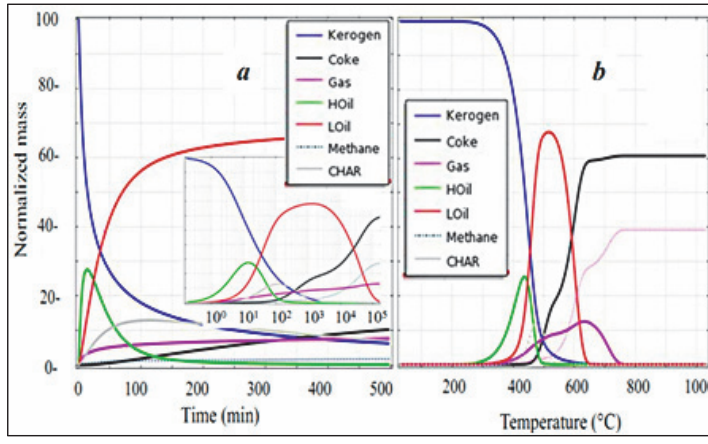


Рис. 5.6.49. Результат моделирования термолиза керогена при многостадийном механизме (рис.5.6.44) [431];
a – в изотермическом (400°C) и **b –** в неизотермическом (темп нагрева10°C/мин) случае; на врезке **рис.a –** показан результат расчёта для длительного термолиза

Порядок реакций, протекающих при термолизе

Учитывая и без того достаточную сложность моделирования процесса термодеструкции и степень условности при формулировании системы входящих уравнений, большинство исследователей описывает включённые в модель процессы простейшими реакциями первого порядка. Так, в работе [404] первый порядок принят для всех учитываемых реакций: термодеструкции керогена, крекинга и коксования нефти, термодеструкции кокса. Тот же порядок принят в работе [466] для термодеструкции керогена и возникающей при высоких температурах реакции между углеродом и $\mathbf{CO_2}$.

Однако порядок реакций может быть не равен единице по ряду причин [553]. Во-первых, кажущийся порядок реакций смеси УВ, определённый в эксперименте, может быть отличен от первого. Во-вторых, порядок реакции часто уменьшается с ростом температуры [553], что необходимо учитывать при моделировании ТГВ. В-третьих, кокс может образовываться через промежуточные продукты, что меняет кажущийся порядок реакции [553].

Поэтому встречается использование и иных порядков реакций, например:

– при медленном и умеренном темпе нагрева порядок реакций деструкции – первый, а при быстром нагреве принят более сложным (работа [412]);
– встречается применение реакций псевдопервого порядка [405];
– в принятых уравнениях реакций используются произвольные значения порядка реакций, отличные от первого, конкретные величины которых уточняются по данным эксперимента [475];

– для скорости генерации жидких продуктов первичной деструкции в ряде работ принята реакция второго порядка [403, 473].

Несмотря на наличие работ, где для описания реакций, происходящих при термодеструкции ОВ, используется не первый порядок реакций, **большинство исследователей считает, что для описания подавляющего числа уравнений, включённых в модель реакций термодеструкции, первый порядок достаточно приемлем [470].**

Окончательное суждение о выборе порядка реакций можно сделать только на основании результатов цикла тщательных экспериментальных исследований для пород БС и условий их залегания, и с учётом необходимой для практических приложений точности описания всех происходящих при ТГВ процессов.

Описание кинетики реакций термодеструкции

В подавляющем числе публикаций кинетика реакций, происходящих при термодеструкции ОВ, описывается классической формулой Аррениуса. Определению кинетических параметров реакций термодеструкции в различных условиях и для различных горючих сланцев посвящено огромное число публикаций. Сводка результатов значительного количества работ, опубликованных по этой проблеме, за период с 1980 по 2007 годы, приведена в работе [470].

Как правило, для описания конкретной реакции используется одно уравнение с одной парой кинетических параметров – энергией активации E (кДж/моль) и предэкспоненциальным множителем A (1/сек) [470, 474]:

$$\mathbf{K = A\,(E) \cdot \exp\,[-\,(\frac{E}{RT})]},$$

где **k –** скорость реакции**, E –** энергия активации**, T –** температура**, R –** газовая постоянная.

Однако сложность состава ОВ, безусловно, делает такое усреднённое описание достаточно грубым, хотя, видимо, и вполне пригодным для практических приложений [470]. Для повышения детальности и корректности описания термодеструкции сложных смесей ОВ используется более сложная модель, в которой деструкция описывается совокупностью параллельных реакций, энергии активации которых распределены по некоторому статистическому закону, обычно – Гауссовскому [470, 474]. Тогда, например, выражение для скорости **dx/dτ** роста количества преобразованного сланца **x** (в долях от его начального количества) имеет вид:

$$\mathbf{dx/d\tau = \int A\,(E)\ \cdot\ \exp\left[-\left(\frac{E}{RT}\right)\right]\cdot f(E)\,dE},$$

где **f(E) –** функция распределения энергий активации с дисперсией **σ.**

Для Гауссовского распределения последнее выражение может быть представлено в виде [470]:

$$\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d_{max}}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma^2}} \int_{-\infty}^{E} \exp\left\{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{E-\bar{E}}{\sigma^2}\right)^2\right\} dE,$$

где **E** – энергия активации, $\bar{E}$ – средняя энергия активации, **σ** – дисперсия распределения энергий активации, **d** – измеряемый параметр, $\mathbf{d_{max}}$ – максимальное значение измеряемого параметра.

В случае бассейнового моделирования задача описания кинетики термолиза ОВ существенно упрощается – ввиду большого пространственного масштаба исследуемой области и иной, поисковой, цели исследований: используют лишь один спектр энергий активации реакций термодеструкции ОВ для всей свиты [701]. Для моделирования разработки одного месторождения и предсказания возможного объёма добываемой нефти требования к детальности и достоверности описания кинетики термолиза более жёсткие.

Разумеется, существует огромное количество различных методов определения кинетических параметров **A, E, σ**, но подробное рассмотрение этого вопроса далеко выходит за рамки настоящего обзора.

Отметим лишь, что оценённые значения кинетических параметров существенно зависят от: типа ОВ, условий термодеструкции и метода определения параметров [470]. В частности, в сводке результатов, приведённых в работе [470], разброс в зависимости от этих условий колоссален. Так, значения энергии активации (при использовании только одного уравнения с одним значением энергии активации) меняются от 12 до 241 кДж/моль, а величины предэкспоненциального множителя – от 1,00 E-5 до 5,63 E+11 (1/сек) (!).

Как отмечено выше, по мере протекания процесса деструкции изменяется состав как самого оставшегося керогена, так и получаемых продуктов пиролиза. Чтобы учесть это обстоятельство, вводят зависимость кинетических параметров от степени преобразования сланца **x,** равной количеству прореагировавшего керогена (или сланца) в долях от его начального количества. Например, в работах [403, 473] использовалось следующее выражение для **x**:

$$\mathbf{Ln\,[-ln\,(1-x)] = ln\,\{\left(\frac{k_0 \cdot RT}{hE(x)}\right) \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E(x)}\right)\} - \frac{E(x)}{RT},}$$

причём предполагалось, что $\mathbf{E(x) = E_0 \cdot (1 + x).}$

Близкий способ учёта изменения состава сланца при термолизе применён в работе [475], в которой для величины **x** получена формула:

$$\mathbf{Ln\ [\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}] = \ln(\frac{AR}{xE}) - \frac{E}{RT},}$$

где **n≠1 –** порядок реакции.

В общем виде, с учётом изменения свойств горючего сланца и продуктов в процессе термолиза, выражение для **dx/dτ** записывается в виде[474]:

$$\mathbf{dx/d\tau = \int_0^{\infty} A\,(E(x))\ \cdot\ exp\left[-\left(\frac{E(x)}{RT}\right)\right] \cdot f(E(x))\,G(x)\,dE,}$$

где **G(x) –** некоторая функция степени преобразования керогена, характеризующая зависимость скорости реакций от количества вещества, подвергающегося термодеструкции, а также от изменения свойств этого материала в процессе деструкции.

Приведённый материал показывает, что моделирование кинетики реакций термодеструкции представляет собой достаточно сложную задачу.

При этом, как нам представляется, значения кинетических параметров для моделирования термических преобразований пород БС при ТГВ должны быть определены более точно, чем при решении качественных геологических или геохимических задач. Дело в том, что целью моделирования преобразования пород БС при ТГВ является количественное предсказание дополнительно добываемой нефти, а ошибка в оценке этого количества может существенно исказить инвестиционную привлекательность проекта.

Степень точности моделирования термического превращения ОВ баженовской свиты при ТГВ должна быть установлена специальными исследованиями. При этом следует исходить из приемлемой погрешности конечных результатов моделирования ТГВ, с учётом необходимости описать не только термодеструкцию ОВ, но и весь комплекс физических и химических процессов при ТГВ (перенос тепла, массы; поверхностные явления; изменение фильтрационных параметров и так далее, и тому подобное). Следует также принять во внимание достижимую производительность современных вычислительных систем.

Программные средства для моделирования термолиза

Естественно, для численного моделирования термодеструкции ОВ необходимы специальные программные модули, которые должны быть адаптированы к программам-гидросимуляторам ECLIPS, STARS, CMD и другие [68] для совместного учёта явлений переноса тепла, массы и так далее

В литературе имеются краткие сведения о модулях PYROL и PMOD для описания химических реакций, разработанные Ливерморской Лабораторией (LLNL). Система уравнений в модуле PYROL [437]содержит производные по времени от 150 переменных. Система состоит из обыкновенных дифференциальных уравнений, в основе которых – 100 констант химических реакций и 32 константы фазовых равновесий. Для вычисления равновесных состояний пар/жидкость и состояний этой бинарной системы при разных P и T используется модифицированное уравнение состояния Соаве-Редлиха-Квонга (Soave-Redlich–Kwong).

Модуль PMOD [438] – это **итерактивная** программа для моделирования химических реакций, которые конструируются на основе химических формул реагирующих веществ и продуктов реакций. Программа вычисляет стехиометрические коэффициенты, обеспечивающие баланс масс входящих в уравнения элементов. Для каждой фазы УВ используется уравнение состояния Соаве-Редлиха-Квонга.

Ещё одна модель опубликована в работах [411, 412]. Модель учитывает наличие 13 типов химических соединений и 10 реакций; **предусмотрены различные варианты реакций для керогенов типов I и II.** Общая система включает более 60 простых, нелинейных уравнений первого порядка, описывающих преобразование каждого газообразного, жидкого и твёрдого компонента.

Модель, представленная в работе [439], учитывает: реакции термодеструкции керогена, превращение в газ остаточного углерода, разложение карбонатной минеральной матрицы, испарение и конденсацию воды, фазовые равновесия УВ фракций. Для описания сланца использовалась модель двойной пористости; в трещинах учитывается перенос растворённого газа с жидкостью и наличие диспергированного газа, а также перенос тепла. В блоках матрицы учитывается наличие диффузного переноса массы и теплопередача. Теплообмен между трещинами и блоками матрицы описывается либо уравнением в частных производных для сферической геометрии, либо линейным уравнением первого порядка для передачи тепла. Точно так же моделируется и массообмен, либо предполагается локальное равновесие. Коэффициенты массо- и теплопереноса вычисляются на основании параметров материала блоков. Результирующие уравнения решаются 3D-методом конечных элементов. Показано, что достаточно точное описание массопереноса увеличивает время счёта более, чем на порядок, по сравнению с упрощённым описанием уравнением первого порядка. Уравнение первого порядка для теплообмена может быть использовано без значительной потери в точности, если размеры блоков и темп нагрева не слишком велики.

5.6.3.15. Эксперименты по термолизу образцов пород БС

Как уже отмечалось, **эксперименты по термолизу образцов пород баженовской свиты были начаты сравнительно недавно, главным**

образом, по инициативе и при участии А.А. Боксермана [44, 46, 47, 48, 58, 72, 159, 160, 489, 496], поэтому полученные данные пока немногочисленны.

Эксперименты группы ИТИН (А.М. Полищук, С.А. Власов и другие)

Термолиз пород БС при наличии воды исследовался в работах [159, 160]. В экспериментах использован *вращающийся автоклав (объём 500 см^3), в который загружали дроблёный керн и воду.* Керн был отобран на Гальяновском и Средне-Назымском месторождениях. Опыты проводили при постоянной температуре в диапазоне 200—450°С в течение 2 часов. После охлаждения брали пробы газообразных продуктов и образцов термообработанного керна.

На **рис. 5.6.50** приведены зависимости выхода продуктов термодеструкции образца керна Гальяновского месторождения. Как отмечают авторы цитируемой работы, на рисунке приведён выход только «синтетической нефти», то есть образовавшейся в результате деструкции керогена – без нефти и битумоидов, находившихся в исходном керне до начала термических обработок. Содержание этих компонентов суммарно составляло ~ 1.66% на керн; при этом свободная нефть ~ 1.2—1.6%, битумоиды – порядка 0.6—0.8%. Начальная температура на графике условно соответствует пластовой температуре (100°С), при которой находился керн до его изъятия на поверхность для проведения исследований.

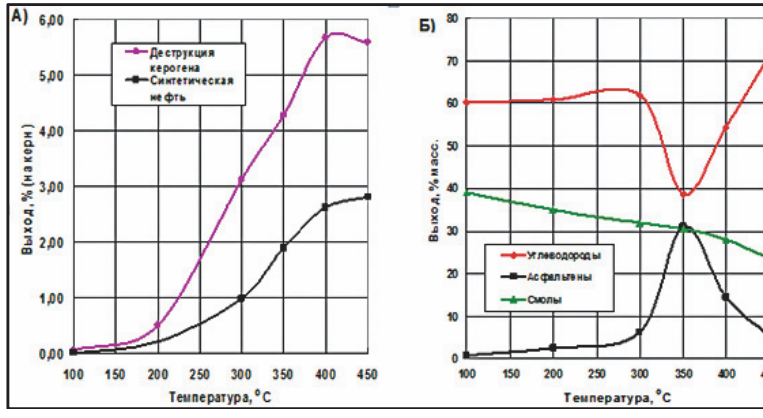


Рис. 5.6.50. Зависимость выхода продуктов деструкции керна Гальяновского месторождения БС от температуры[159, 160];
а) деструкция керна и выход синтетической нефти; **б)** компонентный состав «синтетической нефти»

Общая качественная картина процесса аналогична приведённым выше данным по термодеструкции различных типов ОВ при наличии воды, в том числе, данным работы [492].

Деструкция (конверсия) керна до температуры ~ 200°С была незначительна – до 0,5% на массу образца. При последующем росте температур до 400°С отмечается увеличение этой величины до 5,68%, с последующим выходом на стационарное значение, равное 5,6% после достижения 450°С. Согласно оценкам авторов цитируемой работы, конверсия керогена к 400°С составляет около 87%. Этот результат качественно близок к полученному в работе [483]: при термолизе *в среде бензола* в автоклаве основная часть керогена II типа переходила в жидкую фазу в температурном интервале 325—450°С, в этом диапазоне температур перешло в жидкость 67,6—81,7% керогена.

Одновременно с общей деструкцией увеличивался выход «синтетической нефти» и газов. При температурах 400 и 450°С количество «синтетической нефти» составило 2,6 и 2,8%, соответственно, или 26—28 кг\т породы. Именно в этом температурном диапазоне выход жидких продуктов достиг своего максимума, после чего начал снижаться. Выход же газообразных продуктов термодеструкции увеличивался во всем исследованном диапазоне температур – до 450°С.

Как отмечено в цитируемых работах [159, 160], относительный состав получаемых продуктов термодеструкции изменялся с ростом температуры немонотонно (смотри также **п. 5.6.3.4**).

В исходном керне, в составе битумоидов и нефти, преобладали смолы и углеводороды (масла) – соответственно, 39,1 и 60,1%, а количество асфальтенов составляло менее 1.0%. По мере роста температуры – до 300°С – содержание асфальтенов постепенно увеличивалось до ~ 6,2%, затем при 350°С резко возросло – до ~ 31,0%, но при дальнейшем росте температуры снизилось: до ~ 14,4% при 400°С и до 5,2% при 450°С [159, 160].

Содержание углеводородов (масел) практически не менялось до 300°С: составило 61,9%, при исходном значении 60,1% . Оно значительно снизилось к 350°С – до 38,6%, после чего быстро выросло: до 54,3% при 400°С и до 71,3% при 450°С. Содержание смол в составе исследуемого керна монотонно снижалось: с 39,1% в исходном состоянии до 23.5% после обработки при 450°С [159, 160].

По мере роста температуры в газообразной смеси происходило постепенное увеличение содержания метана – с 14,8 до 15,55%, а также и суммы УВ газов C_2—C_3 – с 15,3% до 21,2% (при 400°С) (смотри также **пп. 5.6.3.12** и **5.6.3.13**). Содержание оксида углерода не отмечено во всем исследованном температурном диапазоне. Выход водорода с ростом температуры увеличивался, достигнув 26% при 350°С, затем снизился до 19,8% при 400°С. Концентрация двуокиси углерода непрерывно снижалась: с 57,9% при 300°С до 28,0% при 400°С [159, 160].

Происходило значительное увеличение выхода сероводорода – от следов его присутствия при температурах 300—350°С до 15,5% при 400°С, что, как отмечают авторы работ [159, 160], является следствием разложения пирита. Это может существенно повлиять на процесс деструкции керогена [159, 160], поскольку, в результате гидрирования и частичной десульфуризации пирита могут образовываться нестехиометрические пирротиты (**FeS_{1-x}**), которые являются активными катализаторами деструктивной гидрогенизации керогена и высокомолекулярных асфальтенов – именно при температурах 350—420°С и давлениях порядка 10,0 МПа [159, 160].

Практически аналогичные результаты получены при исследовании керна Средне-Назымского месторождения. Если для керна Галяновского месторождения максимальный выход синтетической нефти составил ~ 2,6% при 400°С, то для образца керна Средне-Назымского месторождения аналогичная величина при той же температуре составила 2,0% [159, 160].

В полном соответствии с приведёнными выше результатами по влиянию воды на термолиз ОВ (смотри **п. 5.6.3.12**) **на кернах пород БС отмечено резкое сокращение выхода продуктов деструкции в отсутствии воды** [159, 160].

В отсутствии воды общий выход продуктов деструкции был невелик и не превышал 1,8% (на керн). Поскольку в исходном состоянии в исследуемом в [159, 160] керне присутствовало около 1,7% нефти и битумоидов, то авторы цитируемой работы пришли к предположению, что в значительной степени происходил частичный крекинг именно начальных нефти и битумоидов с отгонкой лёгких компонентов. В какой же степени происходила деструкция керогена, осталось неясным [159, 160]. Однако, поскольку даже давление в автоклаве результате двухчасовой обработки при 350°С повысилось всего до 3 атм, исследователи пришли к выводу, что, в отсутствии воды и при данных температурах деструкция керна в любом случае должна была быть незначительна.

Введение воды в систему сразу значительно инициировало процесс деструкции керна. Степень деструкции увеличилась до 3,0% при добавлении 5,0 мл H_2O и до 6,0% в присутствии 10 мл H_2O.

В целом, проведённый цикл исследований привёл авторов работ [159, 160] к следующим выводам:

1. Повышение температуры обработки керна **в присутствии водяных паров до температур порядка 300°С** приводит, в основном, к отгонке присутствующих в кернах нефти и битумоидов, не давая существенного выхода синтетической нефти (что соответствует данным работы [483]).

Более высокие температуры инициируют процессы деструкции керогена и образование жидких и газообразных продуктов.

Наибольшее количество жидких продуктов – «синтетической нефти» – образуется в диапазоне температур 350—400°С, выше которых

начинают доминировать процессы газообразования, что качественно соответствует особенностям термолиза горючих сланцев (смотри **пп. 5.6.3.2—5.6.3.13**). В указанном диапазоне температур для керна Гальяновского месторождения получен выход жидких продуктов порядка 4,2 кг УВ на тонну породы, для керна Средне-Назымского месторождения – порядка 2,2 кг УВ на тонну породы.

Кроме температуры, выход синтетической нефти существенно зависит от содержания водяных паров, количества и качества керогена, состава неорганической части нефтематеринских пород (смотри также **пп. 5.6.3.9, 5.6.3.10, 5.3.12**).

2. Основными компонентами «синтетической нефти» из образцов кернов обоих месторождений являются углеводороды (масла) – как правило, свыше 60%. В значительно меньшей степени наблюдается выход смол и асфальтенов, содержание которых в сумме не более 20% (смотри также **п. 5.3.6.4**). При этом повышение температуры до 350°С приводит к постепенному росту содержания асфальтенов и снижению количества смол и масел. Выше этой температуры количество углеводородов вновь растёт, а асфальтенов – снижается; очевидно, за счёт температурной деструкции последних. Качественно это соответствует результатам работы [483], в которой, правда, *термолиз выполнен в среде бензола*.

3. Основными газообразными продуктами деструкции керна является водород (до 25% и выше), двуокись углерода (до 45%) и сероводород (до 30%) [159, 160]. Среди углеводородных газов преобладает метан (до 15%), этан и этилен в сумме составляют до 35% от общего объёма газа [159, 160].

4. Присутствие в зоне реакции водяных паров инициирует процесс деструкции керна, увеличивая выход жидкого продукта в 2—3 раза.

Эксперименты группы МГУ(Г.А. Калмыков, А.Ю. Бычков и другие)

Близкие по постановке исследования проведены группой сотрудников МГУ [495]. 10 грамм породы баженовской свиты, **раздробленной до фракции 2 мм и менее,** помещалась в стальной автоклав с добавлением воды. Закрытый автоклав нагревали до нескольких сот градусов, выдерживая при постоянной температуре в течение семи дней. После этого автоклав охлаждали и анализировали полученные газообразные и жидкие продукты гидротермолиза.

При температуре нагрева 200—350°С на поверхности раствора в автоклаве наблюдалась плёнка УВ (аналогично результатам работы [440], выполненной для иных пород).

При этом была отмечена зависимость количества образовавшихся УВ от времени нагрева (смотри **рис. 5.6.51**).

По результатам исследований сделан вывод, что максимальное количество УВ выделилось при 300°С. При повышении температуры увеличивается количество газообразных УВ, что вызывает снижение количества жидких продуктов; при понижении температуры – количество выделяемых УВ продуктов снижается, что соответствует и

результатам экспериментов на горючих сланцах (смотри **пп. 5.6.3.12** и **5.6.3.13**).

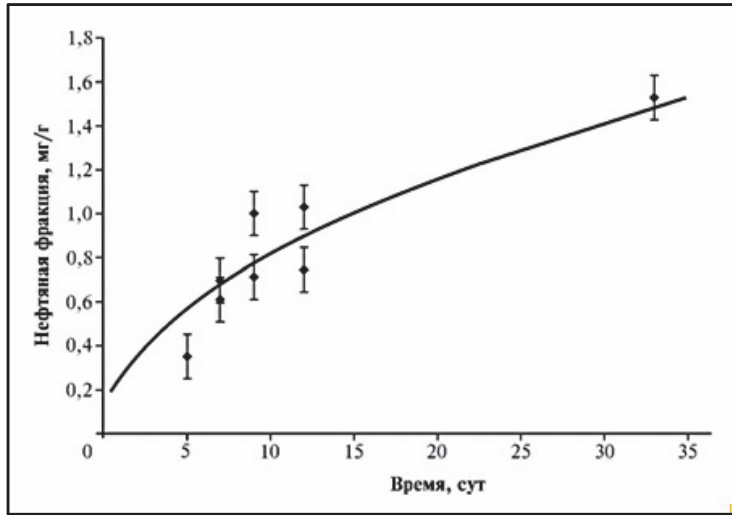


Рис.5.6.51.Зависимость количества УВ, выделившихся из пород БС, от времени при температуре нагрева 300°С [495]

Как и при ряде экспериментов с горючими сланцами (смотри выше **п. 5.6.3.10**) **было отмечено существенное влияние на результат термолиза (в цитируемой статье – гидротермолиза) различия в составе ОВ различных образцов.** Для исследования этого фактора было выбрано несколько образцов пород с разной глубины разреза одной скважины, которые повергались гидротермолизу при одинаковых условиях. Краткая характеристика ОВ образцов приведена в **таблице 5.6.25**, составленной по материалам работы [495]. **Полученное в результате гидротермолиза количество нефтяной фракции для разных образцов, содержавших различное ОВ, оказалось существенно различно, как это видно из таблицы.**

Простейший анализ показал [495], что количество образовавшейся нефтяной фракции плохо коррелизует с количеством органического углерода: при 300°С отношение (Q/TOC) для образца № 3 резко отличается от величины этого отношения для остальных образцов; при 350°С это отношение для образцов №№ 1—3 более чем в три раза ниже значения для образца № 4.**Это означает, что различие в количестве нефтяной фракции обусловлено не только общим начальным количеством органики, но и её составом** (смотри **п. 5.4**)**, и, вероятно, составом минерального скелета, который весьма изменчив для пород БС** (смотри **пп. 2.5** и **2.6).**

Показатель по Rock-Eval	Номер образца и глубина отбора, м			
	1, 2998,32	2, 2982,25	3, 2975,74	4, 2966,71
S_1, мг/г	0,48	1,43	7,61	7,55
S_2, мг/г	4,66	5,61	57,1	78,53
PI	0,09	0,2	0,12	0,09
TOC, %	2,36	3,26	33,57	15,52
HI	197	172	170	506
Температура термолиза, °C	Количество образовавшейся нефтяной фракцииQ, мг/г			
250	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
300	1,3	1,8	24,4	8,0
350	0,5	0,9	6,5	14,4

Таблица 5.6.25. Характеристика ОВ образцов, отобранных для экспериментов по гидротермолизу, и результаты гидротермолиза (составлено по данным работы [495])

Отметим, что «синтетическая нефть», полученная при гидротермальном воздействии, по своему составу отличается и от природной нефти, и от битумоидов [386]. Это хорошо видно из **рис. 5.6.52**, заимствованного из работы [386].

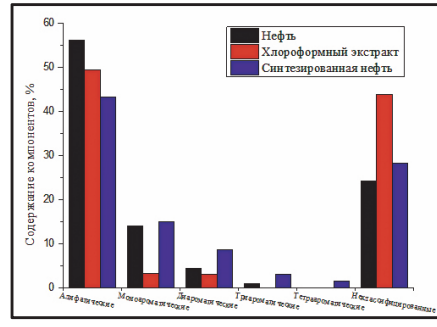


Рис. 5.6.52. Гистограмма содержания различных компонентов в нефти, экстракте и углеводородах «синтетической» нефти, полученной после теплового воздействия [386]

Эксперименты группы Института проблем механики (В.М. Гремячкин, С.А. Власов)

Эксперименты по термолизу пород БС проводили и авторы работы [496] на кусках керна Гальяновского месторождения. **Куски керна** общей массы 12—15 г помещали в цилиндрический стальной контейнер длиной порядка 15 см и диаметром около 2 см. Для нагрева контейнер загружали в лабораторную печь и выдерживали при заданной температуре один час. После

этого контейнер вынимали из печи, охлаждали и определяли массы: образца после термолиза, жидких и газообразных продуктов.

Задачей исследования являлось определение относительного содержания жидкой и газовой фазы продуктов, выделившихся из образца в результате термолиза [496].

В результате экспериментов обнаружена зависимость относительной потери массы образца в результате термолиза от температуры нагрева, показанная на **рис. 5.6.53** [496]. Максимальная потеря составила примерно 10 % при температуре 300—450°C.

Как и в экспериментах с горючими сланцами (смотри **пп. 5.6.3.12** и **5.6.3.13**), **выход жидких продуктов термолиза снижался и при уменьшении, и при повышении температуры от некоторого оптимального значения.** Это показано на **рис. 5.6.54** [496].

В большинстве экспериментов выход жидких продуктов составлял около 1—2% от исходной массы образца.

Так же, как и в аналогичных исследованиях горючих сланцев (смотри **пп. 5.6.3.12** и **5.6.3.13**), **с ростом температуры в замкнутом контейнере возрастали и выход газовой фазы, и давление внутри контейнера.**

С целью получения более корректной оценки максимального содержания горючих компонент в ОВ породы, некоторые образцы сжигались в высокотемпературной печи при температурах воздушного потока 800—900°C. Образцы были отобраны с различных глубин в трёх скважинах Гальяновского месторождения. Они имели близкую к кубической форму со стороной примерно 8—9,5 мм.

Оценённая доля горючих компонент в породе составила около 20%, **но при значительном изменении с глубиной, даже при сопоставлении кернов, точки отбора которых отстоят лишь на несколько метров [496].**

Различались и температуры воспламенения (смотри определение в **Приложении 7**) разных образцов. Так, образец, отобранный в одной из скважин с глубины 2659 м, **не воспламенялся** при 500°C, но воспламенился уже при 550°C. Другой образец, отобранный из другой скважины с глубины 2724 м, не воспламенялся при температуре 430°C, но воспламенился уже при температуре 460°C.

Этот результат находится в качественном соответствии с данными по термолизу горючих сланцев (смотри **пп. 5.6.3.9** и **5.6.3.10**) **и фактами значительной изменчивости количества и состава ОВ баженовской свиты** (смотри **п. 5.4**).

В результате экспериментов было получено, что в диапазоне температур 350—450°C в образцах пород Гальяновского месторождения происходит образование газовой фазы, причём её выход в 4—5 раз больше, чем выход жидкой фазы.

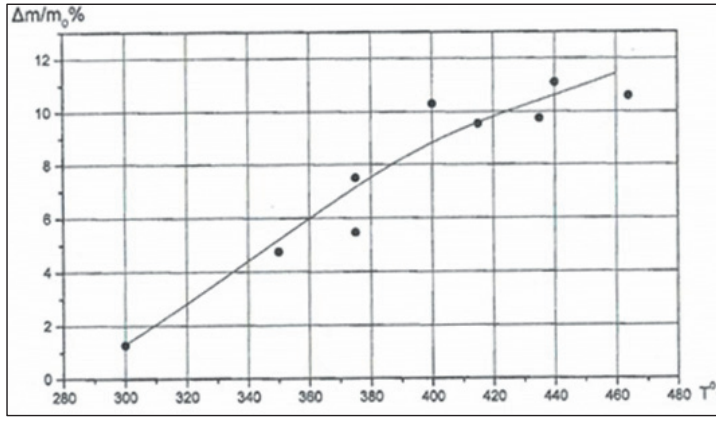


Рис. 5.6.53. Зависимость относительной потери массы образца от температуры нагрева [496]

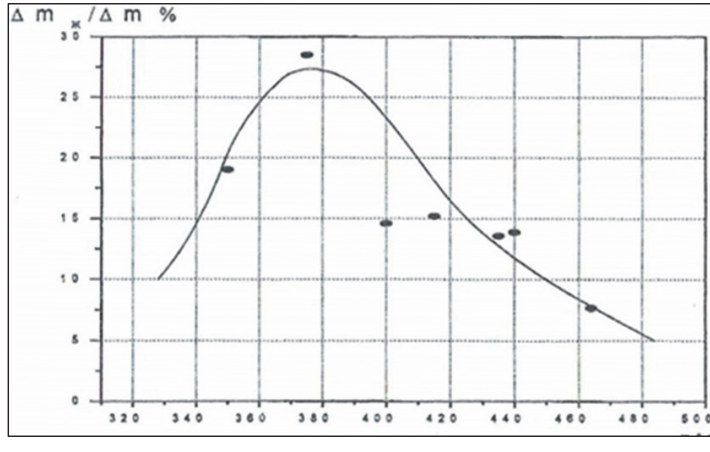


Рис. 5.6.54. Зависимость относительного выхода жидких продуктов термолиза от температуры нагрева [496]

Некоторые выводы по результатам исследований термолиза пород БС

Данные работ, выполненных на породах баженовской свиты, приводят к следующим выводам.

1. Несмотря на различные методические отличия в проведении экспериментов (пока немногочисленных) по термолизу пород БС от исследований горючих сланцев, в целом, они сходны по своей постановке. Прежде всего потому, что во всех случаях использовались образцы либо

мелкораздробленных, либо растёртых пород. Если при исследовании горючих сланцев это естественно, поскольку исследуется технология переработки сланцев на поверхности, и измельчение при переработке способствует росту скорости и полноты извлечения продукта, то для ТГВ – термолиза *in situ* – при этом исключается важнейший фактор: **влияние взаимного распределения керогена и динамического пустотного пространства породы. От этого зависит количество жидких продуктов термолиза ОВ и возможность их извлечения через добывающую скважину**.

2. Ввиду сходства постановки экспериментов, результаты выполненных работ на породах БС в целом **качественно аналогичны** результатам цитированных выше работ по изучению термодеструкции горючих сланцев, несмотря на различие в составах ОВ и минерального скелета.

3. При исследованиях пород БС получен тот же вид зависимости выхода жидких продуктов от температуры, что и для горючих сланцев: максимум при некоторой средней температуре – порядка 350—400°С, с уменьшением выхода при понижении и повышении температуры.

Ниже 200°С термодеструкция ОВ практически малозаметна; при росте температуры до 300°С образование жидких продуктов практически связано только с термодеструкцией нефти и битумоидов. Выше 450°С возрастает количество газовой фазы, которое в несколько раз превосходит выход жидких продуктов.

4. **На результат термолиза, на начало воспламенения ОВ и другие характеристики нагрева ОВ существенно влияет неоднородность состава ОВ.**

5. Наличие паров воды или жидкой воды существенно повышает выход жидкой фазы – до 1,5 раз, а, возможно, и более – как и для горючих сланцев.

6. Относительный состав получаемых продуктов термодеструкции изменяется с ростом температуры немонотонно.

7. Общее количество получаемой «синтетической нефти» составило 20—40 кг/тонну. При этом деструкция образцов при температурах от 200°С до 450°С составляла от 0,5% до 6%.

5.6.4.Окисление органического вещества

Метод ТГВ основан на использовании теплоты от реакций окисления ОВ, возникающих при закачке в пласт БС воздуха. Поэтому численное моделирование ТГВ включает и моделирование этих реакций, источника как

тепла, так и различных продуктов окисления. Краткому изложению сведений по этому вопросу и посвящён настоящий раздел.

5.6.4.1.Общие сведения о реакциях окисления ОВ

Для удобства понимания изложенных далее материалов, в данном пункте приведены основные сведения о процессе окисления ОВ.

Под **окислением** в органической химии понимают процессы, приводящие к обеднению соединения водородом или обогащению его кислородом [502]. При этом происходит отнятие от молекулы электронов. Соответственно, под **восстановлением** понимают отрыв от органической молекулы кислорода или присоединение к ней водорода.

Окисление может быть **полным** или **неполным.**

Реакции неполного окисления

Реакции **неполного окисления**, которые наиболее важны при ТГВ, схематично можно представить в виде (смотри обзор[69]):

Углеводороды + O_2 = окисленные углеводородные соединения + тепло,

где окисленные соединения представлены альдегидами, спиртами, кетонами, гидроперекисями, карбоновыми кислотами, фенолами и так далее [485, 502—504] (смотри **п. 5.6.4.1**). **При этом количество образующихся оксидов углерода крайне незначительно** [28, 69, 505, 506], и среди них преобладает монооксид углерода.

Например, реакции неполного окисления метана при недостатке кислорода имеют вид:

$$2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$$

$$CH_4 + O_2 = C + 2H_2O$$

Реакции неполного окисления можно разделить на три главные группы[503].

1. *Окисление без разрыва углеродной цепи*, когда число атомов углерода остаётся таким же, как в исходном соединении. Эти реакции можно в свою очередь, разделить на две подгруппы:

– *окисление по насыщенному атому углерода:* в парафинах, нафтенах, олефинах и алкилароматических углеводородах и в производных этихсоединений;

– *окисление по двойной связи с образованием α-оксидов(эпоксидирование):* карбонильных соединений или гликолей;

2. *Деструктивное окисление*, протекающее с расщеплением углерод-углеродных связей. К нему способны углеводороды (и их производные) ряда парафинов, нафтенов, олефинов и ароматические углеводороды. Деструкция протекает по связям С–С, С=С или $C_{ар}$–$C_{ар}$.

3. *Окисление, сопровождающееся связыванием молекул исходных реагентов* (окислительная конденсация или окислительное сочетание), например:

$$\mathbf{CH_2 = CH_2 + CH_3–COOH + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_2=CH–O–CO–CH_3 + H_2O}\ .$$

Радикально-цепное окисление

Хотя при окислении идут молекулярные реакции присоединения кислорода, основным механизмом, согласно работам Н.Н. Семёнова [485, 502—504, 517], является **радикально-цепной**. Этот тип реакций характерен для окисления по насыщенному атому углерода и включает три группы процессов[503]:

1) окисление парафинов и их производных;

2) окисление циклопарафинов и их производных;

3) окисление боковых цепей алкилароматических углеводородов.

Радикально-цепное окисление можно подразделить на два подтипа [503]:

1) термическое (автоокисление);

2) окисление, катализируемое солями металлов переменной валентности (Co, Mn и другие).

Для нас наиболее значимыми являются реакции первого подтипа; реакции второго подтипа также могут происходить при ТГВ (смотри ниже **п. 5.6.4.4**), но имеют подчинённое значение.

Исторически первые представления (перекисная теория окисления органических соединений) о сущности процессов окисления органических веществ были даны А.Н. Бахом и Г. К. Энглером (Carl Oswald Viktor Engler) [485, 503, 504]. Сущность этой теории состоит в том, что кислород, в виде целой молекулы, присоединяется к окисляемому веществу с образованием первичного продукта – пероксида (молекулярный механизм окисления).

Н.Н. Семенов развил представления А.Н. Баха и доказал, что реакции окисления являются радикально-цепными [485, 504, 517], то есть **реакциями, в которых первичный акт возбуждения приводит к последовательному превращению большого числа молекул исходного вещества.** Иначе говоря, цепными называются реакции, в которых происходит регенерация активных промежуточных продуктов [517]. **Активными частицами, обусловливающими развитие реакционной цепи при окислении, являются свободные радикалы [504].**

Цепные реакции превращений осуществляются с участием активных свободных радикалов – перекисных (RO_2^*), алкоксильных (RO^*), алкильных (R^*). Для цепных разветвлённых реакций окисления характерно увеличение скорости в ходе превращения (автокатализ). Это связано с образованием свободных радикалов при распаде промежуточных продуктов – гидроперекисей и других.

Согласно радикально-цепной теории, процесс окисления можно разбить на три стадии [485]:

1) инициирование (зарождение) цепи,

2) развитие (рост или разветвление) цепи,

3) обрыв цепи.

Инициирование — начальный процесс образования активного промежуточного продукта – свободного радикала – из исходных веществ [517]. Это наиболее медленная стадия, так как для образования свободного радикала требуется затрата энергии извне. Известен ряд способов инициирования окисления: термическое разложение; диссоциация молекул под действием УФ-лучей или облучения рентгеновскими лучами; введение веществ, легко диссоциирующих на атомы и радикалы – йода, пероксидов и так далее

Из них для наших задач наиболее значимым является термическое инициирование.

Развитие (рост или разветвление) цепи – это длинная последовательность элементарных актов превращения; одна молекула активного промежуточного продукта, реагируя с исходными веществами, вызывает появление нескольких новых молекул активного продукта [517]. Если в разветвлении цепи участвуют молекулярные продукты окисления, то происходит так называемое *вырожденное разветвление цепи.* Оно заключается в том, что разветвление достигается не в каждом элементарном акте с участием активных частиц, а при накоплении некоторого количества промежуточного малоустойчивого продукта, при распаде которого образуются новые активные частицы [507].

Окисление углеводородов кислородом является типичным примером процессов с *вырожденным разветвлением цепи*. Для них характерны: многостадийный механизм превращений и доминирующее значение **теплового самоускорения** на завершающих стадиях. При таком ускорении скорость реакции возрастает со временем по экспоненциальному закону [517].

Из-за сложности таких процессов общепринятые представления об их детальном механизме окончательно не сформулированы [507]. Так, для описания окисления даже простейшего представителя углеводородов – метана – исследователи предлагают до девяноста элементарных реакций [507]. Для иллюстрации на **рис. 5.6.55** показана упрощённая схема горения метана из монографии [523].

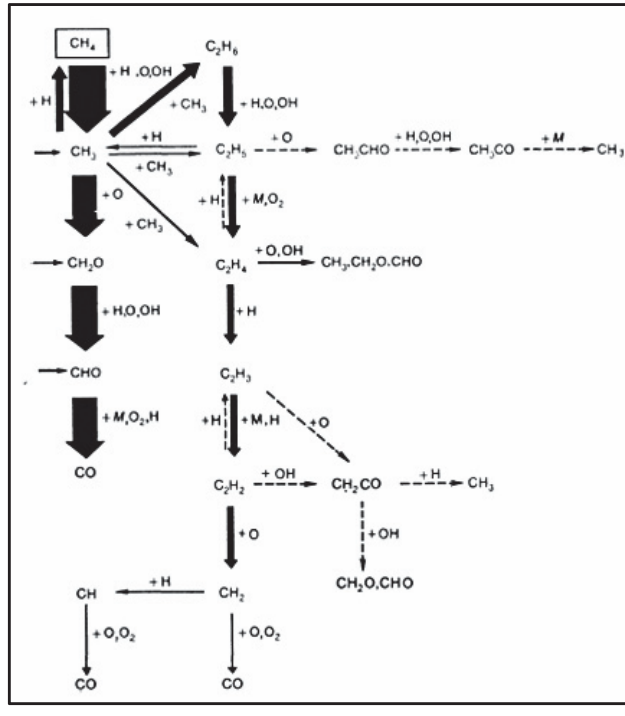


Рис. 5.6.55. Схема горения CH_4 в стехиометрической метано-воздушной смеси [523]; давление 1 атм., температура 298°К, толщина стрелок пропорциональна полной скорости реакций на фронте пламени

Обрыв цепи, то есть безвозвратное уничтожение продукта [517], может наступить в результате: рекомбинации радикалов, захвата радикала стенками объёма, в котором происходит реакция (в нашем случае – со стенками пор минерального скелета); при соударении радикала с другими молекулами (примесями).

В целом общий механизм **цепного окисления углеводородов** может быть представлен следующими реакциями [485]:

$$RH \xrightarrow{\text{инициатор}} R^{\bullet} + H^{\bullet} \quad \text{зарождение цепи,}$$

$$\left.\begin{aligned} ROOH &\longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \\ RO^{\bullet} + RH &\longrightarrow ROH + R^{\bullet} \\ {}^{\bullet}OH + RH &\longrightarrow HOH + R^{\bullet} \end{aligned}\right\} \text{вырожденное разветвление цепи,}$$

$$\left.\begin{aligned} 2R^{\bullet} &\longrightarrow R{-}R \\ R^{\bullet} + ROO^{\bullet} &\longrightarrow ROOR \end{aligned}\right\} \text{обрыв цепи с образованием нейтральных молекул}$$

Продукты неполного окисления

Присоединение радикала $\mathbf{R^*}$ к кислороду с образованием пероксидного радикала $\mathbf{ROO^*}$ происходит практически без затрат энергии [485]. Для последующего взаимодействия образовавшегося пероксидного радикала с углеводородом требуется определённая энергия, обусловленная, в основном, энергией разрыва атакуемой С—Н-связи. Реакции обрыва цепей, наоборот, протекают с малой энергией активации (4,2—8,4 кДж/моль).

Из изложенного следует, что первичными продуктами окисления любых органических соединений являются пероксиды [485].

На последующих стадиях окисления пероксиды разлагаются и превращаются в более стабильные вещества. Поэтому с химической точки зрения изучение процесса окисления включает выяснение двух вопросов [485]: 1) направления атаки кислорода и реакций образования пероксидных соединений и 2) реакций разложения пероксидов и дальнейшего их превращения в ходе окисления.

Место первоначальной атаки кислорода в молекуле любого органического вещества определяется прочностью связи С—Н и стабильностью образовавшегося свободного радикала. С уменьшением прочности этой связи реакция протекает с большей скоростью и меньшей энергией активации. Соотношение реакционной способности связей С—Н при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1:10: 120. **Следовательно, наименее прочна связь у третичного атома, и первоначальной атаке кислорода подвергается именно она**. **Зависимость стабильности образующегося радикала от прочности С—Н связи является обратной: наиболее стабильны как раз третичные гидропероксиды[503].**

С точки зрения описанного механизма рассматривают последовательные стадии окисления углеводородов различной структуры, направление атаки кислорода, образование соответствующих пероксидов, последующее их разложение и превращение в стабильные молекулярные продукты [485, 502 – 504].

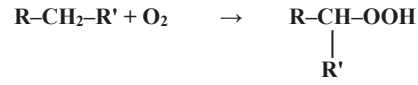
В целом, при неполном окислении углеводородов образуется целый ряд различных кислородсодержащих соединений [503]: гидропероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и некоторые более сложные полифункциональные соединения.

Промежуточными активными частицами являются радикалы со свободной валентностью на атоме углерода **(R•)** или на кислородных атомах **(ROO•, RCOOO•).**

Гидропероксиды – это первичные молекулярные продукты окисления углеводородов. Звено цепи при их образовании:

$$\mathbf{R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet \quad ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet.}$$

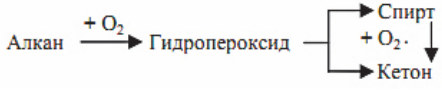
Примером реакции образования гидропероксидов может служить уравнение [553]:



Гидропероксиды относятся к числу довольно нестабильных соединений, превращающихся при окислении в другие продукты. Поэтому их концентрация в реакционной массе невелика. Наиболее нестабильны первичные гидропероксиды и, наоборот, относительно стабильны третичные гидропероксиды [503].

При окислении нафтенов, парафинов и алкилароматических углеводородов образуются *вторичные гидропероксиды* [485]. Разложение вторичного гидропероксида даёт вторичный спирт, затем кетон с тем же числом С-атомов, что и в молекуле исходного нафтена. Конечным продуктом окисления, протекающего с разрывом цикла, является *насыщенная дикарбоновая кислота.*

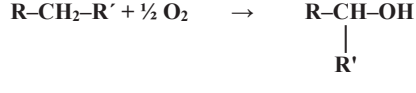
Таким образом, спирты и карбонильные соединения являются вторичными продуктами окисления углеводородов. Спирты получаются в значительном количестве только при окислении парафинов и нафтенов, но не из алкилароматических соединений. Эти продукты образуются при окислении через гидропероксид:



Гидропероксиды дают спирты и карбонильные соединения при разложении под действием как повышенной температуры, так и катализаторов окисления. Это разложение *может иметь молекулярный механизм, однако в развившемся процессе окисления продукты образуются главным образом цепным путём* [503]. При получении спиртов звено цепи таково:

$$ROOH + R\bullet \rightarrow ROH + RO\bullet; \quad RO\bullet + RH \rightarrow ROH + R\bullet.$$

Примером реакции образования спиртов может служить уравнение [553]:



Кетоны образуются из вторичных гидропероксидов через стадию образования радикал-гидропероксидов [503]:

$$R_2CHOOH + HO\bullet \rightarrow R_2COOH \rightarrow R_2C{=}O + HO\bullet + H_2O.$$

Примером реакции образования кетонов может служить уравнение [553]:

$$R\text{-}CH_2\text{-}R' + O_2 \rightarrow R\text{–}\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O + H_20$$

Вторичные гидропероксиды, образующиеся при окислении парафинов, разлагаются также с образованием вторичных спиртов [503]. Последующее окисление вторичных спиртов происходит с разрывом связи С—С и приводит к монокарбоновым кислотам с более короткой цепью.

При окислении углеводородов с третичным атомом углерода в молекуле образуются *третичные гидропероксиды*, которые, как указывалось выше, наиболее стабильны. Дальнейшее разложение *третичных гидропероксидов* в зависимости от условий реакции может идти по двум направлениям [485]:

1) с разрывом связи С—С при третичном углеродном атоме и образованием спирта и кетона с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном соединении [503];

$$R_3COOH + R\bullet \rightarrow ROH + R_3CO\bullet; \quad R_3CO\bullet \rightarrow R_2C{=}O + R\bullet$$

2) с образованием спирта с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении.

Карбоновые кислоты образуются при окислении углеводородов с сохранением их углеродной цепи или с деструкцией по С—С-связи[503]. Первое возможно лишь при превращениях первичных гидропероксидов и типично только для окисления метильных групп алкилароматических соединений через промежуточную стадию альдегидов. При окислении *парафинов и нафтенов* карбоновые кислоты образуются с деструкцией углеродной цепи. Непосредственными предшественниками кислот являются кетоны.

Примером реакции образования карбоновых кислот может служить уравнение [553]:

$$R\text{–}CH_2\text{–}H + 3/2\ O_2 \rightarrow R\text{–}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O + H_20$$

При окислении *дифенилалканов* продуктами окисления будут как алифатические, так и ароматические кислоты. Низшие алифатические и

ароматические кислоты при умеренных условиях стабильны к дальнейшему окислению.

Окисление *конденсированных ароматических углеводородов без боковых цепей протекает* через образование стабильных кислородсодержащих соединений нейтрального характера – хинонов, окисляющихся далее в ароматические кислоты [503].

Альдегиды являются наиболее легко окисляемыми соединениями, поэтому при окислении углеводородов в жидкой фазе они либо образуются в небольшом количестве, либо их вообще не удаётся обнаружить в продуктах реакции.

Примером реакции образования альдегидов может служить уравнение [553]:

$$R\text{–}CH_2\text{–}H + O_2 \rightarrow R\text{–}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}} + H_20$$

Подчеркнём, что рассмотренные механизмы реакций характерны главным образом для некаталитического окисления при умеренных температурах.

Полное окисление

Под **полным окислением** понимают **сгорание веществ** с образованием соединений, не способных к дальнейшему окислению и горению. Для углеводородов процесс полного горения приводит к образованию диоксида углерода и воды [503], например:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O,$$

или для метана, в отличие от приведённых выше реакций неполного окисления:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Этот тип реакций крайне важен при взаимодействии закачиваемого воздуха с пластовыми УВ, и особенно – при проведении ВПГ на месторождениях вязкой нефти [69]. Схематично его можно представить в следующем виде [28, 69, 505, 506]:

Углеводороды + O_2 = окислы углерода + вода + тепло.

При этом образуется главным образом двуокись углерода.

Следует подчеркнуть, что не все реакции окисления являются горением, но все реакции горения являются окислением. Фактически, горение – это окисление, при котором [508]:

1) реакция окисления является самоускоряющейся,
2) окисление является быстропротекающим, характеризуется интенсивным выделением тепла и резким подъёмом температуры.

При полном горении вещество первоначально необходимо нагреть до определённой температуры, называемой **температурой самовозгорания (или часто – температурой самовоспламенения**, **или просто воспламенения).** По аналогии, температуру начала интенсивных реакций неполного окисления называют **температурой самоокисления**. Это – достаточно важная характеристика процесса окисления, более подробно рассмотренная ниже, в **п. 5.6.4.2**.

При нагревании окисляемого вещества до температуры самовозгорания часто начинается деструкция вещества, с распадом на какие-то продукты, которые в свою очередь загораются. Выделяемая при этом теплота нагревает новую порцию вещества – и, таким образом, процесс самоускоряется и распространяется в пространстве, то есть поддерживается, усиливается и распространяется автоматически, если только имеется достаточное количество окислителя, в случае ТГВ – воздуха.

Для того, чтобы ускорение окисления не прекратилось, выделяющееся при окислении количество тепла должно быть достаточным для поддержания температуры вещества не ниже температуры самовозгорания (самоокисления).

Экзотермичность окисления

Общеизвестно, что окисление относится к числу самых экзотермических процессов. Величина тепловых эффектов (применяемая в химии, и обычно выражаемая в кДж/моль) наиболее распространённых реакций окисления с газообразными углеводородными реагентами лежат, примерно, в интервале от 100 до 2000 кДж/моль [503].

Для полноты изложения теплотворная способность некоторых видов топлива (применяемая в инженерном деле и обычно выражаемая в единицах кДж/кг) приведена в **таблице 5.6.26**.

Ориентировочно максимальную теплотворную способность твёрдого и жидкого топлива при полном сгорании можно оценить по хорошо известной формуле Менделеева:

$$\mathbf{Q = 339\ C + 1030\ H - 109\ (O - S) - 25W\ кДж/кг,}$$

где **C, H, O, S, W** – процентное содержание углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в топливе; при этом считается, что вода, получаемая при горении, находится в парообразном состоянии.

Виды топлива, массовая характеристика:	Высшая теплотворная способность		
	кДж/кг	ккал/кг	БТЕ/фунт, Btu/lb
Керосин, Kerosene	35,000	8,350	15 400
Кокс, Coke	28 000 – 31 000	6 650-7 400	12 000—13 500
Мазут, Heavy fuel oil	41 200	9 800	17 700
Растительные масла, Oils vegetable	39 000—48,000	9 300—11 450	16 750—20 650
Спирт, Alcohol, 96% Ethanol	30 000	7 150	12 900
Сырая нефть, Petroleum	43 000	10 250	18 500
Уголь каменный, Coal	15 000—27 000	3 550—6 450	8 000—14 000
Газы, объёмная характеристика:	**кДж/м^3**	**ккал/м^3**	**БТЕ/фут^3, Btu/ft^3**
Ацетилен, Acetylene	56 000	13 350	728
Бутан, Butane C_4H_{10}	133 000	31 750	1 700
Водород, Hydrogen	13 000	3 100	170
Метан, Methane CH_4	39 800	9 500	520
Природный газ, Natural gas	35 000—43 000	8 350—10 250	455—560
Пропан, Propane C_3H_8	101 000		

Таблица 5.6.26. Теплотворная способность некоторых видов топлива

Следует подчеркнуть, что при неполном окислении (горении) выделяется значительно меньшее количество тепла, чем при полном окислении (горении).

Кинетика реакций окисления

В принципе, **реакции окисления ОВ при ТГВ являются гетерогенными**, поскольку окислитель – кислород воздуха – находится в газообразном состоянии, а ОВ – либо в жидком (нефть, битумоиды), либо в твёрдом (кероген) виде.

По фазовому состоянию реагентов и фазе, в которой они реагируют, все химические реакции разделяются на ряд типов [510]:

1. Гомогенные (гомофазные) – реакционная смесь является гомогенной, а реагенты и продукты принадлежат одной и той же фазе. *Эти реакции могут встречаться при окислении нефти ТГВ, только если в пласт закачивается жидкий окислитель, что пока на практике не применяется.*

2. Гетерогенные гомофазные реакции. Компоненты находятся в пределах одной фазы, однако реакция протекает на границе раздела фаз, например, на поверхности катализатора, находящегося на поверхности минерального скелета. *Эти реакции могут встречаться при окислении нефти ТГВ, только если в пласт закачивается жидкий окислитель, что пока на практике не применяется.*

3. Гомогенные гетерофазные реакции. Реагенты и продукты в такой реакции существуют в пределах нескольких фаз, однако реакция протекает в одной фазе. *При ТГВ так может проходить окисление углеводородов в жидкой фазе газообразным кислородом, с образованием жидких, газообразных и твёрдых (углеродистый остаток) продуктов.*

4. Гетерогенные гетерофазные реакции. В этом случае реагенты находятся в разном фазовом состоянии, продукты реакции также могут находиться в любом фазовом состоянии. *Этот тип реакций при ТГВ наиболее вероятен, как при окислении газообразным кислородом жидких ОВ (нефть, битумоиды), так и при окислении твёрдого ОВ (керогена), с образованием газообразных, жидких и твёрдых (углеродистый остаток) продуктов.*

При этом под **фазой** понимается термодинамически однородная по свойствам часть термодинамической системы, отделённая от других фаз поверхностями раздела, на которых скачком изменяются некоторые свойства системы.

По скорости гетерогенные реакции разделяют на следующие категории[510]:

1. Реакции с постоянной скоростью. В случае гетерогенной реакции между твёрдым веществом и жидкостью или газом этот случай имеет место при условии, что: а) концентрация реагента постоянна; б) поверхность твёрдого вещества не изменяется в течение процесса. *При ТГВ такой случай может иметь место только при окислении твёрдого ОВ (керогена), залегающего на стенке достаточно крупной трещины, и с высоким расходом закачиваемого воздуха. Поскольку такие трещины обнаружены только в карбонатах, залегающих в подошве баженовской свиты, где концентрация ОВ минимальна – то, хотя наличие такого варианта отрицать нельзя, он может иметь лишь подчинённое значение.*

2. Реакции, скорость которых уменьшается со временем. Это может происходить за счёт: а) снижения концентрации одного из реагентов; б) уменьшения площади поверхности одного из реагентов; в) образования защитной плёнки продуктов реакции на поверхности твёрдого реагента. *Фактор в) мало реален при ТГВ, но, в целом, этот случай должен быть наиболее распространён при ТГВ.*

3. Реакции со скоростью, увеличивающейся с течением времени. Такие процессы называют **автокаталитическими:** продукт реакции катализирует исходную реакцию. *Насколько такие процессы значимы при ТГВ – пока не вполне ясно.*

Следует подчеркнуть, что при изучении окисления ОВ в таком макрообъекте, как трещинно-пористый пласт горной породы, следует различать макроскопическую скорость протекания окисления и истинно химическую скорость этой реакции [517].

Макроскопическая скорость протекания реакции окисления ОВ, естественно, является одним из существенных параметров, как при реализации, так и при моделировании ТГВ [48, 69, 489]. При этом в качестве элементарного объёма пласта, можно принять минимальную расчётную ячейку, используемую при численном моделировании разработки (обычно имеющую размеры 20×20×1 метра [68, 151, 489], но иногда в области резкого изменения параметров флюида – до 1×1×1 метра; при наличии развитой системы трещин или трещиноподобной пустотности можно принять в качестве элементарного объёма размер микроблоков породы)**.**

В таком элементарном объёме макроскопическая скорость реакции окисления нефти и керогена определяется несколькими факторами.

Первый из них – возможность и скорость поступления закачиваемого воздуха в рассматриваемую область пустотного пространства породы. Наличие и значимость этого фактора определяются значительной неоднородностью пород БС по проницаемости (смотри **Часть III**, **IV**): закачиваемый воздух будет обходить менее проницаемые области, фильтрация в которые затруднена. Этот фактор можно назвать **внешним массопереносом** кислорода к зоне реакции [511].

Второй фактор – величина скорости диффузии молекул кислорода в ту часть пустотного пространства, в которую напорная фильтрация затруднена. Он составляет часть так называемого **внутреннего массопереноса** кислорода в зону реакции [511].

Третий фактор – величина скорости диффузии молекул кислорода либо через поверхность раздела нефти и газа либо (при окислении твёрдого ОВ) – через диффузионный слой, всегда существующий на границе породы и пластового (или закачиваемого) флюида, особенно, если учесть гидрофобность пород баженовской свиты (смотри **п. 4.3**). Это – также часть **внутреннего массопереноса** кислорода в зону реакции [511].

Четвёртый фактор – величина истинной химической скорости самой реакции окисления.

Влияние скорости подачи воздуха на кинетику окисления ОВ в выделенном объёме породы (например, в расчётной ячейке) в баженовской свите должно быть достаточно существенно, поскольку в ней наблюдается значительная разница между диаметрами горловин пор и каверн, а также разброс размеров самих пор и каверн в породе (смотри **п. 4.1.6**). Значительно различаются и раскрытости трещин или трещиноподобных пустот в породе (смотри **п. 4.1.6**). Это приводит к значительной разномасштабной пространственной неоднородности пористости и проницаемости (смотри **п. 4.2**). **В результате в некоторых частях пустотного пространства подача кислорода может быть крайне мала, и реакции окисления ОВ могут идти**

при значительном недостатке кислорода и с низкой скоростью, определяемой в значительной степени диффузией.

Поскольку скорость подачи воздуха в зону реакции влияет на процесс окисления, то течение этого процесса будет иметь следующие особенности [511]:

1) величина коэффициента массопередачи воздуха в значительной степени зависит от скорости его потока относительно поверхности минерального скелета;
2) скорость окисления слабо зависит от температуры.

Если проницаемость достаточно велика и реакция окисления ОВ идёт при высокой скорости подачи и избытке кислорода, то кинетика реакции определяется тремя последними из вышеперечисленных факторов, то есть соотношением трёх скоростей [510]:

1) диффузии молекул кислорода в ту часть пустотного пространства, в которую фильтрация газа затруднена;
2) диффузии через пограничные слои между фазами (газ-нефть, газ-адсорбированный слой жидкости или газа на скелете);
3) скоростью самой реакции окисления.

Если химическая скорость реакции окисления много больше скоростей диффузии окислителя к ОВ, то окисление можно считать мгновенным, и этот случай соответствует **диффузионной области протекания гетерогенного окисления [517]**. То есть *скорость окисления определяется диффузией молекул кислорода в поровое пространство малопроницаемых частей породы.* Такой случай характерен для повышенных температур, при которых, согласно формуле Аррениуса, скорость реакций резко возрастает.

Процесс окисления в диффузионной области характеризуется следующими признаками [511]:

1) скорость окисления не зависит от скорости движения газа или жидкости относительно скелета породы;
2) скорость окисления существенно зависит от пористости породы;
3) диффузионное сопротивление возрастает со временем;
4) макрокинетика окисления не имеет ничего общего с истинной химической кинетикой на поверхности, а роль константы скорости реакции играет коэффициент диффузии [517].

В данном случае по мере протекания гетерогенного окисления происходит его торможение, поскольку со временем увеличивается путь диффузии молекул кислорода в динамическом поровом пространстве породы. Величина поглощённого кислорода пропорциональна корню квадратному из продолжительности окисления, а глубина проникновения **L** окислителя зависит от соотношения между коэффициентом диффузии **D** и константой скорости реакции **k;** для первого порядка реакции окисления величина **L** равна [511, 517]:

$$\mathbf{L} = \sqrt{\frac{D'}{k' C^{n+1}}} \ ,$$

где **D´** – эффективный коэффициент диффузии пористой породы, **k´** – эффективная константа химической скорости реакции окисления, **C** – концентрация воздуха (кислорода) на внешней поверхности элементарного объёма породы, **n** – порядок реакции окисления. Эффективный коэффициент диффузии в пористой среде можно оценить по формуле [517]:

$$\mathbf{D´ = D}\ \frac{N}{\xi}\ \frac{\pi l^2}{4},$$

где **D** – коэффициент диффузии в свободном объёме, **N**- число пор на единицу площади сечения, **l**–средний диаметр пор, ξ– коэффициент извилистости пор. Эффективная константа скорости реакции окисления **k´** равна:

$$\mathbf{k´ = \xi\ N \cdot \pi \cdot l \cdot k}.$$

Приведённое соотношение для **L** применимо, если толщина слоя породы **H** в направлении диффузии воздуха много больше **L** [517].

В этом случае макроскопическая скорость окисления может быть оценена по формуле [517]:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \sqrt{\frac{2}{n+1}\ D´\ k´\ C^{n+1}},$$

или

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \mathbf{K_п} \cdot \sqrt{\frac{8}{n+1}\ \frac{Dk}{l}\ C^{n+1}}.$$

Если величина **L** становится сопоставимой с **H**, то макроскопическая скорость реакции будет уже зависеть от отношения **L/H** [517]. Если же скорость реакции будет столь велика, что глубина проникновения станет мала и сравнима с размером пор, то окисление можно считать происходящим только на поверхности элементарного объёма и проникновением воздуха в этот объём можно пренебречь [517].

Если скорость окисления ОВ определяется диффузией через диффузионный слой жидкости или газа на границе раздела фаз, толщиной **δ,** то скорость окисления пропорциональна величине **D/δ**[510].

Для справки укажем, что значения коэффициента молекулярной диффузии **D** газа в газовой среде лежат в интервале $0{,}1 \le \mathbf{D} \le 1$ см^2/сек, а газа в жидкости – в 10^4—10^5 раз меньше, то есть порядка 1 см^2/сут. Для диффузии газа в газе теоретическая величина **D**: а) обратно пропорциональна давлению и б) прямо пропорциональна величине $\mathbf{T^{3/2}}$, где **T** – температура.

Для диффузии газа в жидкости теоретический коэффициент диффузии газов и паров в жидкости прямо пропорционален температуре, но эмпирические формулы несколько отличаются. Например, для коэффициента диффузии двуокиси углерода в воде зависимость от температуры при атмосферном давлении приближённо может быть оценена по формуле [516]:

$$\mathbf{D = 1.09 \cdot 10^{-5} \cdot exp\ (0.0221\ T),}\ м^2/сек.$$

В твёрдых телах зависимость коэффициента диффузии от температуры имеет вид, аналогичный формуле Аррениуса [511]:

$$\mathbf{D = D_0 \cdot exp\ (– E/RT),}$$

где **E** – энергия активации диффузии.

Если скорость окисления определяется скоростью самой реакции окисления, то такой процесс характеризуется следующими признаками:

1) скорость окисления не зависит от скорости газа или жидкости относительно поверхности минерального скелета;
2) скорость окисления слабо зависит от пористости;
3) скорость окисления увеличивается с повышением температуры.

В такой ситуации говорят, что мы имеем дело с **кинетической областью гетерогенного окисления [517].**

При низких температурах энергия активации химических реакций существенно больше, чем энергия активации диффузионных процессов. В таком случае чаще всего кинетика гетерогенного окисления определяется именно скоростью химического превращения и **кинетика окисления описывается формулой Аррениуса**

$$\mathbf{K = A_0\ exp\ [– (E/RT)].}$$

В случае простых реакций, протекающих в одну стадию, входящая в эту формулу величина энергии активации **E** показывает, какой минимальной энергией, в расчёте на 1 моль, должны обладать реагирующие молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию [510].

В случае сложных реакций или реакций, протекающих в несколько стадий, величина **E** не имеет строгого физического смысла, является просто удобным параметром для обобщённого описания результата реакции и обычно называется **эмпирической (кажущейся) энергией активации**.

Отметим, что если скорости диффузии и химическая скорость реакции окисления сопоставимы, то процесс характеризуют как **смешанный**[511].

В столь неоднородном объекте, каким является баженовская свита, именно фильтрационный и диффузионный факторы и величины

параметров D, P, T, δ в значительном числе случаев определяют макроскопическую кинетику окисления ОВ при закачке в пласт воздуха.

Следует отметить, что эти фильтрационные и диффузионные факторы не учитываются в подавляющем большинстве работ по моделированию процессов при ТГВ или ВПГ в пористых пластах[28, 29, 33, 44, 46—50, 51, 52, 54, 55, 57, 58, 72, 151, 160, 489, 505, 506 и другие]. Причина этого, видимо, в том, что их учёт весьма сложен. Если такие процессы значимы, то макроскопическая кинетика реакций окисления ОВ в элементарном объёме пласта должна сложным образом зависеть от:

– величины и распределения пористости;
– относительных размеров пор и горловин пор;
– наличия и раскрытости трещин или трещиноподобных пустот;
– величин проницаемости **внутри элементарных объёмов**, на которые разбивается пространство породы при моделировании.

При окислении нефти, а не твёрдого ОВ (керогена) эти факторы несколько менее значимы, поскольку закачиваемый воздух вытесняет нефть и находится с ней в непосредственном соприкосновении во всём пространстве динамической пустотности. К тому же толщина пограничного слоя между нефтяной и газовой фазами с ростом температуры уменьшается, а коэффициент диффузии растёт; следовательно, и скорость массопереноса через границу фаз возрастает. Если же закачка воздуха планируется на традиционном коллекторе, сравнительно однородном по проницаемости, то дополнительно и роль фильтрационного фактора уменьшается.

Поэтому **при моделировании окисления нефти**, особенно в традиционных коллекторах, в качестве макроскопической модели её окисления обычно принимается химическая кинетика с использованием формулы Аррениуса [28, 29, 33, 44, 46—50, 51, 52, 54, 55, 57, 58, 151, 160, 489, 505, 506].

Для окисления твёрдого ОВ (керогена), входящего в состав скелета в столь неоднородном коллекторе, корректное определение кинетики окисления требует более тщательного подхода.

Насколько можно судить по опубликованным данным, этот вопрос для применения ТГВ в БС пока в должной мере не исследован.

5.6.4.2. Самовозгорание ОВ

Определение и оценки температуры самовозгорания ОВ

Хорошо известно [504], что углеводороды при контакте с воздухом способны к самовозгоранию. При наличии контакта вещества с воздухом, а иногда – при дополнительном нагреве, можно достигнуть такой температуры,

при которой в веществе начинается медленная реакция окисления. Она сопровождается выделением тепла, и вещество начинает нагреваться выше начальной температуры – или той, до которой его первоначально нагрели.

Однако вместе с выделением тепла и повышением температуры происходит и теплоотдача от вещества в окружающую среду. При малой скорости окисления величина теплоотдачи превышает выделение тепла, поэтому температура, после некоторого повышения, начинает снижаться и самовозгорания не происходит. Если скорость выделения тепла велика, или если смесь нагреть извне до более высокой температуры, то одновременно увеличивается как скорость выделения, так и скорость отдачи тепла.

Скорость отдачи тепла обычно зависит от температуры по степенному закону, а скорость окисления – экспоненциально (по формуле Аррениуса). Поэтому при достижении определённой температуры тепловыделение начинает превышать теплоотдачу, и **окисление начинает интенсивно ускоряться, охватывая всё новые части вещества, то есть начинается его самовозгорание [517].**

Температура начала роста скорости окисления и его распространения на области вещества, примыкающие к зоне реакции, и называется температурой самовозгорания (самоокисления, автоокисления, самовоспламенения, самоокисления и тому подобное). Некоторые значения температур самовозгорания разных материалов приведены в таблице **Приложения 2**.

Горючие сланцы и кероген не являются исключением. При этом в атмосферных условиях часто дополнительного подогрева не требуется: самовозгорание этих веществ может произойти за счёт накопления тепла от процесса их окисления кислородом атмосферного воздуха. Такие явления имеют место в отвалах, кучах кусков горючих сланцев [391, 399, 513], а также при большой концентрации пыли сланцев или керогена в воздухе [514, 515] – выше 25 г/м^3.

Таким образом, согласно представлениям, развитым Н.Н. Семёновым и Д.А. Франк-Каменецким [517], возможность и характер протекания реакций окисления определяется балансом тепловой энергии, генерируемой в элементарном объёме породы и отводимой от него.

Более общее условие возникновения самовозгорания [497] состоит в том, чтобы генерируемое тепло превосходило то его суммарное количество, которое необходимо для:

– нагрева всего элементарного объёма породы, содержащего ОВ;
– испарения содержащейся в породе воды;
– компенсации тепла, потребляемого при эндотермических реакциях;
– компенсации потерь тепла на прогрев материала за пределами зоны реакций за счёт кондуктивной, конвективной и радиационной теплопередачи.

Согласно работе [517] в зависимости от соотношения генерируемого и расходуемого количества теплоты устанавливается **два типа режимов окисления**:

1) со слабым возрастанием температуры, с малыми разогревами и небольшими абсолютными скоростями окисления;
2) почти адиабатический, соответствующий очень быстрому протеканию окисления, с резким ростом температуры – режим горения [518].

Между ними наблюдается переходная область с нестационарным режимом возгорания. Качественно это можно проиллюстрировать так называемой диаграммой Н.Н. Семёнова, показанной на **рис. 5.6.56**.

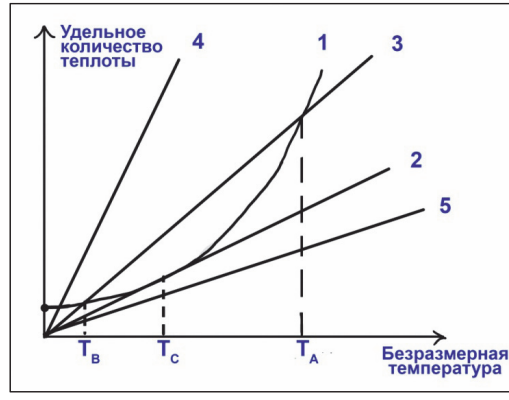


Рис. 5.6.56. Качественная картина баланса тепла при окислении (построено по данным работы [517]);
1 – кривая теплоприхода за счёт химической реакции; **2—5** – различные возможные положения кривой теплоотвода за счёт кондуктивной теплопередачи из зоны реакции; **5** – внутри области возгорания, **2** – на пределе; $\mathbf{T_c}$ – температура самовозгорания, $\mathbf{T_a}$ и $\mathbf{T_в}$ – температуры неустойчивого изотермического окисления

Качественный анализ температуры возгорания нефти при высокотемпературном окислении (горении) в случае ВПГ проведён в работе [519]. Принятые при этом упрощающие предположения заключались в следующем.

1. Реакция высокотемпературного окисления (горения) нефти не зависит от продуктов реакции.

2. Реакция высокотемпературного окисления (горения) нефти является реакцией первого порядка по концентрации кислорода и имеет нулевой порядок по отношению к другим горючим материалам.

3. Количество генерируемого тепла пропорционально скорости реакции окисления и разности между температурой системы **T** и некоторой температурой $\mathbf{T_0}$ – температурой начала высокотемпературного окисления (горения).

При этих предположениях количество генерируемого тепла $\mathbf{Q_1}$ может быть представлено в виде [519]:

$$\mathbf{Q_1 = A\,(T - T_0)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)},$$

где: $\mathbf{Q_1}$ – количество генерируемого тепла, Дж; **E –** энергия активации, Дж/моль; **R –** универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); **T –** абсолютная температура системы; **A** – безразмерная эмпирическая константа; **n** – величина порядка 0,5—1,0.

4. Предполагается также, что количество уносимого тепла $\mathbf{Q_2}$ **,** как и генерируемого тепла, зависит от разности температур **(T – T₀)**по степенному закону:

$$\mathbf{Q_2 = B\,(T - T_0)^m},$$

где **B** и **m –** эмпирические константы, $\mathbf{m \geq 1}$.

По Н.Н. Семёнову и Д.А. Франк-Каменецкому [517] (смотри также **рис. 5.6.56**) начало воспламенения определяется из условий баланса генерации и отвода тепла:

$$\mathbf{Q_1 = Q_2},$$

$$\mathbf{\frac{d\,Q_1}{d\,T} = \frac{d\,Q_2}{d\,T}}.$$

Тогда:

$$\mathbf{T_0 = \frac{E}{4(m-n)R}}.$$

Из этой простой формулы видно, что, чем выше энергия активации соединения УВ, тем при большей температуре начинается его интенсивное окисление. Этот результат получен экспериментально в других многочисленных работах по изучению окисления нефтей кислородом воздуха (смотри обзор [69]). Например, в работе [506] отмечено, что, хотя асфальтены участвуют в реакциях низкотемпературного окисления, экзотермические реакции с этой фракцией идут лишь при очень высоких температурах.

В низкотемпературной области в асфальтенах не получено никакой потери массы за счёт дистилляции или низкотемпературного окисления, тогда как во фракции *saturates* в области низкотемпературного окисления наблюдалась значительная потеря массы.

В низкотемпературной области какая-то часть тепловыделения обусловлена реакциями с асфальтенами, но в высокотемпературной области именно они являются основным генератором тепла.

В ряде экспериментов (смотри обзор [69]) получено, что тепловыделение реакций с *saturates* и *aromatics* выше, чем реакций со смолами и асфальтенами.

При исследовании чистых парафинов и их смесей с нефтями получено, что образцы парафинов обнаруживают наибольшую активность в низкотемпературной области, и именно в этой области при окислении выделяется наибольшее количество тепла. При калориметрии температурные пики в низко- и высокотемпературной областях с ростом молекулярной массы парафинов сдвигаются в сторону более высоких температур, и тепловыделение возрастает [395, 523, 524].

По оценкам авторов работы [519], для энергий активации порядка 70—85 Дж/моль и плотностей нефти от 0,8927 до 0,9465 г/см^3 разность **(m – n)** составляет порядка 3,40—4,15, и в среднем равна 3,65.

Используя данное простое соотношение и экспериментальные данные, авторы работы [519] пришли к выводу, что низкотемпературное окисление вязкой нефти начинается в интервале температур 150—350°C, а высокотемпературное – при температуре выше 400°C. В среднем в качестве **температуры начала высокотемпературного окисления вязкой нефти предлагается принять величину 343°C.**

Несколько отличный и сравнительно простой критерий возгорания материала при контакте с кислородом воздуха приведён и в работе [521]. Сделанные в работе упрощающие предположения сводятся к следующему.

– материал гомогенен и изотропен в отношении химических и тепловых свойств;
– выделение тепла – объёмное;
– тепло генерируется только одной экзотермической реакцией;
– энергия активации достаточно высока и выполняется условие $\mathbf{(E/R \cdot T) \gg 1}$;
– передача тепла происходит только кондуктивным путём;
– число Био (смотри **п. 6.5.3.1**) достаточно велико и поверхность тела находится при одной и той же начальной температуре.

Тогда возможность возгорания определяется величиной критерия $\boldsymbol{\delta_1}$ [521]:

$$\frac{\rho\, Q\, A}{\lambda} \cdot \frac{E\, l^2}{R\, T_0} \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}} = \boldsymbol{\delta_1},$$

где **Q** – теплота реакции (кДж/г); **ρ** – плотность материала (кг/м^3); **A** – предэкспоненциальный множитель в формуле Аррениуса; **R** – универсальная газовая постоянная (равная 8,314 Дж/моль·К); **E** – энергия активации (Дж/моль); $\mathbf{T_0}$ – начальная температура, **λ** – коэффициент теплопроводности, **l**

– характерный размер элементарного объёма породы (для куба – половина длины).

Если же окисление контролируется диффузией кислорода, то возможность самовозгорания, определяется величиной безразмерного критерия δ_2 [522]**:**

$$\frac{E}{R\,T_0^2}\;\frac{Q\,D(T)}{\lambda}\,C_o = \delta_2\ ,$$

где: C_o – начальная концентрация кислорода в свободном объёме**;** $D(T)$ – коэффициент диффузии, равный $D(T) = (0{,}66\ K_п)\cdot D_0(T)$**,** а коэффициент диффузии в свободном воздухе $D_0(T)$ равен:

$$D_0(T) = 0{,}18 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1.75}.$$

Для каждой формы выбранного объёма материала существует своё критическое значение δ, при котором объём способен к самовозгоранию. При этом величина δ не зависит от характера экзотермической реакции возгорающегося материала, а зависит только от баланса тепла в рассматриваемом объёме [522] и определяется экспериментально.

Период индукции самоокисления (самовозгорания)

Начальный период окисления, когда концентрация активного промежуточного продукта и скорость реакции малы по сравнению с их величинами в период экспоненциального роста, называется **периодом индукции [509, 517]**. Как отмечалось выше, наличие такого периода индукции характерно для реакций с вырожденным разветвлением цепи, то есть когда разветвление достигается не в каждом элементарном акте с участием активных частиц, а при накоплении некоторого количества промежуточного малоустойчивого продукта, при распаде которого образуются новые активные частицы [507]. *Такой период индукции, который можно назвать химическим*, наблюдался экспериментально при окислении различных фракций нефтей кислородом воздуха [395, 523, 524]. В тщательных экспериментах по изучению окисления фракции *saturates* установлено наличие индукции. При окислении более тяжёлых фракций индукция не наблюдалась.

В опытах по окислению юрской нефти в замкнутой системе [509] на кинетических кривых выделялся период индукции (τ),после завершения которого скорость окисления быстро увеличивалась и окисление шло с приблизительно постоянной (максимальной) скоростью (V_{max}). Постепенно скорость поглощения кислорода замедлялась – из-за уменьшения его количества в замкнутой системе. Полученная обобщённая кривая поглощения кислорода при окислении нефти приведена на **рис. 5.6.57**.

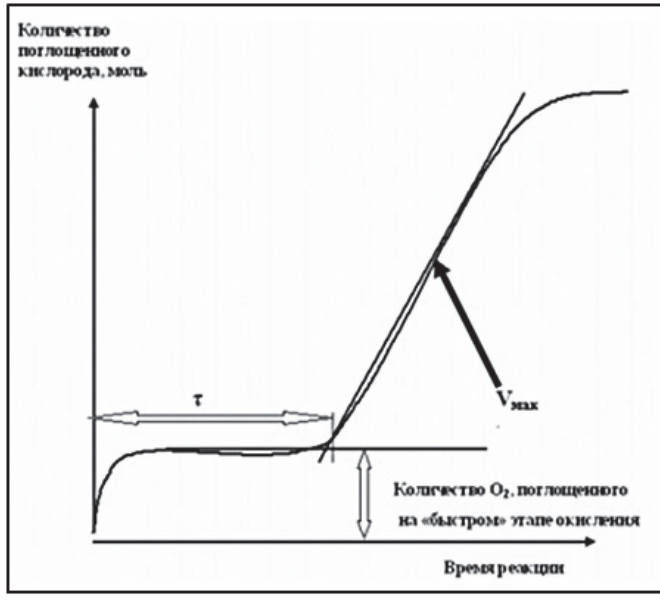


Рис. 5.6.57. Обобщённая кинетика окисления нефти юрских пластов [509]

Наличие периода индукции отмечено и при горении асфальтенов с образованием кокса (смотри обзор [69]).

При окислении или горении ОВ **в пласте** у периода индукции есть и ещё один аспект: как показано выше, для начала самоподдерживающейся реакции окисления необходимо нагреть не только окисляемое ОВ, но и весь прилегающий к скважине объём породы до определённой температуры.

Такой период индукции, который можно назвать периодом тепловой индукции, в работе [52] для самовозгорания нефти в баженовской свите принят равным 10 суткам, а период индукции самовозгорания нефти при ВПГ для нефтяных месторождений с пластовой температурой 50—60°С составляет около 10—20 суток [528].

Как и в случае термолиза, на процесс самовозгорания и динамику окисления ОВ существенное влияние оказывает **состав минерального скелета породы, что подробнее рассмотрено ниже. Но существует множество иных факторов, определяющих возможность и температуру начала лавинообразного самоподдерживающегося процесса окисления ОВ в породе вообще и в породах баженовской свиты в частности.** В этом пункте кратко рассмотрены некоторые из них.

Некоторые факторы, определяющие температуру самовозгорания (самоокисления)

Состав ОВ

Температура самовозгорания зависит от состава ОВ. Как уже отмечено выше, чем больше энергия активации окисления, тем при большей температуре становится возможен процесс самоокисления. Соответственно, возгорание насыщенных УВ начинается при более низких температурах, чем смол и асфальтенов. Это подтверждается результатами многочисленных экспериментов – например, в работах [395, 501, 506, 523,525, 526]; смотри также материалы специального обзора [69].

Например, в статье [526] утверждается, что при окислении УВ в химическом реакторе с продувкой воздуха первыми в реакцию вступают предельные УВ – алканы, парафины. При этом для парафинов ни температура самовозгорания, ни длительность периода индукции от их молекулярной массы не зависят.

Вообще, вполне очевидно, что, при разном составе ОВ как температура нача́ла, так и характер, и результат окисления различаются.

Например, в работе [501] исследовалось окисление образцов горючих сланцев двух различных месторождений Турции, естественно, различавшихся по своему составу. Температура начала окисления для образца сланца из месторождения Ulukışla составила 244°C, а для месторождения Himmetoğlu – всего 197°C.

В работе [481] исследовалось одновременное окисление и термолиз образцов горючего сланца месторождения Green River, а также полученного из них до экспериментов декарбонизованного керогена и содержащегося в исходной породе битумоида.

Содержание керогена в породе в среднем составляло 29,17%, а битумоида – 3,67%. Результирующие потери веса образцов в разных температурных интервалах приведены в **таблице 5.6.27**, а некоторые из полученных результатов – на **рисунках 5.6.58 и 5.6.59**.

Образец	Потеря веса, %		
	Испарение воды и летучих компонент 35—200°C	Низкотемпературный интервал 200—600°C	Высокотемпературный интервал 600—800°C
Горючий сланец	0,44	29,17	15,92
Декарбонизованный кероген	1,23	47,15	0,72
Битумоид	4,78	93,45	1,49

Таблица 5.6.27. Результат одновременного окисления и термолиза образца горючего сланца месторождения Green River, декарбонизованного керогена и битумоида [481]

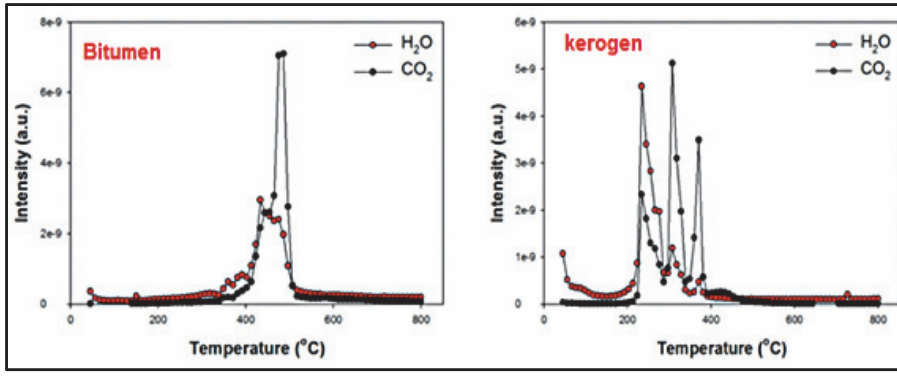


Рис. 5.6.58. Результаты комплексного исследования методами ТГА и масс-спектрометрии продуктов одновременного окисления воздухом и термолиза декарбонизованного керогена и битумоида [481]; темп нагрева 10°С/мин

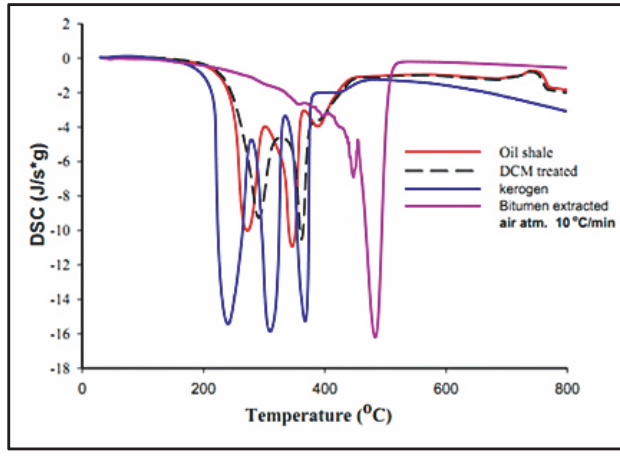


Рис. 5.6.59. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии при одновременном термолизе с темпом нагрева 10°С/мин и продувке воздухом [481]; образцы: горючего сланца; сланца, обработанного дихлорметаном; керогена; битумоида

Из данных таблицы видно,что результат такого комплексного воздействия на кероген и битумоид, отличающиеся по своему составу (смотри **п. 5.3.1.2**), оказывается совершенно различным, что прекрасно иллюстрирует и **рис. 5.6.59**.

Отметим, что по этим причинам в работе [532] подчёркивается, что перед началом лабораторных исследований по окислению нефти на керне «необходимо определить: входит ли в состав породы твёрдая органическая составляющая (кероген), так как его наличие может существенно повлиять на параметры процессов окисления».

Для ТГВ в баженовской свите вариации состава ОВ крайне важны, поскольку в этом объекте состав ОВ крайне сложен как по химическому составу, так и по фазовому состоянию, и изменяется как по вертикали, так и по латерали (смотри **пп. 5.3и 5.4**).

Это означает, что самовозгорание (или самоокисление) не будет происходить мгновенно, а займёт некоторое время, пока все фракции и компоненты ОВ не вступят в реакцию.

Если, как это почти всегда имеет место на практике, элементарный объём породы при моделировании достаточно велик (первые десятки метров), а ОВ в нём неоднородно по составу, то формулировка способа определения среднего времени или динамики самовозгорания (самоокисления) ОВ в таком объёме требует специального исследования.

Диффузионные параметры

Поскольку диффузия кислорода воздуха оказывается одним из определяющих факторов для начала самовозгорания (самоокисления), то **температура самовозгорания (самоокисления) ОВ будет зависеть от величины пористости и среднего размера пор, в значительной степени определяющих скорость диффузии.**

Считается (смотри обзор [69]), что при температурах до 140°С реакции окисления протекают медленно [33] и диффузия молекул кислорода к нефти оказывается более быстрым процессом [33]. Поэтому при низких температурах именно скорость химической реакции определяет кинетику окисления. При больших температурах можно считать, что сама химическая реакция протекает мгновенно, и макрокинетику окисления определяет именно диффузия.

При сильной неоднородности в пределах элементарного объёма породы определяющих диффузию параметров температура самовозгорания (самоокисления) будет сложным образом зависеть от неоднородности и пористости, размеров пор и величины проницаемости.

Способ учёта этого фактора при определении среднего времени или динамики самовозгорания (самоокисления) ОВ в элементарном объёме породы при моделировании ТГВ требует специального исследования.

Давление

По той же причине – влияние диффузии – температура самовозгорания (самоокисления) будет существенно зависеть от давления. Подобное утверждение содержится в работе [497], однако вопрос этот мало исследован. Причина состоит, видимо, в том, что все работы по окислению с целью выработки технологии переработки горючих сланцев, утилизации различных

отходов, обеспечения пожарной безопасности и тому подобное проводились или для атмосферных условий, или для неглубоко залегающих пластов.

Одной из немногих работ, где исследовалось влияние давления на температуру самовозгорания (самоокисления) нефти и иных УВ жидкостей, является работа [651]. Изучались кривые тепловыделения на дифференциальном сканирующем калориметре при давлении до 10 МПа при окислении ряда УВ жидкостей: нефти (плотность 0,856 г/см^3 и вязкость – 31,08 мПа · с), льняного, подсолнечного, рапсового масел и дизельного топлива. С ростом давления зафиксировано увеличение тепловыделения, а также – смещение в сторону более низких температур пика кривой тепловыделения и температуры начала роста тепловыделения (названной в цитируемой работе «температурой, способствующей самовоспламенению»). Для последней в интервале давлений 2—9 МПа получена линейная зависимость от давления: **T = 192,95—0,6046 P.**

В баженовской же свите мы имеем пластовые давления на уровне 30—60 МПа, и этот фактор необходимо принимать во внимание. Исследование влияния столь высоких давлений на окисление углеводородных жидкостей, содержащихся в породе БС, насколько можно судить по опубликованным данным, не проводилось.

Плотность нефти

Считается, что добычу нефти на традиционных месторождениях методом ТГВ нецелесообразно проводить при плотностях нефти выше 0,876 г/см^3 [526] – поскольку, как указано выше, именно лёгкие компоненты нефти окисляются быстрее всего. Однако, с другой стороны, есть результаты, показывающие, что сама по себе величина плотности не влияет на значение температуры самовозгорания и длительность периода индукции [526].

Этот вопрос требует специального исследования.

Топология расположения керогена и динамической пустотности

Наибольшую сложность представляет определение температуры самовозгорания твёрдой фазы ОВ – керогена, и количества выделяемого тепла при его окислении. Для реализации окисления (горения) этого вида ОВ необходим его контакт с закачиваемым воздухом. То есть, **окисление будет происходить только на той *части поверхности динамического пустотного пространства*, которая выполнена керогеном.**

А количество получаемого тепла будет определяться также и *величиной объёма керогена*, который имеет общую поверхность контакта с динамической пустотностью.

Иными словами, возможность и температура самовозгорания (самоокисления) керогена, количество выделяемого тепла и продуктов окисления определяются в значительной мере топологией взаимного расположения объёмов керогена и динамической пустотности, по которой воздух поступает в породу.

Сложность проблемы состоит в том, что взаимное расположение керогена и динамической пустотности необходимо оценивать на разных иерархических уровнях неоднородности. Очевидно, что для практических приложений требуется найти методику оценки среднего (по элементарному объёму породы) значения площади контакта керогена и динамической пустотности, а также объёма керогена, геометрически связанного с динамической пустотностью. В описывающих массоперенос при ТГВ уравнениях эти величины в числе иных параметров будут определять количество тепла, которое может быть генерировано при окислении собственно керогена – в дополнение к теплу, образующемуся при окислении нефти.

Однако, как представляется, на сегодняшний день нет методов оценки этих параметра при наличии сильной иерархической неоднородности, и, насколько можно судить по опубликованным данным, пока это вопрос не исследован.

Отличие лабораторных и пластовых данных

Необходимо подчеркнуть, что **перенос результата лабораторного определения температуры самовозгорания (самоокисления) на пластовые условия представляет собой непростую проблему.** Дело в том, что лабораторное определение температуры самовозгорания (самоокисления) обычно производится:

а) при атмосферном или близком к нему давлении,

б) с раздробленной или размолотой породой, содержащей ОВ.

Оба эти обстоятельства весьма существенно влияют на значение температуры самовозгорания. Последняя определяется балансом тепла в элементарном объёме породы – генерируемого и теряемого, в первую очередь, за счёт теплоотдачи. Теплоотдача, в свою очередь, зависит от величины поверхности, с которой тепло отдаётся в окружающее пространство. В размолотой породе, заключённой в лабораторный реактор, такая поверхность зависит от размера частиц.

По этой причине температура самовозгорания (самоокисления) насыпных образцов зависит от размеров частиц [497, 499, 521, 522, 527]. Например, с увеличением размера частиц песка может уменьшаться скорость окисления, ввиду уменьшения удельной поверхности топлива [527]. При

больших размерах зёрен установление теплового равновесия между твёрдой и газовой фазами может потребовать значительного времени. Поэтому и пик температуры на фронте окисления, и скорость его распространения для гравия ниже, чем для песка [527].

Суммарная поверхность и соответственно величина теплоотдачи имеют в насыпной лабораторной среде совсем иную величину, чем в массиве породы, что проиллюстрировано на **рис. 5.6.60** [522]. В массиве, кроме границ пласта, которые могут быть достаточно удалёнными от зоны окисления, отсутствуют границы реактора, важные в лабораторных экспериментах. Могут также отсутствовать и границы отдельных частиц, если порода не имеет блочного строения. Но даже и в этом случае размеры и внешняя поверхность частиц породы в реакторе чаще всего заметно отличаются от таковых для природных блоков или микроблоков породы – обычно в лабораторных условиях они намного меньше.

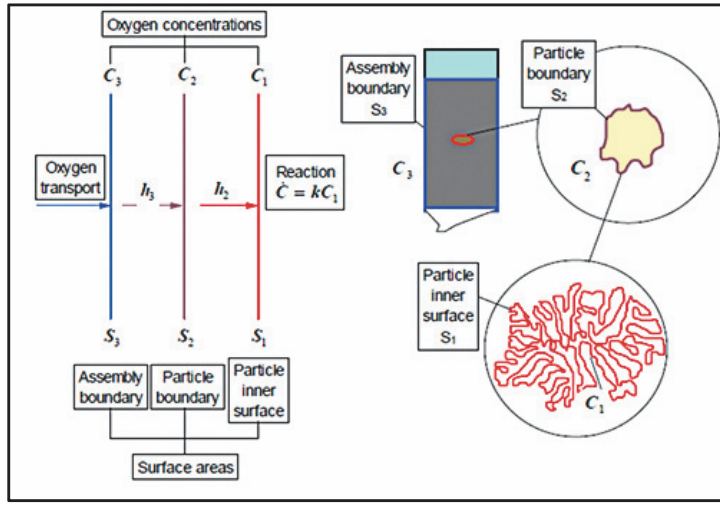


Рис. 5.6.60. Схематическое изображение различных зон и поверхностей при лабораторных экспериментах по изучению гетерогенных реакций окисления дроблённой породы [522]

Если опыты по окислению проводятся в проточном реакторе [501], то на температуру начала самоокисления раздробленных образцов горючего сланца существенно влияет темп нагрева, правда, при темпах 10—50°С/мин, которые намного выше, чем темпы нагрева при ТГВ. Авторы работы [501] объясняют это тем, что при больших темпах сокращается время пребывания окисляемого реагента в зоне реакции.

По указанным причинам переход от лабораторных величин температуры самовозгорания (самоокисления) к величинам, характерным для пласта в целом, требует специального анализа, который для баженовской свиты пока не проведён – насколько можно судить по опубликованным данным.

Порядок величины температур самовозгорания (самоокисления) различных ОВ

Как указано выше, данные лабораторных экспериментов по определению температуры самовозгорания (самоокисления), – и даже вообще изучению динамики этого процесса, – дают результаты, не вполне соответствующие тем, которые характерны для массива пород в пласте. Тем не менее полученные сведения, конечно, позволяют получить некоторое представление о порядке величин температур самовозгорания (самоокисления). Поэтому в **Приложении 2** приведена таблица температур самовозгорания (самоокисления) различных веществ. Различие состава исследованных ОВ, методик эксперимента и условий измерений, размеров частиц изучаемого вещества и иные различия позволяют из данных таблицы делать только качественные выводы. Основной вывод из данных таблицы **Приложения 2**, наверное, состоит в том, что *неполное (низкотемпературное) самоокисление* для большинства лёгких нефтей начинается при температурах 90—140°С. Для тяжёлых нефтей и керогена эти температуры лежат ближе к 160°С. Несколько выше начало *самоокисления (низкотемпературного)* в горючих сланцах и породах баженовской свиты – можно сказать, что в среднем оно начинается при 200—215°С. Однако, в работе [534] начало окисления в реакторе пород Гальяновского месторождения баженовской свиты отмечено уже при 150°С. По данным группы ВНИИнефть, температура самовозгорания (самоокисления) на одном из соседних с Гальяновским месторождений оказалась равной 197°С – **при давлении 33 МПа** [651].

Самовозгорание (высокотемпературное самоокисление) ОВ начинается в большинстве случаев с 350°С, и только в работе [534] возгорание пород Гальяновского месторождения БС отмечено уже при 220°С.

Однако эксперименты, проводимые в атмосферных условиях и на раздробленных образцах, геолого-физическим условиям залегания пород баженовской свиты не соответствуют, и их результаты должны рассматриваться как сугубо ориентировочные. Для пластовых условий реальные значения температур самовозгорания (самоокисления) могут существенно отличаться от величин, приведённых в таблице **Приложения 2**.

5.6.4.3. Окисление ОВ при различных температурах; низкотемпературное и высокотемпературное окисление

Различные типы окисления ОВ при разных температурах

Хорошо известно, что процесс окисления ОВ протекает совершенно по-разному в различных температурных интервалах [48, 69, 489, 524, 525, 528, 529, 530, 536], и считается сложным многостадийным процессом [538, 554].

Но, как правило, этот многостадийный процесс разделяется на две стадии: низкотемпературное окисление (НТО) и высокотемпературное окисление (ВТО) [48, 69, 489, 524, 525, 528. 529, 530, 536] (более подробная библиография содержится в работе [525]).

Первый тип реакций (НТО) представляет собой неполное окисление (смотри выше **п. 5.6.4.1**).

Второй тип реакций (ВТО), по сути, является реакциями горения, в результате которого в конечном счёте образуются CO_2 и H_2O, или иные продукты, которые далее не окисляются.

Это разбиение обусловлено тем, что при исследованиях окисления нефтей на измеряемых кривых наблюдаются характерные пики, соответствующие этим двум типам реакций окисления – смотри **рис. 5.6.61** и **5.6.62**.

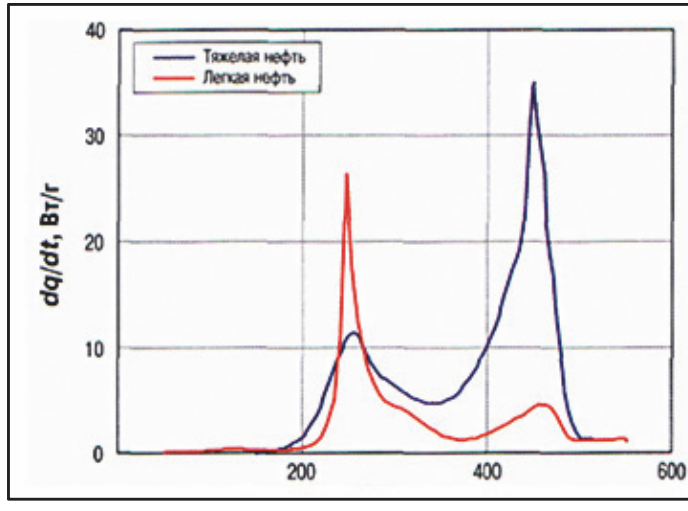


Рис. 5.6.61.Характерный вид кривых зависимости тепловыделения от температуры для лёгкой (Западная Сибирь) и тяжёлой (Венесуэла) нефтей [530]

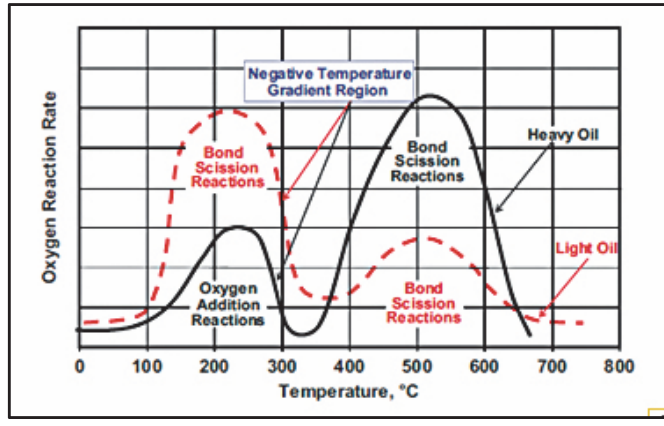


Рис. 5.6.62. Схематическая кривая потребления кислорода в зависимости от температуры для лёгких (красная пунктирная) и тяжёлых (чёрная сплошная) нефтей [537]

Однако такое упрощённое разбиение часто заменяется более дробным, в соответствии с чем разработаны более детальные схемы разбиения всей температурной шкалы реакций окисления ОВ (от 20 до 800°С), зависящие от характера ОВ, цели исследования и других факторов [489, 536]. Одна из них, для нефти Neilburg, приведена в **таблице 5.6.28**.

Температурный интервал, °С	Происходящие процессы
40—270	Испарение воды, дистилляция УВ, НТО
270—370	Дистилляция УВ, НТО
370—560	Термодеструкция УВ, ВТО
560—750	Коксование, ВТО, разложение компонентов минерального скелета

Таблица 5.6.28. Разбиение температурной шкалы реакций окисления ОВ [536]

Часто вводят и этап среднетемпературного окисления (СТО); например, используя следующее разбиение интервала температур [533]:

– дистилляция (фракционирование, возгонка),
– низкотемпературное окисление (НТО),
– среднетемпературное окисление (СТО),
– высокотемпературное окисление (ВТО),
– разложение минеральных компонент и углеродистого остатка.

Иногда этапы НТО и СТО объединяют, и окисление рассматривают как происходящее в три этапа: дистилляция, СТО, ВТО [408, 481, 553, 554].

В работе [613] в экспериментах на трубе горения (заполненной смесью песка и кусочков керна пород БС) начало этапа низкотемпературного

окисления зафиксировано при 146°С, максимальная температура на этом этапе – 219°С, окончание периода отрицательных градиентов температуры – 263°С.

Некоторые общие особенности реакций окисления ОВ при разных температурах

Несмотря на различия в протекании реакций окисления в различных температурных интервалах, следует указать ряд их общих особенностей. **Прежде всего, их кинетика и результат зависят от факторов, рассмотренных выше при анализе температуры самовозгорания:**

– состав ОВ,
– величина диффузионных параметров и соотношение скоростей диффузии и химических реакций,
– пластовое давление, при котором протекают реакции,
– топология взаимного расположения твёрдого ОВ (керогена) и динамической пустотности,
– сложность переноса данных лабораторных экспериментов на случай реального пласта.

К сожалению, приходится констатировать, что эти вопросы слабо исследованы даже для более или менее аналогичных баженовской свите пород – горючих сланцев, поскольку для технологии их переработки окисление является вспомогательным процессом, а не основным. Некоторое исключение составляет низкотемпературное окисление некоторых китайских сланцев для получения органических кислот.

При этом на основании многочисленных экспериментов считается важным для проектирования и реализации ВПГ и ТГВ изучить (по крайней мере, в лабораторных условиях) ряд характеристик процессов окисления: наличие углеводородного горючего, величину пиковой температуры окисления, значение скорости продвижения фронта окисления, влияние матрицы породы на окисление ОВ [553].

Для баженовской свиты эти вопросы крайне слабо изучены.

Некоторые химические особенности этапов окисления ОВ

Этап низкотемпературного окисления

На этом этапе окисления кислород воздуха взаимодействует прежде всего с исходным ОВ пород баженовской свиты. Как указано выше, продуктами реакций являются различные кислородсодержащие соединения, которые представлены альдегидами, спиртами, кетонами, гидроперекисями, карбоновыми кислотами, фенолами и так далее [28, 33, 69, 505, 506, 536, 539, 540, 554] (смотри также **п. 5.6.4.1**). При НТО китайских горючих сланцев

(температура 155°С) получены водно-растворимые и водно-нерастворимые органические кислоты [547].

Количество образующихся при НТО оксидов углерода крайне незначительно.

Приближённо можно сказать, что этот тип реакций преобладает при окислении *тяжёлых нефтей* при температурах 160—350°С, а при окислении *лёгких нефтей* – при температурах ниже 150°С. Однако отмечается [28], что в действительности трудно указать температурный интервал их возникновения, ввиду зависимости температуры начала таких реакций от свойств нефти.

Следует отметить, что – насколько можно судить по опубликованным данным – *состав и выход* продуктов НТО органического вещества пород баженовской свиты весьма мало исследованы, и в основном – на качественном, а не количественном уровне.

Реакции НТО горючих сланцев преимущественно являются: а) гетерогенными [69,536], б) радикально-цепными**, хотя при низких температурах (порядка 120—150°С) возможны и реакции с присоединением кислорода без заметного отщепления H_2O и CO_2** [509, 531, 534, 535]. Например, при исследовании окисления прибалтийского горючего сланца воздухом при температурах ниже 170°С, в результате сравнения состава керогена до и после окисления было установлено, что при столь низких температурах удаление одного атома углерода и четырёх атомов водорода связано с присоединением одного атома кислорода. На основании этого факта и с учётом установленной формулы горючего сланца, имевшей вид $C_{26}H_{38}O_3$, процесс окисления керогена прибалтийских сланцев при НТО был представлен в виде следующих химических уравнений [535]:

$$C_{26}H_{38}O_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + C_{25}H_{34}O_4,$$

$$C_{26}H_{38}O_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4H_2O + 2CO_2 + C_{24}H_{30}O_5\,.$$

Вывод о наличии молекулярного, а не радикально-цепного механизма окисления при низких температурах сделан и в работе [509], в которой изучали окисление юрской нефти при температурах ниже 200°С, и в работе [531] при аналогичном исследовании вязкой нефти пластов ПК сеноманского горизонта, а также в статье [534], где окисление органического вещества рассматривалось в породах баженовской свиты. Высказано предположение, что по этому механизму окисляются при низких температурах легкоокисляющиеся компоненты ОВ, содержащиеся, видимо, в смолах.

Если исходное ОВ и продукты его термолиза и окисления представлены в виде четырёх фракций SARA (saturates, aromatics, resins, asphaltenes, то есть насыщенные УВ, ароматические соединения, смолы и асфальтены; смотри

обзоры [69, 536]), то получаемые при НТО продукты, скорее всего, попадут во фракцию асфальтенов.

При НТО практически не генерируется заметных количеств углеродистого остатка (смотри обзоры [69, 536]). Поэтому максимальная температура фронта окисления при НТО, даже в случае тяжёлых нефтей, сравнительно низка – всего 350°С, а для лёгких нефтей – в большинстве случаев ниже 200°С [553]. Кроме того, при НТО тяжёлых нефтей фронт закачиваемого кислорода может обгонять температурный фронт. Тогда происходит предварительное окисление ОВ перед приходом фронта с максимумом температуры [536].

Реакции НТО – экзотермические, причём количество выделяемого тепла достигает 376,4—439,9 кДж на 1 моль затраченного кислорода.

Сведения о количестве тепла, выделяемого при различных реакциях, содержатся в работах [33, 529], в частности:

- при полном сгорании или окислении до карбоновой кислоты (с получением H_2O + углеродсодержащая жидкость) высвобождается примерно **439,6 кДж/моль O_2**;
- при образовании группы CO (с получением окиси углерода, альдегида, кетона) – **355,9—397,7 кДж/моль O_2**;
- при образовании спиртов – **293—376,8 кДж/моль O_2**;
- в реакции пероксидации выделяется **104,7—146,5 кДж/моль O_2**, но перекиси, как нестабильные соединения, стремятся к разложению на вторичные продукты окисления (смотри **п. 5.6.4.1**); с учётом этого обстоятельства количество выделяемого в таких реакциях тепла значительно больше.

Асфальтены практически не окисляются на этапе НТО, в отличие от фракции *saturates*, которая окисляется именно на этом этапе. Степень окисления фракций *aromatics* и *resins* при НТО занимает промежуточное положение между двумя указанными [536]. Считается также, что при НТО в результате окисления ароматических соединений образуется фракция *resins* [536].

Следует подчеркнуть также одно весьма важное обстоятельство. **Реакции НТО вызывают увеличение вязкости и плотности нефти, увеличение её молекулярной массы и доли в ней асфальтенов [**28, 48, 69, 505, 506, 554].

Это связано прежде всего с тем, что вообще с увеличением молекулярной массы углеводорода скорость его окисления растёт. Например, скорость окисления н-октана (**C_8H_{18}**) в 200 раз, а н-декана (**$C_{10}H_{22}$**) – почти в 1400 раз больше, чем скорость окисления н-пентана (**C_5H_{12}**) [528]. Была зафиксирована более низкая (в 5—10 раз) скорость реакции окисления лёгких фракций нефти по сравнению с тяжёлыми фракциями[31, 44, 46, 48, 50—53, 489].

Значительные изменения компонентного состава и вязкости усинской нефти при её окислении зафиксированы в работе [448]. После длительного окисления нефти при температуре 50°С её вязкость значительно увеличилась: с 1180 до 4830 мПа·с (при температуре измерения 20°С).В результате окисления при температуре 100°С вязкостьувеличилась с 95 до3360 мПа·с (при температуре измерения 55°С). Зарегистрировано также снижение содержания парафинов и масел, рост доли смол и асфальтенов в окисленной нефти.

В работе [524] экспериментально получено, что при температурах ниже 350°С реакции с присоединением кислорода вообще могут образовывать нелетучий асфальтеноподобный компонент, который впоследствии, при термокрекинге, распадается на твёрдый остаток и более лёгкую нефть. Это, естественно, существенно уменьшает подвижность содержащихся в породе УВ после НТО.

В результате по завершении этапа НТО и до начала ВТО уменьшается и выделение тепла, и потребление кислорода (смотри **рис. 5.6.61** и **5.6.62), и может значительно возрасти сопротивление фильтрации нефти**. Отмечается, что на это обстоятельство необходимо обращать серьёзное внимание при планировании ТГВ [553, 554]. Например, по этой причине были прекращены, как неудачные, два проекта добычи нефти с закачкой воздуха в Румынии [505].

Этап среднетемпературного окисления

При среднетемпературном окислении (СТО) в значительной мере окисляются продукты дистилляции (фракционирования) и термолиза, полученные на предыдущем этапе [536]. В работе [525] сделан вывод, что на стадии НТО происходит окисление алифатических компонент ОВ и карбонильных групп, а на стадии СТО окисляются преимущественно ароматические соединения и карбоксильные группы. На этой стадии продолжается фракционирование содержащейся в породе нефти, при котором лёгкие фракции нефти и часть средних фракций переходят в газовую фазу. Отмечается, что фракционирование при низких и средних температурах играет важную роль для последующих реакций термодеструкции и образования топлива для горения [28, 554].

При температурах 200—280°С за счёт термодеструкции (крекинга) нефти УВ молекулы теряют небольшие боковые цепи, образуются менее разветвлённые молекулы; получаемые соединения более стабильны и обладают меньшей вязкостью [554].

При температурах выше 280°С в результате окисления образуется топливо для последующего высокотемпературного окисления (горения) [554]. На этой же стадии генерируются CO_2, вода, водород в газовой фазе, некоторые

лёгкие УВ газы [554]; зафиксированы также нерастворимые в воде гуминовые кислоты [479].

Окисление на этой стадии чаще рассматривается как гомогенная реакция, в отличие от стадий НТО и ВТО.

Этап высокотемпературного окисления

Второй тип реакций – ВТО - по сути, является реакциями горения, в результате которого в конечном счёте образуются **CO_2, H_2O** и другие продукты, далее не участвующие в процессе окисления. Примерами реакций высокотемпературного окисления УВ могут служить уравнения [553]:

$$C_nH_{2n} + 3nO_2 \rightarrow n\,CO_2 + n\,H_2O\,,$$

$$C_nH_{2n} + \left[\frac{3n-x}{2}\right] O_2 \rightarrow x\,CO + (n - x)\,CO_2 + n\,H_2O\,.$$

Более известными применяемым соотношением является уравнение [28, 33, 536]:

$$CH_x + \{(2 + \beta/2\,(1 + \beta) + x/4\}\,O_2 \rightarrow \{1/(1 + \beta)\}\,CO + (x/2)\,H_2),$$

где **x = H/C**– отношение концентраций водорода и углерода, а **β –** отношение объёмов **CO/CO_2** в газах горения. Это соотношение часто используется для определения потребления кислорода [553].

Иногда применяется и несколько более детальное описание реакций горения УВ [553]:

А) полное горение, приводящее к образованию **CO_2:**

$$R–CH_2–R' + 3/2\,O_2 \rightarrow R–R' + CO_2 + H_2O\,,$$

Б) неполное горение, приводящее к образованию **CO:**

$$R–CH_2–R' + O_2 \rightarrow R–R' + CO + H_2O,$$

В) неполное горение, приводящее к образованию кокса:

$$R–CH_2–R' + ½\,O_2 \rightarrow R–R' + C + H_2O.$$

В *тяжёлых нефтях* при температурах выше 350°С реакции ВТО играют заметную роль [553, 554], а при температуре выше 450°С они являются преобладающими (смотри обзоры[69, 536]).

В *лёгких нефтях* такие реакции начинаются при более низких температурах, порядка 150—300°C (смотри **п. 5.6.4.2**). Тем не менее, в лёгких нефтях такой тип реакций играет подчинённую роль, ввиду небольшого содержания высокомолекулярных соединений, образующих топливо для высокотемпературного окисления (горения); основным типом окисления для лёгких нефтей является НТО.

Реакции ВТО являются гетерогенными [536] и **практически представляют собой горение углеродистого остатка** [497, 536].

При окислении нефтей топливо для ВТО (горения) образуется, в основном, из асфальтенов, вклад остальных фракций из набора **SARA** весьма мал [536]. При окислении нефти, по экспериментальным данным (смотри обзор [536]), кокс образуется при 400°C, за исключением фракции *aromatics*, из которой он образуется при 465°C. Скорость образования кокса у фракции *asphaltenes* – наибольшая, у фракции *saturates* – наименьшая.

Обычно кинетика реакций ВТО описывается простой формулой Аррениуса [536], но величины её параметров для фракции *aromatics* больше, чем для других фракций; соответственно и чувствительность к изменениям температуры для реакции образования кокса из фракции *aromatics* больше, чем для остальных фракций.

Приблизительная, но всё же достаточно сложная, схема образования кокса, являющегося топливом для горения (ВТО), показана на **рис. 5.6.63**, более упрощённая схема – на **рис. 5.6.64** [536].

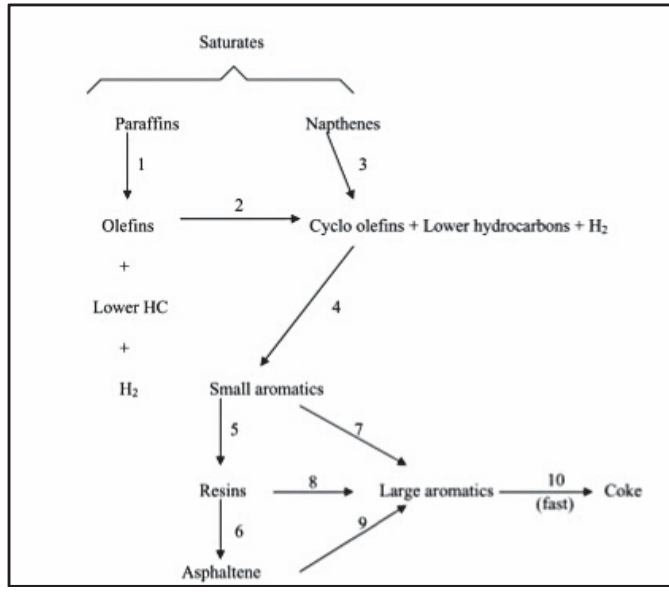


Рис. 5.6.63. Приблизительная схема реакций, приводящих к формированию кокса при окислении нефтей [536]

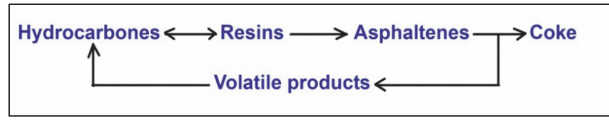


Рис. 5.6.64. Упрощённая схема формирования кокса при окислении нефтей [536]

Реакция горения углеродистого остатка (кокса), который образуется до этапа ВТО, действительно достаточно сложна и на сегодняшний день недостаточно изучена. Можно указать ряд сложностей в изучении и моделировании этой реакции[497].

1. Реакция молекул кислорода и углерода может приводить к появлению и **CO**, и $\mathbf{CO_2}$.
2. Поскольку углеродистый остаток обладает значительной пористостью, то реакция окисления часто может контролироваться процессом диффузии в порах, а не скоростью самой химическо реакции (смотри выше **п. 5.6.4.1**).
3. При больших размерах частиц породы в насыпных моделях (или при микроблочном строении массива породы) и при температурах выше 900°C реакция окисления контролируется процессом массопереноса, внешним по отношению к частице, тогда как при малых размерах частиц окисление контролируется химической кинетикой самой реакции.
4. обычно считается, что горение углеродистого остатка происходит по реакции:

$$\mathbf{C + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO,}\ \text{с теплотой}\ \mathbf{\Delta H = -112\ кДж/моль},$$

однако, если **CO** окисляется быстро и в непосредственной близости от частицы углеродистого остатка, то это может трактоваться как прямое горение углерода по реакции:

$$\mathbf{C + O_2 \rightarrow CO_2},\ \text{с теплотой}\ \mathbf{\Delta H = -395\ кДж/моль.}$$

Отметим, что упоминаются и иные возможные реакции, приводящие к появлению или потреблению окислов углерода при закачке в пласт воздуха [553]:

$$\mathbf{C + H_2O \rightarrow CO + H_2},$$

$$\mathbf{CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2};$$

или [481]:

$$\mathbf{2\ C_n\ R + O_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ C_{n-1}\ R},$$

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- .$$

Ион водорода, образованный в результате второй реакции, может вступать в реакции с минералами матрицы и вызвать дополнительное разрушение образца и потерю веса [481].

Насколько такие реакции важны при ВПГ или ТГВ в баженовской свите, судя по доступным публикациям, не исследовалось.

Подобные работы проводились на горючих сланцах. В частности, реакции горения углеродистого остатка изучали в работе [541] на образцах шести разных типов горючих сланцев. Углеродистый остаток получали, помещая образцы сланца в реторту Фишера и подвергая термодеструкции при 510°С в течение 10 минут. Количество углеродистого остатка колебалось для разных образцов от 70 до 90% вес. от всех продуктов деструкции. Нагрев осуществляли с темпом 10°С/мин.

При горении полученных не преобразованных образцов горючего сланца на кривой ДТА наблюдали два пика при 316—356°С и при 382—454°С. В то же время, *при горении углеродистого остатка*, кривая ДТА имеет только один пик, расположенный в интервале 360—410°С.

Практически аналогичное исследование проведено в работе [542].

Отметим, что при высоких температурах, особенно при атмосферном давлении, помимо указанных выше реакций окисления образованного ещё до начала реакций ВТО углеродистого остатка **при закачке воздуха могут идти и реакции термического разложения и окисления компонент минерального скелета** (смотри обзор [365]). Например, в случае австралийских горючих сланцев в работах [544, 545] предложен следующий перечень таких возможных дополнительных реакций:

Реакции дегидратации

При температуре выше 100°С

Каолинит: $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ (a)

Смектит (монтмориллонит): (b)

$$(Ca,K)_{0.65}(Al,Mg,Fe)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 \rightarrow (Ca,K)_{0.65}(Al,Mg,Fe)_4(Si,Al)_8O_{22} + xH_2O$$

При температуре выше 400°С

Гипс: $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$ (c)

Кремнистый опал: $SiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow SiO_2 + xH_2O$ (d)

Хлорит: $Mg_3(OH)_2Al_2Si_3O_{10} \rightarrow Mg_3Al_2Si_3O_{10} + xH_2O$ (e)

Реакции разложения при температуре выше 800°С

Сидерит: $(Fe, Mg)CO_3 \rightarrow (Fe, Mg)O + CO_2$

Кальцит: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Реакции окисления минералов

Пирит: $2\ FeS_2 + 5{,}5\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$ (f)

Пирит при температурах 450—550°С:

$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + SO_2$ (fa)

Пирит при наличии воды и температурах 440—560°С:

$2\ FeS_2 + 7\ O_2 + 2H_2O = 2\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4$ (fв)

Магнетит: $(Fe, Mg)_3O_4 + O_2 \rightarrow 6(Fe, Mg)_2O_3$

При температурах выше 535°С и некоторых условиях возможна реакция:

$Fe_3O_4 + 5\ S \rightarrow 3\ FeS + 2SO_2$

Другие реакции при температурах выше 800°С

$3\ (Fe, Mg)\ O + CO_2 \rightarrow (Fe, Mg)_3O_4 + CO$ (g)

$FeS_2 + CO \rightarrow FeS + COS$ (h)

$CaO + SO_2 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CaSO_4$ (i)

Влияние продуктов этих реакций на окисление (горение) углеродистого остатка отмечено в работе [543].

В работе [551] экспериментально показано, что **характеристики ВТО (горения) некоторых УВ существенно зависят от количества кислорода и двуокиси углерода в атмосфере реакции.** Это значит, что а) если при ТГВ или ВПГ мы будем качать воздушную смесь с повышенным содержанием кислорода, то нам надо использовать иные параметры процессов окисления и горения, чем для обычного воздуха, и б) образованная в результате окисления ОВ двуокись углерода может затруднить скорость дальнейшего окисления (горения).

Поскольку как нефть, так и кероген, и минеральный скелет содержат соединения серы, при окислении пород БС может генерироваться H_2S. В литературе приводится несколько реакций такой генерации [553]:

$$RCH_2SH + O_2 \rightarrow RCOOH + H_2S\ ,$$

$$RCOOH \rightarrow RH + CO_2\ .$$

С повышением температуры могут происходить реакции [553]:

$$4\ RCH_3 + SO_4^{2-} \rightarrow 4\ RCOOH + 3\ S^{2-} + 4\ H_2O\ ,$$

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow CO_2 + S^{2-} + H_2O\ ,$$

$$S^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}\ .$$

Насколько можно судить по литературным опубликованным данным, необходимость учёта или пренебрежения этими и им подобными реакциями при моделировании ТГВ в баженовской свите не рассматривалась.

Кинетика и порядок реакций окисления ОВ кислородом воздуха

Несмотря на сложность состава ОВ и характера происходящих при окислении реакций, в огромном числе экспериментов *химическая кинетика* реакций окисления ОВ удовлетворительно описывается простой формулой Аррениуса [28, 48, 69, 489, 497—499, 501, 505,506, 509, 524, 525, 527—531,533, 534, 536, 548].

Кинетические параметры окисления нефти и пород БС исследованы в работе [646] при давлении 10 МПа в температурном диапазоне 40—600°С по данным измерений кривой тепловыделения дифференциальным сканирующим калориметром высокого давления. Для исследования были взяты образцы нефти (плотность 830 кг/м^3, вязкость 5,52 мПа·с) и измельчённые образцы пород БС из макротрещиноватого и микротрещиноватого коллекторов. Очевидно, что для образцов пород такое исследование даёт завышенную оценку скорости окисления, ввиду большой площади контакта породы с воздухом.

Результаты, усреднённые для различных интервалов температур, приведены на **рис. 5.6.65**, который даёт представление о порядке величин энергии активации окислительных процессов при закачке воздуха в породы БС, а **также указывает на зависимость кинетических параметров окисления от фильтрационной неоднородности пород.**

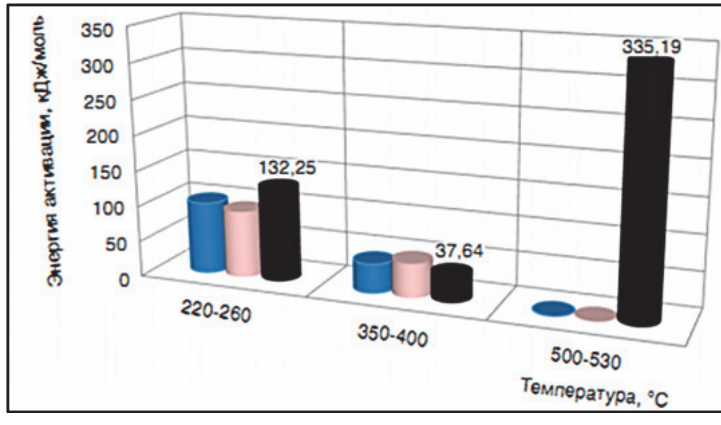


Рис. 5.6.65. Зависимость энергии активации окисления от температуры [646];
– нефть; – макротещиноватая порода; – микротрещиноватая порода

Порядок реакции окисления по всем реагентам, кроме кислорода, обычно принимается равным **1** (смотри работы, указанные выше).

Выбор порядка реакции по парциальному давлению кислорода менее однозначен. Ввиду того, что при окислении ОВ при разных реакциях может образовываться как окись углерода, так и двуокись углерода [497, 553], порядок реакции по парциальному давлению кислорода **n** в различных работах принимается равным то **0**, то **1**, то 0,**5.** Например, в работе [481] порядок **n** = 1, а в близком по методике исследовании [542] получены значения **n** от 0,55 до 0,72.

Очевидно, что для окисления пород баженовской свиты этот вопрос должен быть исследован специально.

Изменение состава ОВ в процессе окисления

Существует одно весьма существенное обстоятельство при моделировании ТГВ – состав ОВ в процессе окисления непрерывно меняется. Строго говоря, соответственно должен меняться и результат окисления. Этот факт наблюдался экспериментально в работе [479]. Исследовались горючие сланцы месторождения Green River и концентраты керогена, полученные из них различными способами. Окисление воздухом образцов осуществляли при температуре 170°С **в течение 14 недель**. В результате в веществе образцов после окисления отношение концентрации атомов H/C уменьшилось с 1,59 до 0,63; в то же время отношение O/C увеличилось с 0,10 до 0,46.

В принципе, состав ОВ также изменяется и в процессе термолиза. **Если разделять продукты реакции на четыре фракции SARA, то состав каждой фракции будет изменяться и в течение термолиза, и в процессе окисления.**

Однако учёт этого обстоятельства при моделировании любых реакций в породе представляет собой крайне сложную задачу. При моделировании ТГВ необходимо не только определить количество каждой из этих фракций в каждой точке пространства и в каждый момент времени, но и описать фазовые переходы и массоперенос каждой из этих фракций. Система уравнений в частных производных и эмпирических соотношений, описывающих все эти процессы при разработке, и так огромна. Число необходимых вычислительных ячеек при моделировании объекта разработки уже измеряется сотнями миллионов, а на крупных месторождениях – и до миллиарда. Учёт изменений состава фракций в каждой точке пространства и на каждом шаге по времени неизмеримо усложнит и вычисления, и количество потребного времени счёта.

Но помимо огромных вычислительных трудностей для учёта изменения состава фракций в течение термолиза и окисления пока весьма мало экспериментальных данных, а **для пород баженовской свиты такие**

исследования вообще не проводились, насколько можно судить по опубликованным данным.

Поэтому в настоящее время этим обстоятельством придётся пренебречь, прибегая к некоторому интегральному, приближённому, описанию как термолиза, так и окисления ОВ, не вдаваясь в детали этих процессов, связанные с изменением состава и характеристик фракций ОВ в процессе реакций.

Влияние CO_2 на процесс ВТО

В процессе окисления (особенно на этапе ВТО) выделяется значительное количество двуокиси углерода, наличие которой считается одним из преимуществ ТГВ [48, 68, 489, 506] – поскольку вытеснение нефти двуокисью углерода существенно повышает нефтеотдачу, а применение этого метода часто сдерживается отсутствием источника такого газа [68].

Однако наличие **CO_2** в пласте существенно меняет характеристики ВТО, как, например, показано в работе [551] (выполненной, правда, для чистых УВ). Неясно, будет ли этот эффект существенен при ТГВ в условиях баженовской свиты, при существующих в этом объекте условиях и режимах ТГВ (концентрациях **CO_2** в пласте; высоких пластовых давлениях; сильной фильтрационной неоднородности и так далее).

Скорее всего, на ближайшее время этим обстоятельством при моделировании ТГВ также придётся пренебречь.

Влияние давления на окисление нефти

Работа группы ВНИИнефть [646] – одна из немногих, в которых исследовалось влияние давления на процесс окисления нефти. На **рис. 5.6.66** показан результат исследования процесса окисления **нефти** одного из месторождений БС методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Аналогичные результаты получены и при окислении **нефти в проницаемой породе** (смотри **рис. 5.6.70**); в **малопроницаемой породе** кривые тепловыделения при окислении нефти для разных давлений примерно сходны – смотри и **рис. 5.6.71** в **п. 5.6.4.5**.

Например, из сравнения зелёной, сиреневой и красной кривых, соответствующих одной скорости сканирования, но разным давлениям, **видно, что рост давления существенно меняет характер окисления. Однако насколько эта тенденция будет сохраняться при более высоких давлениях – судя по опубликованным данным, не исследовалось**.

Последовательное сочетание окисления и термолиза ОВ

Согласно краткому рассмотрению, приведённому в начале **п. 5.6**, при ТГВ возможны как термолиз и окисление по отдельности, так и ихразличное сочетание:

– термолиз, а затем окисление;

– окисление, а затем термолиз.

Очевидно, что **окончательный результат подобного последовательного сочетания процессов должен существенно различаться**. Опубликовано несколько работ, в которых этот вопрос исследовался экспериментально.

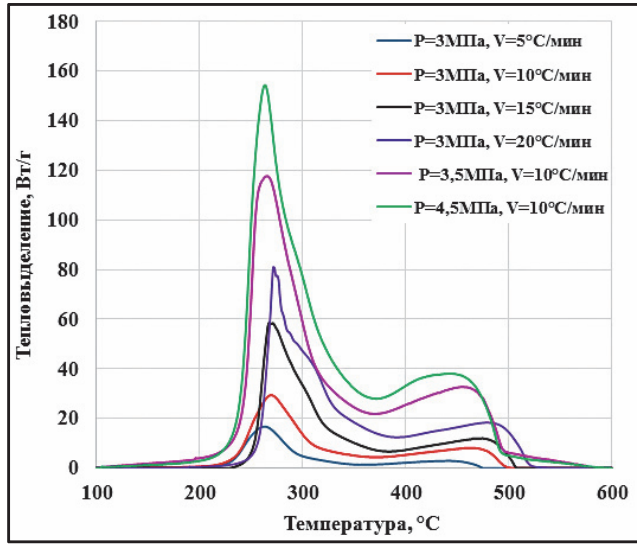


Рис. 5.6.66. Зависимость тепловыделения от температуры при различном давлении и скорости сканирования в процессе окисления нефти одного из месторождений БС [646]

В работе [542] пять образцов разных горючих сланцев размельчили до частиц размером от 45 до 75 микрон. 5 грамм каждого образца последовательно помещали в лабораторную печь, нагревали в потоке инертного газа либо до 500°С, либо до 1000°С – со скоростью 20°С/мин. Затем час выдерживали при выбранной температуре. После этого исследовалось последующее окисление полученного углеродистого остатка.

Весьма примечательно, что **температура предварительного термолиза оказывала существенное влияние на кинетику последующего окисления (горения) углеродистого остатка**, как это видно из **рис.5.6.67.**

Такой результат качественно вполне понятен: за счёт разницы в температуре предварительного термолиза состав полученного горючего на последующем этапе ВТО был разным. Неудивительно, что последующее окисление различающегося по составу горючего имело различные характеристики процесса; поскольку, как уже упоминалось выше, результат окисления зависит от состава окисляемого вещества. Со ссылкой на ряд литературных данных в работе [542] утверждается, что и **различие в темпе нагрева приводит к изменению кинетики последующего окисления углеродистого остатка – по той же причине, что и изменение температуры предварительного термолиза.**

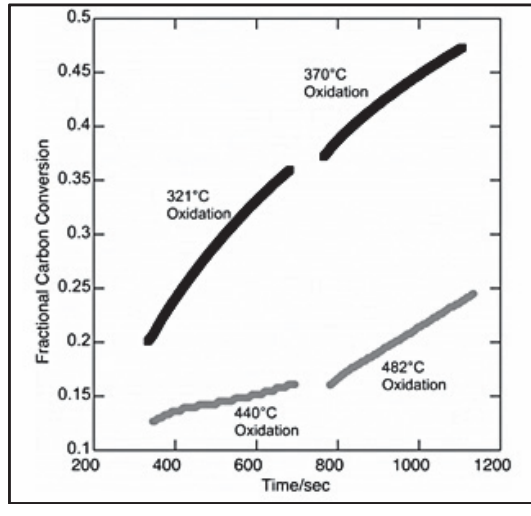


Рис. 5.6.67. Зависимость от времени доли окисленного кокса для образцов горючего сланца из Колорадо, подвергнутых предварительному термолизу[542];
чёрные кривые – при 500°C, *серые кривые* – при 1000°C; шифр кривых – температура последующего окисления

В работе [549] извлекали асфальтены из песчаника, пропитанного вязкими углеводородами. Асфальтены в стеклянном реакторе нагревали – как без наличия воздуха, так и в его присутствии – до заранее определённой температуры, не превышавшей 200°C. В присутствии воздуха, при температурах не ниже 150°C, в реакторе появлялся керогеноподобный аморфный материал. Таким образом, при сочетании термолиза и последующего окисления возможная цепочка превращений может быть записана в виде:

Кероген → нагрев → асфальтен →
→ нагрев с окислением → керогеноподобное вещество.

Очевидно, что подобный эффект приводит к заметному снижению проницаемости, но этот вопрос в цитированной работе не рассматривался.

В работе [539] образцы керогена типа II из Парижского бассейна предварительно окисляли воздухом при температуре 140°C в течение 8—256 часов. Затем подвергали термолизу при температурах 250—450°C в течение 24 часов при давлении 100 МПа. Продукты, как окисления, так и термолиза, анализировали комплексом методов, включая ИК-спектроскопию, ЯМР по C^{13}, пиролиз Rock-Eval и элементный анализ.

В продуктах НТО, как и следовало ожидать, обнаружены карбонильные и карбоксильные соединения, простые и сложные эфиры. При дальнейшем термолизе продуктов окисления происходило удаление из них кислорода (при температурах 250—300°C), а при более высоких температурах (300—450°C) генерировались УВ. **Предварительное окисление вызывало значительное снижение выхода УВ при дальнейшем термолизе [539].**

Аналогичный результат получен и в работе [550] при исследовании горючих сланцев из месторождений Кентукки. При этом установлено, что **выход УВ в результате термолиза зависит от степени предварительного окисления тем сильнее, чем ниже содержание водорода в керогене.**

Для пород баженовской свиты, насколько можно судить по опубликованным данным, не проводилось экспериментальных исследований результатов и кинетики последовательности реакций: термолиз, а затем окисление, или окисление, а затем термолиз. Этот пробел необходимо восполнить в будущем, тем более, что, скорее всего, именно первая последовательность крайне важна для ТГВ.

5.6.4.4. Влияние минерального состава скелета на температуру самовозгорания и динамику окисления ОВ

Влияние катализаторов в скелете породы

Как и в случае термолиза, на процесс окисления ОВ существенное влияние оказывает наличие и состав минерального скелета породы. Например, в работе [532] утверждается, что по данным многочисленных экспериментов «...**сравнивать кинетические кривые окисления чистой нефти и нефти на породе некорректно: так как изменение массы образца при внесении породы, более развитая поверхность, пористость, теплопроводность полностью меняют условия проведения эксперимента».**

В первую очередь это связано с наличием различных катализаторов, в том числе содержащихся в различных минералах, слагающих скелет породы (смотри **п. 5.6.3.9**).

В монографии [33] упоминается, что окисление ОВ может ускоряться за счёт содержащихся в породе катализаторов окисления – переходных металлов (Cu, Ni и других). Согласно работам [28, 506] способность к окислению возрастает при росте удельной поверхности породы, например в глинистых средах. При этом по данным работ [506, 536] наличие глинистой и алевролитовой фракции увеличивает количество топлива для высокотемпературного окисления (горения). В экспериментах по горению при добавлении железа и солей олова [506] наблюдалось увеличение потребления кислорода. Во введении к работе [532] отмечено, что, по литературным данным, наличие карбонатной породы приводило к снижению и энергии активации, и скорости реакции высокотемпературного окисления нефти.

Каталитическое влияние глин, особенно на термодеструкцию УВ нефти, отмечено и в работе [553]. Приводятся сведения о лабораторных экспериментах на трубах горения, в которых добавление 20% глин в чистый песок вызывало снижение энергии активации горения нефти на 10%.

Вопрос этот рассматривался, например, и в работе [525], при исследовании одновременного окисления и нагрева на образцы марокканских сланцев. Темп нагрева составлял 20°С/мин, реактор продували воздухом при расходе 40 $см^3$/мин. Исследовали несколько типов образцов: марокканский сланец Timahdit; концентрат извлечённого из него керогена; образцы сланца, из которых предварительно удаляли силикатные и карбонатные компоненты.

Данные ТГА показали, что по мере удаления минеральных компонент из образца температура, начиная с которой происходит потеря веса образца, сдвигается в сторону меньших значений. Это видно из **рис. 5.6.68** – удаление из сланца силикатного компонента резко изменило динамику потери веса, а температура начала процесса уменьшилась примерно на 100^0С. В то же время, удаление карбонатной компоненты привело к незначительным изменениям в характере окисления.

Кривые дифференциальной термогравиметрии показали наличие двух пиков потери веса, как и при окислении нефти (смотри обзор [69]), отражающих наличие низкотемпературного и высокотемпературного этапов окисления. При исследовании образцов с удалённым тем или иным минеральным компонентом положение этих пиков на температурной оси заметно изменилось, что видно на **рис. 5.6.68** и в данных **таблицы 5.6.29**.

В работе [481] также исследовали одновременное окисление и термолиз образцов горючего сланца месторождения Green River, а также декарбонизованного керогена. *В этом случае карбонатная компонента породы существенно изменяла результат воздействия на образец* (смотри **таблицу 5.6.29**).

В работах [552, 554] исследовали горение нефти в лабораторной трубе горения для оценки влияния трещиноватости породы (описание эксперимента смотри ниже **в п. 5.6.4.5**). При этом **результат процесса горения для карбонатной и песчаной матрицы был существенно различен**, как это видно ниже из **рис. 5.6.70** и **5.6.71.**

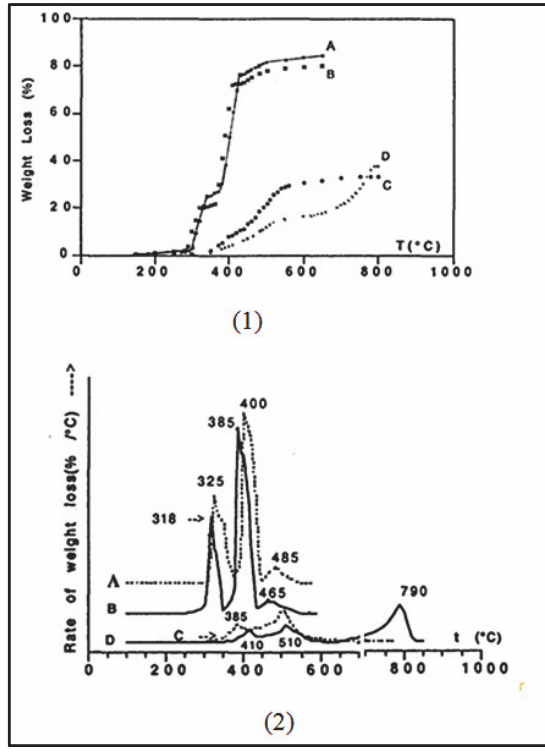


Рис. 5.6.68. Данные ТГА (1) и ДТГ (2) для образца сланца Timahdit и его деминерализованных производных, нагревавшихся со скоростью 20°C/мин и с продувкой воздухом при расходе 40 см^3/мин [525];
A – концентрат деминерализованного керогена,**B –** сланец с удалёнными силикатными компонентами, **C –** сланец с удалёнными карбонатными компонентами, **D –** исходный сланец

Образец	Температура, °C		
	Максимума НТО	Максимума ВТО	Минимума между ними
Неизменённый сланец	410	510	446
Сланец с удалённым карбонатным компонентом	385	500	420
Сланец с удалённым силикатным компонентом	318	385	350
Деминерализованный кероген	325	400	375

Таблица 5.6.29. Положения температур максимумов потери веса на кривой ДТГ для интервалов низкотемпературного и высокотемпературного окисления горючего сланца и минимума между ними [525]

Влияние различных каталитических добавок на процесс окисления некоторых УВ получено и в работе [546]. Необходимо упомянуть, что **на скорость реакций окисления ОВ влияют не только ускоряющие их катализаторы, но и замедляющие ингибиторы [33].** Применительно к реакциям окисления УВ по механизму действия ингибиторы подразделяются на три класса:

1. *Ингибиторы, взаимодействующие с пероксидными радикалами*. К таким ингибиторам относятся фенолы, ароматические амины, аминофенолы, гидроксиламины, также полициклические ароматические углеводороды – соединения, реагирующие с пероксидными радикалами с образованием стабильных веществ или неактивных радикалов**.**

2. *Ингибиторы, взаимодействующие с алкильными радикалами*. Такими ингибиторами служат хиноны, нитроксильные радикалы.

3. *Ингибиторы, реагирующие с гидропероксидами*. Скорость реакции автоокисления углеводородов возрастает при увеличении в них концентрации гидропероксидов, поэтому при добавлении веществ, реагирующих с гидропероксидами (например, сульфидов, дисульфидов) с образованием молекулярных продуктов, процессы автоокисления существенно замедляются.

В связи с этим большой интерес представляют результаты работы [532], в которой исследовано окисление растворов нефти в гексадекане различной концентрации. Увеличение концентрации нефти в гексадекане приводило к смещению реакции окисления в область более высоких температур и увеличению теплового выхода. Было показано, что **ингибиторами начальной стадии окисления в нефти являются тяжёлые соединения – асфальтены и некоторые смолы.**

Влияние адсорбции УВ на поверхности пор

Влияние на процесс окисления нефти адсорбции УВ молекул на поверхности скелета исследован в работе [532]. Эксперименты окисления лёгкой нефти показали, что на начальной стадии процесс окисления нефти в присутствии породы протекал более интенсивно, чем в свободной нефти. В работе [532] предположено, что это связано с адсорбцией углеводородных молекул с длинными УВ цепочками на поверхности минеральных компонент скелета породы. Эти тяжёлые молекулы являются ингибиторами (замедлителями) окисления других, более лёгких УВ молекул. После вывода тяжёлых ингибиторов из раствора окисление оставшихся в поровом пространстве УВ молекул происходит более интенсивно.

В работе [532] предположено, что в присутствии породы парафины, наименее склонные к адсорбции, окисляются первыми. При более высокой температуре начинают окисляться адсорбированные, более тяжёлые,

молекулы. Действительно, по экспериментальным данным получено, что, если парафины окисляются при 200—250°С, то адсорбированные на породе тяжёлые компоненты окисляются при 400—550°С.

При увеличении нефтенасыщенности адсорбция тяжёлых УВ молекул не ускоряет окисление нефти в порах [532]. В цитируемой работе это объяснено достижением максимальной степени адсорбции, после чего тяжёлые молекулы – ингибиторы окисления – перестают выводиться из раствора и начинают замедлять процесс окисления нефти в порах. В зависимости от условий проведения эксперимента – величины нефтенасыщенности, состава нефти, скорости нагрева образца – вклад лёгких УВ молекул в объёме пор и адсорбированных на поверхности породы УВ молекул меняется [532]. Тогда в присутствии породы и кривые окисления нефти, регистрировавшиеся на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления [532], могут иметь различный вид. Он может быть близок и к виду, характерному для лёгкой нефти (первый пик выше второго), и к виду, характерному для тяжёлой нефти (второй пик выше первого) [532].

Пример такого изменения вида регистрируемых кривых окисления лёгкой нефти одного из месторождений ЯНАО показан на **рис. 5.6.69**. Для свободной нефти, как и для иных лёгких нефтей [69, 536], основное количество тепла выделяется в низкотемпературной области (200—350°С). При наличии породы на кривой окисления нефти увеличивается второй пик, и кривая имеет вид, характерный для тяжёлых нефтей.

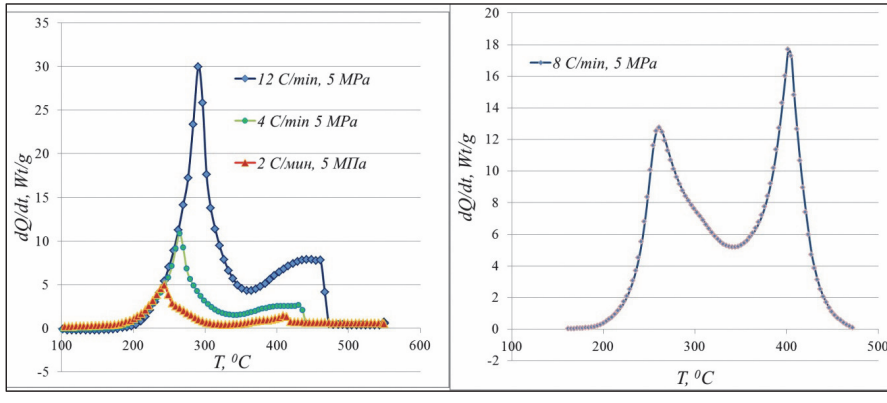


Рис. 5.6.69. Кинетические кривые окисления свободной нефти (а) и нефти в присутствии породы (б) [532]; (месторождение ЯНАО, давление 5 МПа)

Подобные явления могут наблюдаться при ТГВ в случае, когда в зоне НТО в нефти увеличивается содержание асфальтенов и смол, которые закачиваемым воздухом и газами горения вытесняются в направлении

добывающей скважины и попадают в зону лёгкой первоначальной нефти. В этом случае возрастает адсорбция тяжёлых УВ на поверхности пор и, согласно работе [532], на какое-то время (пока не установится равновесие концентраций тяжёлых УВ – адсорбированных и находящихся в жидкой фазе) возрастает скорость окисления более лёгкой жидкой фазы УВ.

Однако, насколько такой, достаточно тонкий, эффект необходимо учитывать при моделировании ТГВ – пока остаётся неясным, и вопрос нуждается в более тщательном исследовании.

Влияние тепловых параметров скелета

Состав скелета пород БС важен для моделирования ТГВ ещё по одной причине. В отличие от термолиза, самовозгорание (самоокисление) ОВ начинается тогда, когда части пласта, прилагающие к зоне интенсивного окисления, будут предварительно нагреваться до температуры самовозгорания, что и вызовет распространение зоны реакции по пласту. Если теплопроводность мала, то возрастёт температура на фронте окисления, но окружающие части породы окисляться не будут. **Поэтому увеличение коэффициента теплопроводности способствует увеличению пространственного масштаба зоны окисления и снижению температуры самовозгорания**. Например, исследованный в работе [525] сланец содержал значительное количество – 1,4% – пирита, обладающего самой высокой (из минералов) теплопроводностью – 38,9 Вт/(м·°С), в 6 раз больше, чем у кварца (смотри обзор [365]). **Поэтому удаление пирита приводило к возрастанию температуры самовозгорания (самоокисления) сланца**.

В то же время увеличение содержания керогена при фиксированной температуре приводит к снижению теплопроводности [391]. Например, в **таблице 5.6.30** для иллюстрации приведены значения теплопроводности горючего сланца при температуре 100°С [391].

Следует подчеркнуть, что **тепловые параметры вообще во многом определяют не только температуру самовозгорания, но и скорость реакции окисления [536].**

Содержание керогена, % вес.	5	10	15	20	25	30
Теплопроводность, кДж/(м·час·град)	2,433	1,555	1,262	1,116	1,028	0,970

Таблица 5.6.30. Значения теплопроводности горючего сланца при 100°С и различном содержании керогена [391]

При высокой теплопроводности объём породы, нагревающийся перед фронтом окисления, будет значительным, и самовозгорание (самоокисление) будет охватывать относительно протяжённую зону пласта. В обратном случае,

при низкой теплопроводности, прогреваемая зона будет незначительной по протяжённости. На фронте окисления выделяемое тепло может вызывать значительный перегрев, а основная часть пласта перед фронтом окисления останется при температуре, близкой к начальной, пластовой. Такой процесс распространения зоны реакции окисления (горения) называется **тлением** или **тлеющим горением** [497, 499, 522, 527]. Наиболее простым примером такого процесса является тлеющая сигарета. В порах процесс окисления, скорее всего, происходит именно по варианту тления [528].

Таким образом, при низкой теплопроводности (например, при большом содержании керогена) распространение зоны ВТО при закачке воздуха будет происходить по варианту тления: с очень узким фронтом окисления, перегревом породы на фронте, малым нагревом породы перед фронтом. Преобразование ОВ вблизи фронта в этом случае будет происходить по цепочке «окисление → термолиз».

В обратном случае – большой теплопроводности (например, при большом содержании пирита) – перед фронтом окисления порода будет нагреваться ещё до начала реакции окисления, и зона преобразования керогена в целом будет иметь значительно бо̀льшую протяжённость, чем в случае тления. Преобразование ОВ вблизи фронта в этом случае будет происходить по цепочке: «термолиз → окисление».

При этом следует учесть, что тепловые параметры пород БС варьируют в широких пределах [612], как и их вещественный состав, и механические параметры. Согласно работе [612], теплопроводность пород баженовской свиты изменяется от 0,32 до7,19 Вт/(м·К), объёмная теплоёмкость – от 1,70 до 2,8 МДж/(м^3·К), коэффициент тепловой анизотропии К – от 1,0 до 3,27. Пониженная теплопроводность 0,32—0,5 Вт/(м·К) обусловлена интенсивной, ориентированной по напластованию, трещиноватостью (микротрещиноватостью) пород [612], высокая теплопроводность – более 3,5 Вт/(м·К) – скоплением высокотеплопроводного пирита [612], теплопроводность монокристалла которого составляет 41,3 Вт/(м·К), залегающего (смотри **Часть II**) в виде глобул, линз, маломощных слойков.

Высокие коэффициенты анизотропии (К = 1,5—2) отмечаются в основном у высокоуглеродистых силицитов, глинисто-кремнистых пород и кремнисто-карбонатных микститов, что авторами цитируемой работы объясняется ориентированным расположением органического вещества [612]. Эта анизотропия обусловлена различием теплопроводности породообразующих минералов (1,9—3,5 Вт/(м·К)) и теплопроводности органического вещества, изменяющегося от 0,10 до 0,25 Вт/(м·К).

Насколько можно судить по литературным данным, влияние величины тепловых параметров скелета, неоднородности их пространственного распределения и анизотропии на процесс окисления

ОВ и распространения фронта окисления, для БС пока детально не исследовано.

Длительность периода **тепловой индукции** при инициировании самовозгорания (самоокисления) также во многом определяется теплоёмкостью породы. Аномальной теплоёмкостью обладает, как известно, вода, поэтому **длительность периода тепловой индукции зависит от количества начальной или закачанной в породу воды**[527].

Для пород баженовской свиты влияние минерального скелета на величину температуры самовозгорания (самоокисления), насколько можно судить по опубликованным данным, детально и на количественном уровне, необходимом для численного моделирования ТГВ, не исследовалось.

5.6.4.5. Влияние фильтрационной неоднородности пласта на процесс окисления ОВ

Реакции окисления, как уже отмечалось выше, являются гетерогенными, поэтому скорость реакций окисления в пористой среде в значительной степени определяют процессы массопереноса [28, 510, 511, 517, 518, 523,554]. К числу процессов, определяющих скорость реакции, можно отнести следующие:

– фильтрация кислорода к зоне реакции по проницаемой части динамической пустотности;
– диффузия кислорода в пористой средемалопроницаемой части матрицы к поверхности топлива;
– адсорбция кислорода на поверхности топлива;
– химическая реакция окисления топлива на его поверхности;
– десорбция продуктов реакции с поверхности топлива;
– диффузия продуктов реакции из малопроницаемой части матрицы к проницаемой части динамической пустотности;
– фильтрация продуктов реакции от зоны реакции по проницаемой части динамической пустотности.

Скорость реакции контролируется наиболее медленным из перечисленных процессов. **Только при низких температурах химическая скорость реакции ниже, чем фильтрации и диффузии, особенно, если учесть низкую проницаемость большинства литотипов пород БС и малые диметры горловин пор** (смотри **пп. 4.1.6** и **4.2). При возрастании температуры соотношение скоростей этих процессов будет обратным. Поэтому в значительной части температурного интервала скорость реакции окисления будет контролироваться именно диффузией молекул по малопроницаемой части матрицы**. В целом, какой из указанных

процессов будет определять скорость реакции окисления, зависит от многих параметров пласта, ОВ и других факторов [554].

Эти общие положения подтверждаются результатами ряда экспериментальных работ. Число этих работ крайне немногочисленно, и проведены они на средах с максимальной степенью неоднородности (моделях трещиноватых пород) – и только для горения нефти в такой среде. Тем не менее на основании уже полученных результатов можно выделить важнейшие качественные особенности влияния фильтрационной неоднородности пород на высокотемпературное окисление ОВ при ВПГ и ТГВ.

В работе [555] изучали процесс высокотемпературного окисления (горения) нефти, используя нефтенасыщенный керн и моделируя наличие трещины. Для этого между керном и кернодержателем создавали небольшой зазор шириной 1—5 мм. Кроме нефти, никакое иное ОВ в керне и трещине не присутствовало. В результате эксперимента установлено, что скорость высокотемпературного окисления контролируется процессом диффузии кислорода в матрицу.

Основными механизмами нефтеотдачи были признаны тепловое расширение нефти и её фракционирование с выделением летучих компонент.

Проведённое численное моделирование показало, что процесс ВПГ в трещинном коллекторе может быть рентабельным, но чтобы предотвратить прорыв кислорода в добывающую скважину, скорость закачки воздуха должна быть ограничена, в зависимости от объёма трещин. Кроме того, для поддержания перемещения фронта окисления (горения) необходимо, чтобы скорость закачки воздуха превосходила некоторое определяемое потерями тепла минимальное значение.

Изучение распиленного образца после горения показало, что форма фронта оказалась конусообразной. Последнее связано с тем, что для диффузии кислорода в матрицу необходимо довольно значительное время, в результате чего фронт окисления в матрице отстаёт от перемещения фронта в трещине.

Аналогичное исследование проведено в работе [556], с тем отличием, что контейнер был длиннее и имел больший диаметр, чем в работе [555]; помимо этого, в работе [556] больше внимания уделено более корректному контролю величины тепловых потерь. Как и в работе [555], **форма фронта имела конусообразный вид, причём протяжённость этого конуса увеличивалась с ростом температуры.**

Качественно это перекликается с высказыванием, приведённым в работе [509]: **при внутрипластовом горении глубина фронта составляет около 0,5 м, а при ТГВ область протекания реакций окисления значительна и достигает нескольких десятков метров**.

Вероятно, именно достаточно низкой скоростью диффузии в насыщенные теми или иными ОВ частицы породы объясняется тот факт, что **при окислении воздухом продукты реакции окисления всё ещё поступали на выход реактора при длительности эксперимента 14 недель [479] или 2048 часов [562].**

В работе[557] исследовались два варианта трещиноватой среды: со средним размером блоков порядка 2,5 см и 67 см. В первом случае маломасштабная неоднородность не препятствовала распространению фронта горения. **Но в случае блоков большого размера устойчивого распространения фронта вообще получено не было.**

Численное моделирование процесса ВПГ в трещиноватом керне (при плотности нефти, равной 0,8984 г/см^3) проведено в работе [558]. Показано, что максимальная температура на фронте горения при наличии трещин ниже, чем на керне, не имеющем трещин.

Результаты опытных работ по организации ВПГ в трещинных карбонатах Оклахомы опубликованы в работе [559]. Для залежи была характерна значительная неоднородность, включавшая в себя наличие: тонких пропластков с высокой проницаемостью, трещин различного масштаба, анизотропии проницаемости, зон с низкой нефтенасыщенностью. Авторы работы пришли к выводу, что подобная фильтрационная неоднородность приводит к низкой эффективности процесса ВПГ и появлению проблем в добывающих скважинах.

Было подчёркнуто, что до начала проекта с ВПГ необходимо тщательное изучение неоднородности объекта.

Следует отметить, что все цитированные выше исследования выполнены при достаточно низких давлениях: работа [556] – при давлениях 0,483 и 1,724 МПа, работа [557] – при давлении 0,7 МПа. **Таким образом, корректность полученных результатов для реальных пластовых условий может вызывать определённые сомнения** [554].

Эксперименты в работах [552, 554] проводили как в трубе горения, так и в специальной кинетической ячейке, в которой определяли кинетику процесса горения нефти. Использовали нефть плотности 0,9695 г/см3 и вязкости 117—223 сПз (мПа·с), и, в большинстве случаев, образцы керна песчаника средней пористости 20% и проницаемости 100—200 мД.

Труба горения представляла собой цилиндр из нержавеющей стали с толщиной стенок 1,3 мм, длиной 1,0 м и внутренним диаметром 7,5 см.

Кинетическая ячейка представляла собой небольшой вертикальный цилиндр из нержавеющей стали длиной 13,3 см, с внешним диаметром 4,8 см

и внутренним диаметром в 2,5 см, помещённый в цилиндрическую печь. Предварительно подогретый воздух подавался снизу ячейки.

Измеряемыми параметрами были объёмные доли **CO_2** и **CO** на выходе, а также разность объёмных долей кислорода на входе и выходе реактора.

Использовались три варианта заполнения как трубы, так и кинтетической ячейки, показанные в **таблице 5.6.31**. При эксперименте в трубе с керном зазор между внешней поверхностью керна и внутренней поверхностью трубы (размером порядка 1 мм) моделировал трещину. Керн был вырезан из одного образца 50 см длиной.

Заполнение трубы	**Состав заполняющей реактор среды, % вес.**			
	Твёрдая фаза	Нефть	Вода	Глина
Гомогенное заполнение песком	84	7	7	2
Гомогенное заполнение дроблёным $CaCO_3$	84	7	7	2
Цилиндрический образец песчаного керна	93	5	2	–

Таблица 5.6.31. Варианты заполнения трубы горения и кинетической ячейки в работах[552, 554]

Результаты показаны на рисунках **5.6.70—5.6.72**. Из рисунков **5.6.70** и **5.6.71** видно, **что результат процесса горения для карбонатной и песчаной матрицы существенно различен.**

Сопоставление рисунков **5.6.71** и **5.6.72** показывает, что **при наличии трещины пик на экспериментальных кривых в кинетической ячейке, соответствующий НТО, практически исчез, а реакции ВТО стали преобладающими. Такая разница обусловлена различным механизмом доставки кислорода в зону реакции в случаях гомогенного заполнения ячейки или при наличии трещины.**

Согласно авторам работы [552, 554], в гомогенном случае в зону реакции доставляется достаточное количество кислорода, и скорость окисления (горения) контролируется кинетикой самой химической реакции. В случае достаточно низкопроницаемого керна скорость окисления контролируется скоростью и количеством диффундирующего в матрицу кислорода. Кроме того, ввиду низкой проницаемости матрицы количество содержащейся в ней остаточной нефти, являющейся топливом для ВТО, намного больше, чем в насыпной среде.

Это топливо окисляется кислородом при высокой температуре, и потому роль ВТО возрастает по сравнению с гомогенной, достаточно проницаемой, насыпной средой.

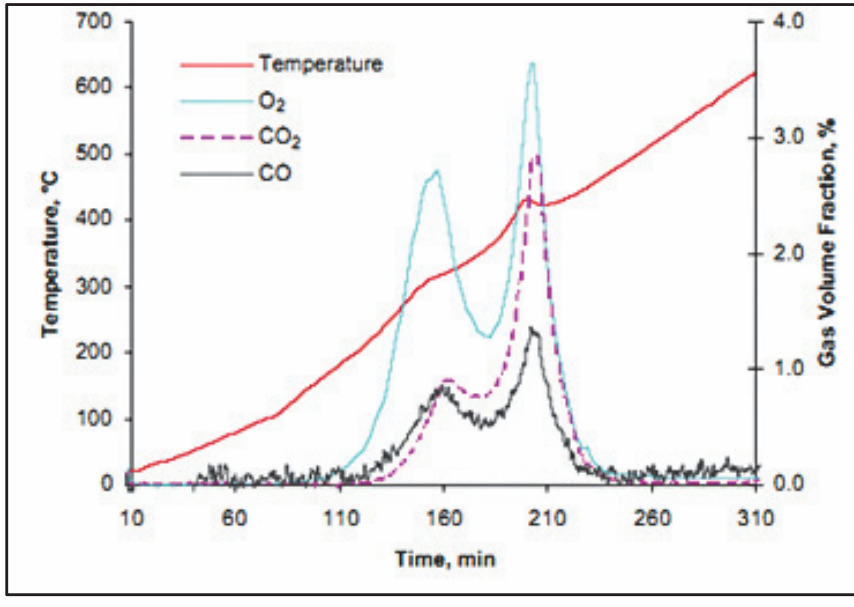


Рис. 5.6.70. Результаты эксперимента по горению при заполнении кинетической ячейки гомогенной смесью песка и нефти [552, 554]

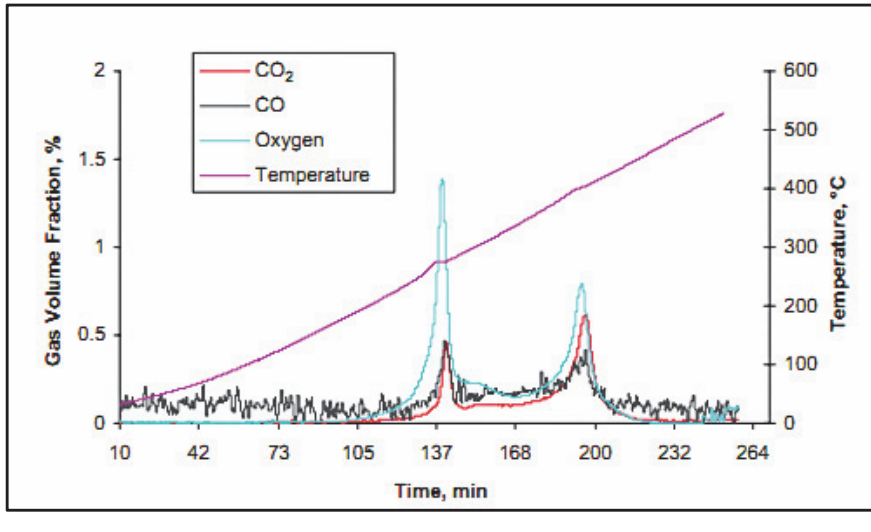


Рис. 5.6.71. Результаты эксперимента по горению при заполнении кинетической ячейки гомогенной смесью известняка и нефти [552, 554]

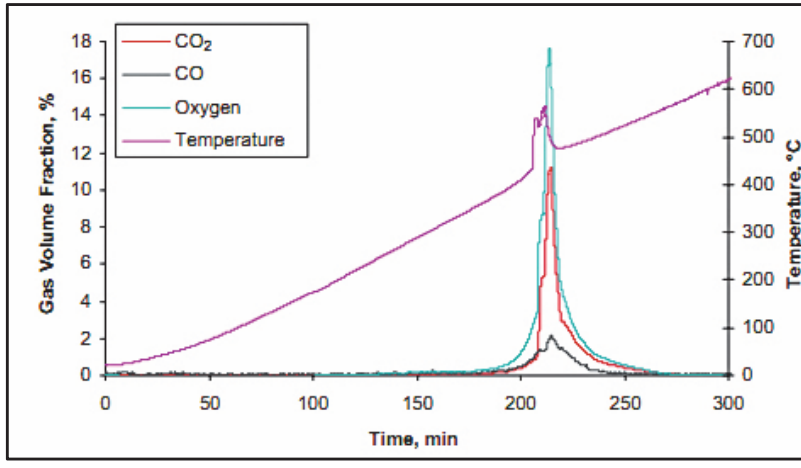


Рис. 5.6.72. Результаты эксперимента по горению при заполнении кинетической ячейки цилиндрическим образцом керна с моделью трещины; между керном и стенкой зазор в 1 мм [552, 554]

Были проведены эксперименты и с различной шириной и заполнением трещины [554]. В первом варианте раскрытость трещины была равна 1 мм и в ней отсутствовал какой-либо заполнитель. Во втором варианте ширина трещины составляла 5 мм, и её заполняли сухим песком. **В обоих экспериментах не удалось получить устойчивого фронта горения; и температура, составлявшая более 500°C после искусственного поджига, снижалась до 350°C.** В качестве причины этого факта в работе [554] указывается недостаток снабжения матрицы кислородом ввиду её низкой проницаемости.

Для преодоления этого обстоятельства воздух был обогащён кислородом, после чего получен стабильно самоподдерживающийся фронт горения.

При помещении в ячейку консолидированного керна и наличии зазора между керном и стенкой ячейки раскрытостью 1 мм, моделировавшего трещину, регистрируемая кривая существенно изменилась (смотри **рис. 5.6.72**).

При заполнении кинетической ячейки кусочками дроблёного керна диаметром порядка 1 см получена кривая, промежуточная между случаями, показанными на **рисунках 5.6.70, 5.6.71** и **5.6.72** (смотри **рис. 5.6.73**).

Существенное влияние диффузии на кинетику высокотемпературного окисления (горения) нефти в трещиноватом пласте подтверждено и при численном моделировании этого процесса на ряде модельных примеров [560]. **Показано, что при низком коэффициенте диффузии кислорода в матрицу породы невозможно получить устойчиво распространяющийся фронт окисления (горения).**

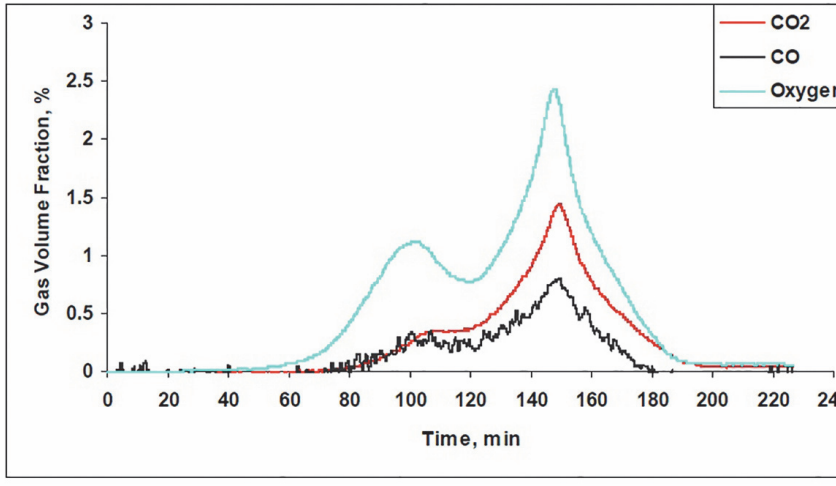


Рис. 5.6.73. Экспериментальная кривая, полученная при заполнении *кинетической ячейки* кусочками керна диаметра 1 см, при наличии 1 мм зазора между керном и стенкой [554]

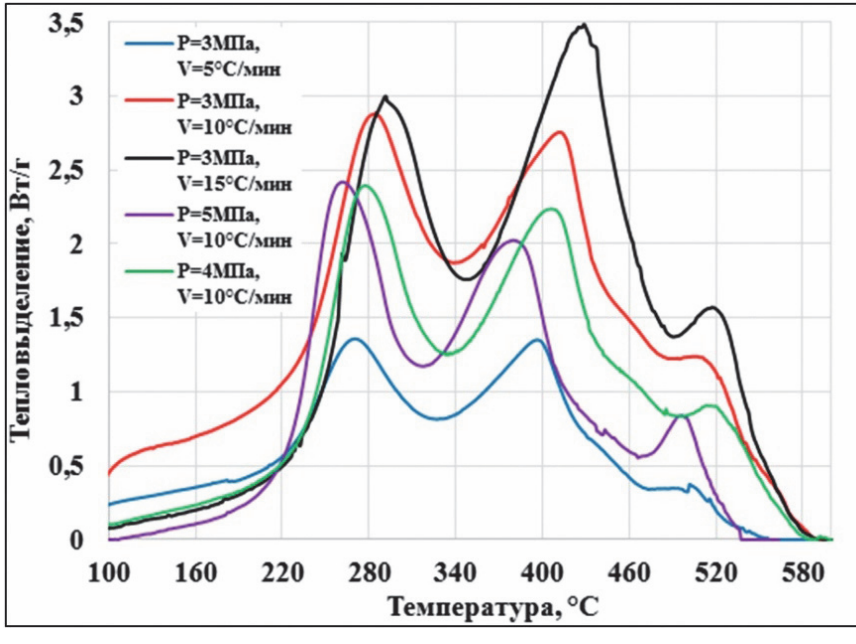


Рис. 5.6.74. Зависимость тепловыделения от температуры при различном давлении и скорости сканирования в процессе окисления *нефти и дренируемой породы* [646]

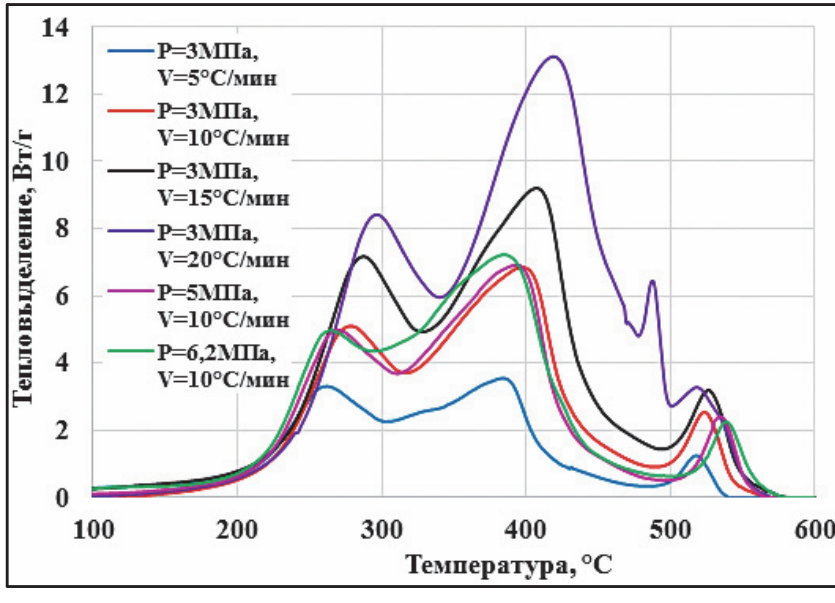


Рис. 5.6.75. Зависимость тепловыделения от температуры при различном давлениии скорости сканирования в процессе окисления породы *из недренируемого участка пласта* [646]

Существенное влияние фильтрационной неоднородности породы на характер окисления содержащегося в ней керогена показано группой исследователей ВНИИнефть [646] (смотри **рисунки 5.6.74** и **5.6.75**).

Процесс	Скорость сканирования, °С/мин	1	2	3	1	2	3	1	2	3
		Нефть			Дренируемая порода			Недренируемая порода		
НТО	4	222—257	78,36	0,693	227—244	125,98	37,84	194—228	66,19	0,69
	6	223—259	101,08	12,59	200—247	46,22	0,06	183—223	97,77	22,96
	8	236—254	141,04	1252,96	224—254	94,22	8,44	189—236	13,25	928,21
ВТО	4	358—392	14,75	0,00028	–	–	–	336—365	26,09	0,00127
	6	354—405	41,00	0,00090	338—378	16,59	0	496—531	525,92	460,94
	8	373—414	22,89	0,00063	339—380	48,33	0,01	505—529	335,19	3,11

Таблица 5.6.32. Кинетические параметры окисления нефти и породы БС разной проницаемости [646];
1 – температура, °С; **2** – энергия активации, кДж/моль; **3** – предэкспоненциальный фактор, 1/сут

На кривых видны два пика, соответствующих низко- и

высокотемпературному окислению [646]. Дренируемая и недренируемая порода отличались, прежде всего, величиной проницаемости. Сравнение кривых одного цвета, то есть измеренных при одних и тех же условиях эксперимента, но соответствующих разной проницаемости породы, показывает, что характер окисления содержащегося в породе ОВ сильно отличается. Во-первых, заметно отличаются относительные величины пиков. Во-вторых, различны и кинетические коэффициенты реакции, которые к тому же отличаются и от параметров окисления нефти (смотри **таблицу 5.6.32**).

Авторы работы [646] объясняют различие кинетических коэффициентов дренируемой и недренируемой породы различием условий оттока продуктов катагенеза в процессе формирования ОВ, и, соответственно, различием в исходном составе ОВ до начала окисления.

Выводы к материалу п. 5.6.4.5

Приведённый в этом пункте краткий обзор позволяет сделать следующие выводы по материалу данного раздела.

1. Все полученные данные (хотя и весьма немногочисленные) указывают, что при сильной фильтрационной неоднородности процесс переноса кислорода в коллекторе оказывает решающее влияние на скорость и характер распространения фронта горения, а также на получаемый результат процесса. Причём как в случае доставки кислорода при фильтрации по трещинам, так и за счёт диффузии в низкопроницаемую матрицу. При низкой проницаемости матрицы недостаток в количестве кислорода в зоне реакции может привести к невозможности распространения фронта (окисления) горения и затуханию процесса.

2. При значительной фильтрационной неоднородности происходит «размывание» (растягивание по длине пласта) зоны окисления ОВ. За основным фронтом окисления продолжается окисление ОВ, сосредоточенного в низкопроницаемых частях, куда кислород проникает за счёт диффузии. Этот факт зафиксирован и в экспериментах, осуществлённых в трубе горения, заполнявшейся смесью песка и образцов керна пород БС [616].

3. Условия, при которых можно достичь устойчивого перемещения фронта окисления (горения) нефти в коллекторах с сильной фильтрационной неоднородностью до конца ещё не выяснены [554].

4. При низкой проницаемости матрицы основными механизмами нефтеотдачи из матрицы являются: тепловое расширение нефти и фракционирование нефти с выделением лёгких компонент.

5. Не вполне ясно, можем ли мы использовать полученные в однородных породах схемы реакций для моделирования коллекторов с сильной фильтрационной неоднородностью – например, для трещиноватого коллектора [554].

6. Весьма небольшое число исследований процесса окисления (горения) нефти выполнено лишь на образцах керна. В масштабе пласта или месторождения выполнены лишь единичные зарубежные работы, мало доступные в РФ.

5.7. Некоторые проблемы экспериментального изучения реакций термолиза и окисления ОВ в породах БС

Как видно из приведённого выше материала, большинство исследований реакций термолиза и окисления ОВ – как пород БС, так и сходных с ними пород – проведено без соблюдения пластовых термобарических условий. Например, большинство из опубликованных исследований термолиза нефтей проведено на небольших химических реакторах, с использованием моделей пластовой нефти в смеси с отмытыми и размолотыми кернами [69], и по большей части – при атмосферном давлении.

Первоначальная пластовая система, которая, согласно материалам **п. 5.3**, представляет собой сложную смесь нефти, битумоидов разного генезиса и состава, часто со значительным содержанием гетероатомных соединений, – разрушается при подъёме керна и его экстракции в лаборатории. В результате эксперименты проводятся не на той смеси УВ, которая реально содержится в пласте.

Очевидно, что исследование химических реакций окисления и термолиза необходимо проводить **не на нефтях, полученных на устье скважины, а на кернах, содержащих все виды имеющихся в породе органических веществ** (смотри **пп. 5.3** и **5.4**). Иными словами – на кернах, герметизированных на забое скважины с использованием герметизирующих керноотборников. В полной мере методика таких исследований, включающая отбор, транспортировку и лабораторный анализ керна, пока не создана; для применения ТГВ и формулирования методов и программ последующего моделирования результатов этого метода на БС она нуждается в тщательной методической и технической проработке.

Фактически основной проблемой является конструирование и создание специальной исследовательской установки и методики отбора, доставки, подготовки к измерениям образцов керна с сохранением естественного насыщения и состава УВ. Эта установка, представляющая собой синтез установок типа УИПК (установка измерения проницаемости керна), дифференциального сканирующего калориметра и малогабаритного химического реактора, в идеале должна обеспечить[713]:

– создание давления обжима керна, равного горному давлению в пласте;

– создание в пустотном пространстве керна давления, соответствующего пластовому давлению;
– возможность фильтровать через керн воздух, CO_2, N_2 и иные необходимые для исследования газы, а при наличии достаточной проницаемости – фильтровать через керн воду и нефть;
– для изучения термолиза содержащихся в керне углеводородов - возможность создания и поддержания в керне определённой заданной температуры или её изменения по заранее заданному закону;
– для изучения реакций окисления (и горения) углеводородов в керне – возможность измерения количества тепла, выделяющегося при экзотермических реакциях;
– возможность аккумулировать, измерять количество и анализировать состав жидких и газообразных продуктов реакций окисления, происходящих при прокачке через керн воздуха.

Исследования должны включать и возможность определения состава и свойств углеродистого остатка, остающегося в керне после завершения эксперимента по окислению.

Варианты некоторых установок, лишь частично удовлетворяющих перечисленным требованиям, приведены в обзоре [69].

Очевидно, что составными частями такой установки должны быть следующие системы [713]:
– создания и изменения по выбранному закону температуры и давления в экспериментальной ячейке;
– измерения давления и температуры в нескольких точках по длине измерительной ячейки;
– подачи и измерения расхода прокачиваемого через керн воздуха или иного флюида;
– сбора и сепарации газов и жидкости, получаемых в результате происходящих в керне реакций;
– измерения количества и состава газов и жидкости, получаемых в результате происходящих в керне реакций; анализ жидкости должен обеспечить оценку состава и свойств четырёх основных фракций SARA – насыщенных УВ, ароматических соединений, смол, асфальтенов.

Необходимо подчеркнуть, что углеводородные компоненты, которые генерируются в баженовской свите при применении метода ТГВ, не идентичны исходным природным флюидам (смотри **рис. 5.6.52**). Кроме того, для последующего описания их фильтрации через породы, требуется разделить фильтрующиеся УВ-смеси на ряд компонент, в частности, на SARA-фракции [69]. Поэтому необходимо изучить состав и свойства продуктов реакций окисления и термолиза пластовой системы УВ не просто «навалом», а разделить их на SARA-фракции и определить свойства каждой из них.

На подобной установке могут быть проведены и сходные исследования для иных методов разработки, например, связанных просто с нагревом пород БС, закачкой сверхкритической воды для растворения ОВ и тому подобного.

Однако **для корректного описания на пространственном макромасштабе процессов, происходящих в пласте при ТГВ, таких исследований на керне будет недостаточно.** Созданную математическую модель всех происходящих процессов нам необходимо тестировать и калибровать на каких-то эталонных средах. Для этих целей в литературе предлагается [731] использовать «трубы горения».

Подчеркнём, что **использовать трубы горения следует именно для калибровки и проверки создаваемых моделей и программ расчёта разработки методом ТГВ.** При этом может быть проведено несколько таких эталонных экспериментов, с различными условиями проведения и составом заполняющих сред – для всестороннего тестирования математических моделей и программ.

Встречающиеся в литературе утверждения, что эксперименты в трубе горения позволят выяснить влияние различных факторов на процессы, происходящие с ОВ при ТГВ [732], не вполне корректны. Создать в такой трубе условия, соответствующие пластовым вряд ли возможно, хотя бы потому, что содержимое трубы – сыпучая среда, а не сцементированный кусок породы [613]; например, в эксперименте [613] труба заполнялась смесью песка и кусочков керна. Проницаемость песчаной части составляла около 3 Дарси, а керна – первые миллиДарси или даже менее. Ясно, что ни фильтрационная неоднородность, ни механические свойства, ни процесс изменения пористости и проницаемости при нагреве при таком содержимом трубы не соответствуют пластовым условиям. А из предыдущего изложения ясно, что эти процессы крайне важны для протекания термолиза и окисления ОВ в пласте БС.

Возможно, для более адекватного изучения этих процессов в пластовых условиях придётся проводить специальный эксперимент на небольшом опытном участке (что подробнее рассмотрено в **п. 6.2**). **Разумеется, на данном этапе это предложение весьма декларативно, но создаётся впечатление, что вряд ли существует иной способ получить информацию о химических реакциях ОВ в пластовых условиях при закачке воздуха. Сомнительно, что на поверхности мы сможем создать условия, адекватные пластовым, включая свойства пласта.**

Детальный план работ на таком опытном участке, некоторые аспекты которого приведены в **п. 6.2**, должен явиться предметом специальной научно-технической проработки.

5.8. О возможной нелинейности реологических характеристик пластовых УВ смесей БС

Как уже указывалось выше, состав жидкой фракции пластовых УВ в БС весьма сложен (смотри **п. 5.3**). Она содержит как собственно нефти (возможно, меняющиеся по латерали даже одного месторождения и заведомо различные из интервалов притока различной глубины), так и разные битумоиды. А при применении ТГВ – также и продукты термолиза твёрдого ОВ («керогена»).

При этом указанные компоненты значительно различаются по содержанию тяжёлых фракций – прежде всего, смол и асфальтенов.

Из материалов, приведённых в **п. 5.3.3**, следует, что собственно нефть **в наиболее продуктивных частях свиты** этих тяжёлых компонент содержит достаточно мало. По данным исследований большой коллекции нефтей, проведённых в работах [74, 75, 79—82, 386], содержание смол в пробах составило от 2,04 до 11,22%, асфальтенов – от 0,1 до 2,04%. По данным, приведённым в монографии [131], в нескольких десятках проб нефти, отобранных на месторождении Большой Салым, содержание асфальтенов составило от 0,07 до 1,07%, смол – от 1,81 до 6,32%. В работе [420] отмечается, что в пробах нефти Салымского месторождения содержание асфальтенов меняется от следовых количеств до 3—6%, а иногда – даже до 21%. Согласно работе [158], в пробах дегазированной нефти ряда месторождений БС содержание асфальтенов изменялось от 0,05 до 3,08% при содержании смол от 2,9 до 14,93% (несколько более высоком, чем на Салыме).

В общем, такой интервал содержания тяжёлых фракций по порядку величины соответствует их содержанию в нефтях из иных районов (смотри, например, **рис. 5.8.1**).

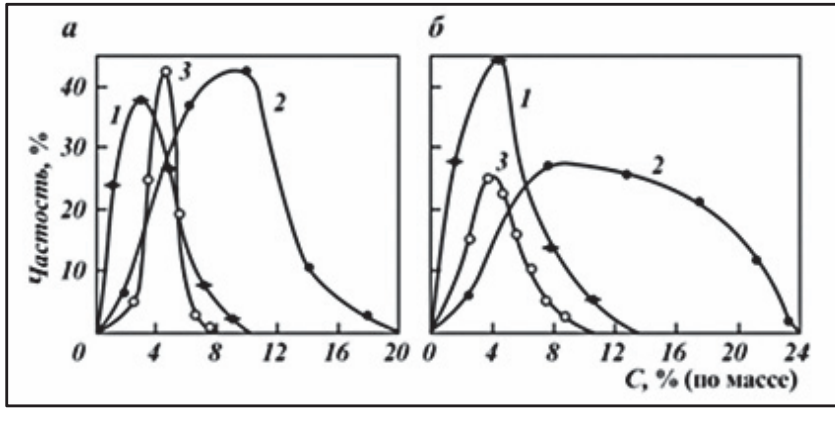


Рис. 5.8.1. Кривые распределения содержания асфальтенов (1), смол (2) и парафина (3) [823]; а – девонские залежи; **б –** залежи нижнего карбона

Но естественно, что в битумоидах содержание этих фракций намного выше (смотри **п. 5.3.1**). По данным работ [150, 386] количество экстрагированного хлороформенного битумоида (ХБ) достаточно велико и варьирует от 0,15 до 2% **на породу;** битумоидный же коэффициент **βХБ (ХБ/$C_{орг}$·100%)** в среднем составляет 14% (6,4–25,4%). **Содержание асфальтенов в битумоиде варьирует от 3,1 до 24,5%.**

По данным М.Ю. Зубкова с соавторами [387, 388] выделенные на Салымском месторождении битумоиды примерно на 4050% состоят из УВ до **C_{30}** включительно, и на 50—60% из гетеросоединений и масел. По групповому составу **битумоиды** содержат около 25—26% метаново-нафтеновой фракции, 25—27% – ароматической, **37—41% смол и 9—12% асфальтенов.**

Подробные сведения о битумоидах БС приведены в работе [317]. Согласно приведённым данным, по характеру распределения битумоидов баженовская свита подразделяется на три части (интервалы 3773—3802; 3802—3824; 3824—3863 м). В кровле и подошве преобладают сингенетичные остаточные битумоиды (38—51%), а паравтохтонные (до 12%) присутствуют в количествах, обычных для главной зоны нефтеобразования (ГЗН).

Состав битумоидов – нейтральный масляный, интервалы изменения средних значений различных компонент по выделенным пачкам составляют: масла – 51,2—52,7%; смолы – 27,5—33,6% (лёгкие – 7,4—13,3%; тяжёлые – 19,0—21,7%); **асфальтены – 15,3—19,8%. Отношение содержания асфальтенов к содержанию смол составляет 0,5—0,7, максимальное значение наблюдается в центральной части свиты.**

Анализ битумоида на Средне-Назымском месторождении [91] показал, что **битумоид** на этой территории включает заметное количество тяжёлого дистиллята (26%), масляную фракцию без твёрдых парафинов (21%), **много смол и асфальтенов (16 + 21 = 37%).**

Ещё выше может быть содержание асфальтенов и смол в продуктах искусственного термолиза твёрдого ОВ (керогена). **Термолиз пород БС при наличии воды** исследовался в работах [159, 160]. **При росте температуры со 100 до 350°С содержание смол в продуктах термолиза керна уменьшилось с 40 до 30%, а содержание асфальтенов возросло от практически нуля до 30%.**

Таким образом, **в пластовой смеси** УВ при ТГВ (*и даже при добыче УВ из БС без нагрева*) – содержание асфальтенов и смол может быть намного выше, чем в обычных нефтях. В то же время хорошо известно что при высоком содержании этих фракций реологические свойства нефти отличаются от ньютоновских [823 – 829].

Прежде всего для полноты изложения напомним основные термины реологических характеристик аномальных нефтей. Типичный график зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига аномальной нефти приведён на **рис. 5.8.2** [823].

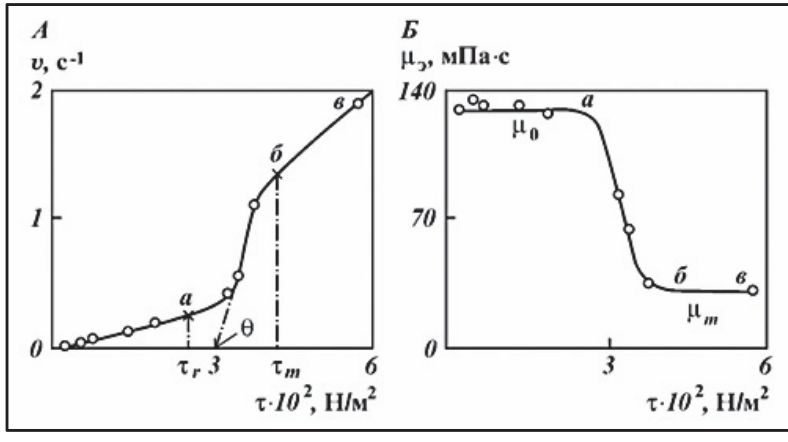


Рис. 5.8.2. Типичные зависимости скорости сдвигаv (А) и эффективной вязкости $\mu_э$ (Б) от напряжения сдвига τ (нефть Манчаровского месторождения) [823]

Полную кривую можно разделить на три участка: «0–а», «а–б» и «б–в». Характерными для границ участков являются критические напряжения сдвига, определяющие условные границы: верхнюю границу τ_r области практически неразрушенной структуры и нижнюю границу области предельного разрушения и отсутствия структуры нефти τ_m [823].

При напряжениях сдвига меньше τ_r (участок «0–а») график зависимости «**v–τ**» практически линейный, то есть движение нефти происходит при постоянной вязкости μ_0. При напряжениях сдвига больше τ_m (участок за точкой «в») структура в нефти полностью разрушена. Изменение скорости сдвига в зависимости от τ также происходит по линейному закону, но иному, чем на участке «0–а». На этом участке нефть движется с некоторой ньютоновской вязкостью $\mu_m \neq \mu_0$. В пределах напряжений сдвига от τ_rдо τ_m (переходная область) вязкость нефти переменна и называется эффективной вязкостью [823].

Поэтому для практических расчётов вводят ещё одну величину [823] – предельное динамическое напряжение сдвига θ, которое определяется как точка пересечения линейного переходного участка графика «**v–τ**» с осью τ (смотри **рис. 5.8.2**). Экспериментально показано, что разница величин τ_r и θ невелика, а последняя определяется более строго, поэтому именно она на практике используется для характеристики аномальности нефти [823].

Появление аномальной реологии нефти обусловлено спецификой строения молекул асфальтенов. Асфальтены – одна из наиболее тяжёлых, ароматических и полярных фракций нефти [69]. Они представляют собой молекулы, состоящие из поликонденсированных ароматических колец с присоединёнными алифатическими цепочками, содержащими на концах

кислотно-основные и полярные группы [829]. Ароматические кольца молекул асфальтенов притягиваются за счёт полярных сил. Поэтому в принципе молекулы асфальтенов обладают высокой степенью объединения в мицеллы различного размера. При высокой концентрации асфальтенов такие мицеллы образуют внутреннюю структуру нефти; в результате она становится псевдопластичной.

Были проведены специальные эксперименты по изучению реологии смесей асфальтенов с предварительно де-асфальтенированной нефтью – то есть нефтью, из которой асфальтены предварительно были удалены [824, 829]. Показано, что существует некоторая предельная концентрация асфальтенов в нефти $\mathbf{C}^*$, начиная с которой значение концентрации асфальтенов **C** существенно влияет на вязкость:

– при $\mathbf{C < C}^*$ асфальтены представляют собой диспергированные в нефти коллоидные частицы; реологические свойства такой системы характеризуются величиной радиуса $\mathbf{R_g}$ вращения молекул асфальтенов вокруг центра коллоидной частицы;

– при $\mathbf{C > C}^*$ молекулы асфальтенов образуют некоторую пространственную структуру, характеризуемую длиной корреляции ξ, определяющей размер ячейки получаемой структуры.

Схематически это показано на **рис. 5.8.3** [829].

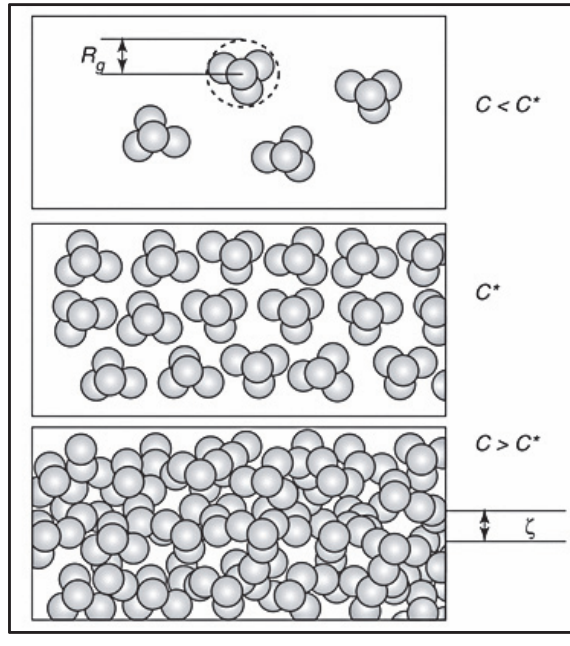


Рис. 5.8.3. Схематическое изображение ассоциаций молекул асфальтенов при их различной концентрации в нефти [829]

Соответственно, различной будет и величина вязкости η_r смеси асфальтенов с нефтью, из которой предварительно все асфальтены были удалены, что подтверждено экспериментально (смотри **рис. 5.8.4**) [829].

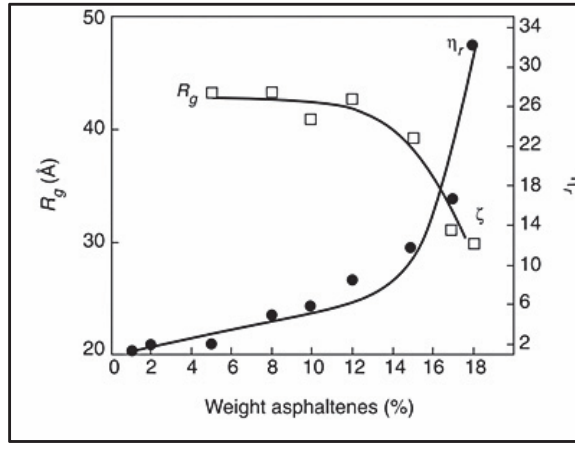


Рис. 5.8.4. Зависимость величин радиуса R_g (радиуса вращения молекул асфальтенов вокруг центра коллоидной частицы) и вязкости η_r смеси асфальтенов с нефтью, из которой предварительно все асфальтены были удалены, от весового содержания асфальтенов [829]; температура – 20°C

Как видно, в данном эксперименте существенное изменение вязкости становится заметно при содержании асфальтенов порядка 8%, а при содержании выше 15% появляется развитая структура асфальтеновых мицелл и нефть становится сильно отличной от ньютоновской.

По данным исследования нефтей из различных районов СССР [825] – *правда, проведённых на месторождениях с низкой пластовой температурой* – отмечено, что аномалии вязкости становятся заметны при массовом содержании асфальтенов в нефти, равном или более 1%, а при содержании выше 5% аномалии вязкости выражены весьма сильно.

Поэтому в принципе можно было бы ожидать, что пластовая система УВ в БС будет в той или иной степени обладать аномальными реологическими свойствами.

Однако, скорее всего, это не так. Проявлению реологической аномальности свободной баженовской нефти препятствуют два обстоятельства.

Во-первых, БС отличается высокой пластовой температурой, порядка 100°C. К тому же, при применении ТГВ температура некоторых участков пласта повышается ещё как минимум до 300°C. **При повышении же температуры степень аномальности и эффективная вязкость ввиду теплового разрушения рыхлой асфальтеновой структуры резко снижаются.**

Например, согласно данным работы [826], предельное динамическое напряжение сдвига дегазированной нефти **θ** прямо пропорционально содержанию асфальтенов и обратно пропорционально – содержанию смол, и **для нефтей Волго-Уральской провинции зависимость этого параметра от температуры t имеет вид [826]:**

$$\theta \sim (a + b/t).$$

В работе [828] исследовали отложения мергеля Niobrara. Образцы пород были разделены на две коллекции: одну экстрагировали n-гексаном; этот экстракт не содержал асфальтенов. Другую часть образцов экстрагировали дихлорметаном, затем из экстракта извлекали асфальтены. На следующем этапе в гексановый экстракт добавляли возрастающие количества асфальтенов, извлечённых ранее из дихлорметанового экстракта. Таким путём составляли смеси, содержащие 2—8% асфальтенов. В последующем проводили измерения плотности и вязкости смеси при температурах от 50°C до 104°C. Некоторые из результатов показаны в **таблице 5.8.1**.

Из таблицы видно, что повышение температуры в в 2 раза снижает вязкость смеси асфальтенов, а деасфальтинированной нефти – в 10—15 раз. При невысокой температуре добавление в деасфальтинированную нефть 8% асфальтенов увеличивает вязкость смеси в 2,5 раза, а при 100°C – всего в 1,9 раза. Подобные примеры содержатся в большом количестве различных исследований, выполненных на разных объектах – от нефтей до практически твёрдых битумов.

Содержание асфальтенов, %	Плотность, г/см куб.	Температура, °C	Вязкость, мПа·с
0	0,9659	50	170,0
		104	14,9
2	0,9712	50	220,0
		104	19,4
4	0,9745	50	270,0
		104	19,8
8	0,9806	50	429,0
		104	28,8

Таблица 5.8.1. Влияние концентрации асфальтенов и температуры на вязкость УВ смеси [828]

Во-вторых, смолы и ароматические углеводороды, обладающие значительной полярностью (большей, чем парафиновые углеводороды), адсорбируются группами асфальтеновых молекул. Адсорбированные молекулы образуют сольватный слой вокруг асфальтеновой частицы, который **препятствует коагуляции мицелл асфальтенов и образованию объёмной структуры асфальтенов в нефти.**

В работе [824] показано, что молекулы смол образуют слой вокруг молекул асфальтенов, препятствующий их агрегации. Схематически это изображено на **рис. 5.8.5** [824].

И в нефти, и в битумоидах, и в продуктах термолиза твёрдого ОВ (керогена) количество смол достаточно велико (смотри выше), поэтому образование сколько-нибудь значимой асфальтеновой структуры и по этой причине маловероятно.

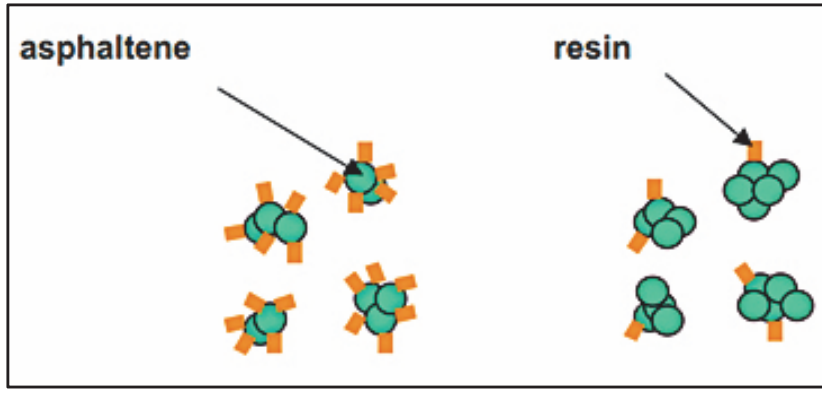


Рис. 5.8.5. Схема образования молекулярного слоя смол вокруг разных мицелл асфальтенов[824]

Таким образом, в БС появление отклонений реологических свойств свободной пластовой УВ системы от ньютоновской реологической модели, по-видимому, на первом этапе моделирования разработки БС можно не учитывать – как при естественном режиме, так и при ТГВ. В будущем, по мере накопления экспериментальных данных, это вывод, возможно, придётся уточнить.

Предыдущее изложение касалось появления объёмной реологической аномальности пластовой системы УВ в БС, обусловленной, можно сказать, внутренней структурой жидкой смеси УВ. Однако существует и внешняя причина аномальной реологии УВ в БС, кратко рассмотренная в **п. 4.4.2.1**: влияние поверхности фильтрационных каналов при малости их диаметра (или раскрытости трещин).

Она связана с тем, что полярность молекул асфальтенов (в общем случае – и смол) приводит к их сильной адсорбции поверхностью фильтрационных каналов.

Факт этот хорошо и давно известен: например, степень гидрофобизации пород увеличивается с увеличением длины цепи углеводородов и с усложнением состава углеводородов [855]. Это вызывает изменение состава УВ системы при её миграции из нефтематеринской породы. Экстракт жидких

УВ из нефтематеринской породы содержит больше смолисто-асфальтеновых веществ, чем добываемая нефть.

Для примера можно сослаться на диаграмму их составов, приведённую ещё в 1984 году Тиссо и Вельте – смотри **рис. 5.8.6**. Аналогичные результаты получены и современными исследователями – смотри **рис. 5.8.7** из работы [828].

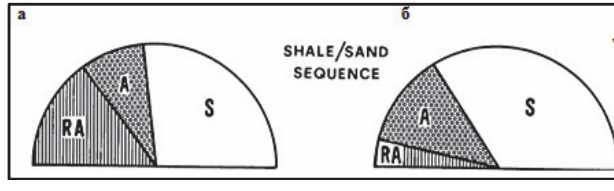


Рис. 5.8.6. Содержание насыщенных УВ (S), ароматических УВ (A), смол + асфальтенов (RA) в экстрактах УВ из нефтематеринских пород (а)и нефтей дочерних залежей (б) (по Тиссо и Вельте, 1984, заимствовано из работы [828])

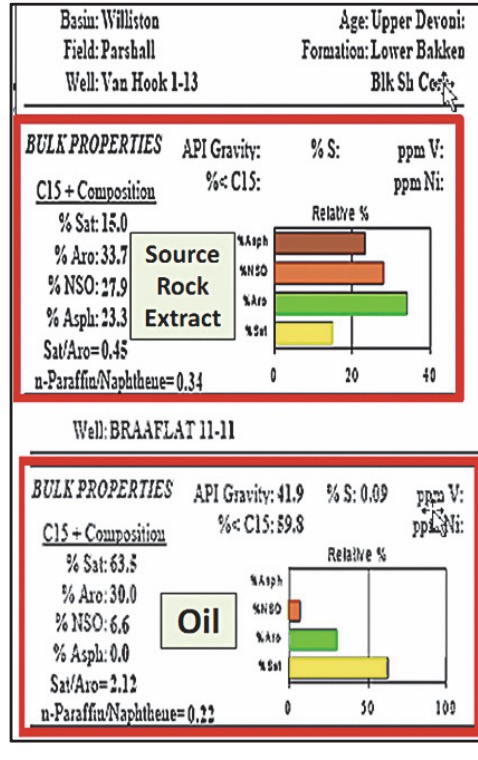


Рис. 5.8.7. Различие в составах экстракта ОВ из нефтематеринской породы и нефти, добываемой из дочерней залежи [828]

По этой причине доля смолисто-асфальтеновой фракции в составе нефтей, добываемых из низкопроницаемых, глинистых отложений много ниже, чем даже в некоторых традиционных нефтях – смотри **рис. 5.8.8.**

И в БС, как следует из данных, приведённых в начале этого пункта, наблюдается такая же картина – доля смолисто-асфальтеновых соединений в битумоидах и продуктах термолиза ОВ много выше, чем в добываемой нефти.

Эти данные подтверждают факт наличия хроматографического разделения фракций ОВ в процессе первичной миграции. Соответственно, аналогичного эффекта можно ожидать и при ТГВ, особенно, если учесть, что продукты термолиза будут фильтроваться в значительной мере по вновь образовавшимся термическим трещинам (смотри **п. 4.2.5**), на поверхности которых смолисто-асфальтеновые фракции будут активно адсорбироваться.

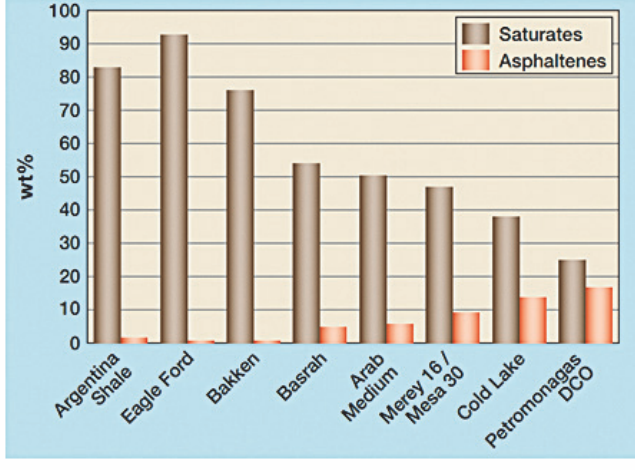


Рис. 5.8.8. Сравнение доли насыщенных УВ и асфальтенов в различных нефтях [827]

Это приводит к невозможности извлечь на поверхность значительную часть смолисто-асфальтеновой фракции пластовой системы УВ, что должно учитываться при оценке извлекаемости жидких УВ из БС – при любом режиме её разработки.

Фактически образование остаточной насыщенности разных фракций пластовой УВ-системы происходит в значительной мере по-разному. Для лёгких фракций основным механизмом является неоднородность локального поля скоростей и защемление какой-то части флюида в менее проницаемых участках породы. Для тяжёлых фракций – «прилипание» части фракций к поверхности скелета и невозможность её дальнейшей фильтрации без применения специальных внешних воздействий (нагрев, закачка растворителя

и тому подобное). Для эпигенетичных нефтей, уже растерявших свои тяжёлые фракции при миграции из нефтематеринских пород к вышележащей ловушке, содержание тяжёлых фракций мало́ и эффект хроматографического разделения пластовой УВ-системы при разработке невелик. Для сингенетичных нефтей, продуктов термолиза твёрдого ОВ («керогена») подобные потери могут быть значительны. Кроме того, при естественном режиме разработки наличие хроматографического разделения пластовой УВ-системы менее значимо, или вообще может быть мало. Для добычи с ГРП появление новых поверхностей системы трещин, оперяющих основную трещину ГРП, может вызвать потерю части УВ при фильтрации к добывающей скважине. Ещё более заметен этот эффект должен быть при ТГВ – ввиду появления новых трещин в породе.

Хроматографическое разделение пластовой УВ-системы при фильтрации к добывающей скважине может стать и одной из причин снижения продуктивности скважин – за счёт сужения фильтрационных каналов, по которым УВ поступают в скважину.

Ещё одно следствие существования такой адсорбции смолисто-асфальтеновых соединений (фракции R и AS в системе SARA) – что при составлении описывающих их фильтрацию системы уравнений должен быть учтён процесс адсорбции на поверхности скелета породы.

С другой стороны, действие поверхностных сил на УВ, находящиеся в фильтрационных каналах малого диаметра, вызывает в таком канале структурирование жидкости, которая приобретает вязко-упругие свойства, что, как указано в п. 4.4.2.1, должно приводить к нелинейности закона фильтрации УВ. Это означает, что фильтрация флюидов в некоторых частях БС, особенно при ТГВ, будет невозможна изначально, или – с течением времени, когда градиент внешнего давления станет меньше величины начального градиента для фильтрации жидкости. Тогда в таких частях БС станет остаточной не только значительная часть смолисто-асфальтеновой фракции УВ, но и более лёгкие фракции.

Этот эффект также необходимо учитывать при численном моделировании разработки БС.

5.9. Выводы по материалам Части V

Приведённые данные о характере, составе органического вещества баженовской свиты, особенностях его преобразований при термолизе и окислении, позволяют сделать ряд выводов, касающихся как особенностей моделирования превращений ОВ при ТГВ, так и получения исходных данных для такого моделирования.

1. Органическое вещество БС на территории распространения свиты характеризуется значительной изменчивостью количества и состава, как по латерали, так и по вертикали. Эта изменчивость вызывается многими причинами (перечислим основные).

a) Значительной площадной изменчивостью факторов, контролирующих биологическую продуктивность в баженовском море, среди которых:
   – частая смена состояния биоты за счёт сезонных событий;
   – периодичность поступления вод с Арктического бассейна;
   – изменчивость глубины бассейна и морфологии дна баженовского моря;
   – наличие апвеллинга, которому способствовали циклонические круговороты, сгонные ветры, стыковка холодных и горячих течений, штормы, муссонные ветры; периодическое сероводородное заражение бассейна.

b) Значительной площадной изменчивостью поля температур и пластовых давлений, вплоть до наличия зон со значительной величиной АВПД.

c) Значительными вариациями минерального состава скелета пород, концентраций микроэлементов – потенциальных катализаторов процессов преобразования ОВ в диа- и катагенезе.

d) Процессами миграции битумоидов разного типа и состава.

2. Органическое вещество в различных частях БС представлено сочетанием различных компонент, отличающихся по своему составу и генезису:
– твёрдой фазы ОВ (керогена), причём – разных типов в разных частях свиты, хотя преимущественно типа II;
– битумоидов различного генезиса и состава;
– микронефти;
– сорбированных на поверхности пустотного пространства компонент ОВ, преимущественно гетероатомных соединений и асфальтенов;
– зрелой нефти, состав которой весьма изменчив и по площади свиты, и по вертикали.

3. В большинстве случаев твёрдое ОВ находится в породе либо в рассеянном виде, либо в виде линзочек и слойков очень малых пространственных масштабов – микронного и миллиметрового. Скорее всего, они практически изолированы друг от друга и во многих случаях, даже преобразовавшись в жидкость при нагреве, связной системы не образуют.

В то же время в различных опубликованных работах приводятся примеры шлифов пород, практически полностью пропитанных ОВ. Это позволяет предположить, что в каких-то частях разреза при нагреве может образоваться связная система жидких УВ. Остаётся неясным, будет ли она иметь сообщение с добывающей скважиной.

Следует отметить, что эти результаты получены на шлифах размером до сантиметра или менее. Неясно, насколько полно они отражают характер микрораспределения ОВ на расстояниях в метры и более, в столь неоднородной породе, как баженовская свита. Исследование этого вопроса требует иных подходов, которые пока не разработаны.

4. При моделировании ТГВ необходимо учитывать возможность протекания следующих химических реакций в породе:

– испарение содержащейся в породе влаги,
– сухого окисления,
– влажного окисления,
– сухого термолиза и пиролиза в открытой системе,
– влажного термолиза и пиролиза в открытой системе,
– сухого термолиза и пиролиза в закрытой системе,
– образования углеродистого остатка, в том числе – кокса,
– вторичных преобразований газов, полученных в результате окисления и термодеструкции ОВ,
– вторичных преобразований жидких продуктов первичной термодеструкции ОВ,
– горения углеродистого остатка, в том числе – кокса, термической деструкции компонент минерального скелета.

5. Для моделирования результатов подземного термолиза или окисления ОВ баженовской свиты данные метода Rock-Eval малопригодны. Они могут быть использованы в дальнейшем как диагностический признак для классификации пород по количеству жидких продуктов термической деструкции и окисления керогена, которое может быть получено при ТГВ в породах БС различного состава и генезиса.

6. Использование данных о свойствах, составе продуктов, характере термодеструкции и окисления керогена **горючих сланцев** для моделирования теплового воздействия на породы баженовской свиты – заведомо не является корректным.

Однако проведённый анализ различных опубликованных исследований показывает, что, несмотря на различие составов керогена и термических режимов термодеструкции, **качественная картина термодеструкции и окисления керогена горючих сланцев и керогена БС всё-таки сходна**. По данным о горючих сланцах можно получить общее понимание схемы термодеструкции керогена БС, порядок и подходы для описания этого процесса при количественном моделировании, имеющего целью предсказание результата ТГВ. Это и являлось целью данной части обзора.

7. Максимальный выход жидких продуктов термолиза ОВ наблюдается в достаточно **узком интервале температур**, который по большинству данных составляет не более 100°С, а чаще всего – около 50°С (смотри **п. 5.6.3.3**).

Это предъявляет повышенные требования к корректности расчёта поля температур, для чего, в частности, необходимо достаточно точно знать пространственное распределение тепловых параметров и слагающих его, и вмещающих пород. Некоторые подходы к решению этой проблемы намечены в обзоре [365], интересные экспериментальные данные по тепловым параметрам пород БС и их изменчивости приведены в работе [612].

8. При ТГВ имеют место несколько видов **неизотермического** термолиза ОВ (смотри **п. 5.6.3.1**):

– сухой термолиз в без продувки каким-либо газом – перед фронтом окисления и в отсутствие закачки воды;
– сухой термолиз в открытой системе с продувкой газом (различного состава – воздух или газы, возникающие при термодеструкции ОВ или его окислении) – за фронтом окисления в отсутствие закачки воды;
– термолиз в открытой системе при продувке газом с наличием водяного пара или жидкой воды – в случае закачки воды при ТГВ;
– термолиз без наличия воды в закрытой системе той части ОВ, которая не имеет сообщаемости с динамической пустотностью.

Особенности всех этих видов термолиза для условий БС должны быть исследованы, определены порядки реакций и кинетические параметры.

9. Формально по имеющимся данным и результаты термолиза, и величины соответствующих кинетических параметров должны зависеть от **темпа нагрева** (смотри **п. 5.6.3.7**)**.** Энергии активации зависят от темпа нагрева достаточно слабо, однако предэкспоненциальные множители – весьма сильно. При низких темпах нагрева значительно уменьшается выход жидких продуктов и увеличивается количество углеродистого остатка. При этом, следует помнить, что темпы нагрева при ТГВ на несколько порядков меньше, чем при наземной переработке сланца.

Учёт этого обстоятельства требует изучения зависимости предэкспоненциального множителя в формуле Аррениуса от темпа нагрева и от возможности оценить этот параметр при низких темпах по данным для более быстрого нагрева. Но даже при наличии таких данных, если такая зависимость существует, то потребуется пересчитывать кинетические параметры химических реакций в каждой пространственной ячейке и при каждом шаге по времени. Это серьёзно увелит время счёта и затруднит практическую осуществимость моделирования.

Влияние этого фактора должно быть тщательно оценено – для проверки возможности неучёта этого фактора и обоснования максимального упрощения моделирования термолиза ОВ.

10. Давление в пластах БС составляет от 30 до 60 МПа, тогда как подавляющее большинство экспериментов на горючих сланцах (и породах БС) выполнено при атмосферном давлении или давлении в несколько МПа. В то же время, все имеющиеся данные свидетельствуют о том, что **рост давления приведит к значительному снижению выхода жидких продуктов термолиза, росту выхода углеродистого остатка, изменению кинетических коэффициентов, в первую очередь, предэкспоненциальных множителей в формуле Аррениуса** (смотри **п. 5.6.3.8**).

Следовательно, для формулировки системы уравнений термолиза ОВ баженовской свиты необходимы эксперименты по термолизу пород БС *при пластовых давлениях, характерных для этого объекта*, или при меньших давлениях – если будет установлено, что зависимости параметров химических реакций от давления выполаживаются, начиная с какого-то порогового значения.

Весьма вероятно, что для прогноза и анализа разработки при ТГВ потребуются более точные карты начального и текущего пластовых давлений для последующего расчёта при моделировании**.**

11. На термодеструкцию ОВ в БС почти наверняка влияет минеральный скелет породы, поскольку в баженовской свите присутствуют силициты, карбонаты, глины (смотри **п. 2.4.2**), которые влияют и на протекание термолиза ОВ (смотри **п. 5.5.3.9**), но характер этого влияния различен для разных минеральных компонентов. **Результирующая направленность и степень этого влияния для конкретных условий БС должны быть исследованы экспериментально – для тех значений давлений, максимальных температур и темпов нагрева, которые характерны для ТГВ в баженовской свите.**

Можно ожидать, что ввиду наличия в скелете БС различных минеральных компонент, содержащих различные по действию катализаторы, обладающих различной степенью сорбции, результирующее влияние скелета на термолиз керогена в БС будет не столь велико. В специальной литературе приведены данные, подтверждающие обоснованность таких ожиданий [470, стр. 101] по крайней мере в диапазоне средних температур деструкции, характерных для ТГВ.

Для ТГВ, в силу значительных вариаций состава минерального скелета пород БС (смотри **пп. 2.4, 2.5 и 2.6**), **вопрос о влиянии скелета на протекание реакций термолиза крайне важен. Необходимость учёта этого обстоятельства при моделировании термолиза потребует знания минерального состава породы в каждой расчётной ячейке и алгоритмов расчёта параметров химических реакций для всех вариаций составов скелета.** Для этого нет и не будет необходимых исходных данных, и даже при их наличии время счёта возрастёт до мало реализуемых значений.

Малая значимость этого фактора должна быть обоснована экспериментально; это весьма существенно упростит математическое моделирование термолиза *in situ* при ТГВ, повысит корректность и значимость получаемых результатов моделирования.

12. **Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что результат термолиза существенно зависит от состава ОВ** (смотри **пп. 5.6.2.1, 5.6.3.10**).

Вопрос о влиянии изменчивости состава ОВ пород БС на конечный результат ТГВ весьма важен для моделирования этого процесса, ввиду сильной и латеральной, и вертикальной изменчивости органических компонент свиты (смотри **пп. 2.2.2; 2.3.4; 2.5; 2.6.5; 5.4**).

Кроме того, учёт этого обстоятельства крайне затруднён отсутствием должной полноты исходных данных о пространственной изменчивости состава ОВ, и возрастающими временами счёта – при необходимости учёта этой изменчивости в расчётной схеме.

Это указывает на необходимость исследования этого фактора – с целью установить, насколько детально изменчивость ОВ пород (или комплексная изменчивость ОВ и состава скелета) должна учитываться при численном моделировании ТГВ.

Возможно, такие исследования позволят в дальнейшем районировать область распространения БС по одинаковости модели химических реакций пород при нагреве.

Результаты такого исследования позволят существенно упростить математическое моделирование термолиза *in situ* при ТГВ, повысят корректность и значимость получаемых результатов моделирования.

Если же этим фактором пренебречь нельзя, то необходимо разработать методику «укрупнения масштаба» (upscaling), то есть нахождения эффективных уравнений и констант реакций в крупномасштабных расчётных блоках – на основе экспериментальных данных, полученных на образцах пород малого размера [781].

Можно отметить, что в методическом плане необходимость проведения исследований, предлагаемых в пунктах 9—12, вытекает из известного принципа, высказанного Луи Пастером: «В экспериментальных работах надо сомневаться до тех пор, пока факты не заставляют отказаться от всяких сомнений».

13. Формулировка модели химических превращений керогена определяется множеством разнообразных факторов:

– поставленной задачей и требуемой точностью предсказания результатов реакций;
– составом керогена и минерального скелета;
– условиями термодеструкции, включая темп нагрева, максимальную температуру, скорость удаления продуктов реакции, состав газовой атмосферы и наличие воды при деструкции;
– предпочтениями исследователя, и так далее, и тому подобное.

Поэтому в литературе существует множество разнообразных схем для описания термолиза ОВ и связанных с ним процессов.

Формулировка системы реакций должна целиком базироваться на результатах обширного цикла экспериментов, которых для ОВ и условий залегания баженовской свиты на сегодняшний день явно недостаточно. Поставленные по инициативе А.А. Боксермана и осуществлённые при его участии эксперименты в этом направлении носят, в основном, качественный характер и в целом подтверждают общий характер процесса термолиза ОВ, который более детально изучен для переработки горючих сланцев. Но для формулировки количественной модели процессов при ТГВ в конкретных условиях баженовской свиты этих данных пока недостаточно.

Учитывая значительную условность формулируемой системы уравнений преобразования ОВ и вытекающую отсюда множественность систем уравнений описания этого процесса, необходимо выработать стандартизацию проведения экспериментального изучения термолиза ОВ и получения единой формулировки уравнений пребразования ОВ, применяемых при моделировании ТГВ.

14. При моделировании термолиза ОВ жидкие и газообразные продукты термолиза необходимо разбить на ряд «псевдокомпонент» [69]. К процедуре подобного разбиения можно сформулировать ряд общих требований [69].

А*. Число фаз – не менее четырёх*:

– жидкая вода,
– жидкая нефть,
– газ,
– остаточный углерод, включающий кокс и углеродистый остаток.

В. *Не менее восьми газовых компонентов:*

– O_2, как окислитель, закачиваемый с воздухом,
– N_2 и его окислы, поскольку он содержится в закачиваемом воздухе, растворяется в нефти, существенен для моделирования смешивающегося вытеснения и для контроля процесса в добывающих скважинах,
– CO_2, поскольку он, возникая в результате химических реакций, растворяется в нефти, существенен для моделирования смешивающегося вытеснения и для контроля процесса в добывающих скважинах,
– CH_4, ввиду его значительной роли в распределении фаз и существования в растворённом виде в пластовой нефти,
– CO, так как он возникает в результате химических реакций, может вступать в реакцию с CO_2, существенен для контроля процесса в добывающих скважинах,

– лёгкие углеводородные газы, испаряющиеся из жидких фаз и образующиеся в результате реакций, поскольку их добыча в продукции скважин может резко улучшить экономику всего проекта,
– водяной пар,
– H_2S, так как он существенен для обеспечения безопасности работ.

C. *Число жидких фракций нефти – не менее четырёх (SARA)*:
– алканы (Saturates) – **S**,
– арены (Aromatics) – **A**,
– смолы (Resins) – **R**,
– асфальтены (Asphaltenes) – **A**.

Таким образом, всего должно быть предусмотрено не менее 13 компонентов.

Однако для моделирования смешивающего вытеснения может потребоваться введение дополнительных псевдокомпонентов в каждой фракции нефти, которые не будут отличаться по характеру фильтрации и химических реакций от самих фракций, но различаться по константам фазового равновесия.

С учётом этого полное число компонентов может возрасти до 21, но на описании химических реакций это не отразится.

15. Для исследования ситуаций, возникающих при нежелательном переходе низкотемпературного окисления во внутрипластовое горение, система химических реакций должна охватывать и высокотемпературные превращения продуктов первичной (с образованием термобитума) и вторичной деструкции ОВ. Таким образом, схема химических реакций должна включать:
– первичный термолиз с образованием термобитума,
– вторичную термодеструкцию термобитума и других продуктов первичного термолиза,
– высокотемпературные реакции разложения остаточного углерода (кокса и углеродистого остатка) и некоторых компонентов минерального скелета (доломитов, глин, пирита и тому подобное).

16. В соответствии с большинством опубликованных данных, кинетика термолиза и связанных с ним процессов скорее всего может быть описана формулой Аррениуса, если по данным экспериментальных работ не будет обоснована необходимость более сложного подхода. Например, использования непрерывного или дискретного распределения энергий активации вместо фиксированного значения для каждого конкретного типа реакций.

17. В качестве начального приближения можно принять первый порядок реакций при термолизе, если по данным экспериментальных работ не будет обоснован порядок, отличающийся от первого.

18. Как представляется, наибольшую сложность при моделировании термолиза в породах БС представляет оценка **выхода и извлечения жидких продуктов**. Дело в том, что, как следует из данных **п. 5.6.3.13, при термолизе ОВ в закрытой системе выход жидких продуктов резко снижается, возрастает количество образовавшегося остаточного углерода (кокса и углеродистого остатка) и газов.**

Скорее всего, то количество ОВ, которое не имеет сообщения с динамической пустотностью породы или не получит его в результате термического растрескивания породы, для образования и добычи нефти будет мало полезно. ОВ перейдёт в твёрдые углистые компоненты либо в газы, которые рассеются в породе и не будут добыты. Сообщение с динамической пустотностью должно либо существовать до начала термолиза, либо возникать в результате него – при разжижении заполняющего поры, трещины, поровые устья керогена (смотри **пп. 4.1.4**, **4.2.5**)и при растрескивании породы возникающими газами (смотри **п. 4.2.5**).

Основным механизмом, обеспечивающим возможность добычи продуктов термолиза керогена, является растрескивание пород БС при их нагреве и формирование связной системы таких техногенных трещин, что во многом определяется характером:

а) пространственного распределения ОВ в породе и

б) топологией относительного расположения керогена и существующей динамической пустотности.

Характер распределения керогена БС детально исследовался только на шлифах (смотри **п. 5.5**). На мезо- и макромасштабах он не исследован, и на сегодняшний день неясно, какими методами можно определить наличие связи скоплений ОВ с динамической пустотностью.

Какую бы систему химических реакций мы ни сформулировали, образование нефти при термолизе формально будет записано в виде дополнительного источника в уравнении баланса массы нефти. Фактически, при этом источнике должен стоять **множитель**, имеющий смысл мощности источника и отражающий долю общего количества ОВ, имеющего до нагрева (или получающего после нагрева) сообщаемость с динамической пустотностью. Остальная часть ОВ в первом приближении либо должна быть исключена из моделирования генерации нефти, либо должна иметь понижающий коэффициент.

Для корректного моделирования дополнительного количества УВ, добываемых при ТГВ, этот **множитель** необходимо оценить в результате специальных исследований, методика которых на сегодняшний день пока не отработана.

19. Окисление ОВ наиболее изучено для простейшей ситуации: классического однородного коллектора, насыщенного нефтью. Окисление битумоидов и керогена изучено слабо. Как правило, для технологии переработки горючих сланцев окисление является второстепенным

процессом, рассматриваемым только для прямого производства карбоновых и иных органических кислот – прежде всего, для некоторых типов китайских сланцев.

Работы по окислению керогена пород баженовской свиты практически единичны, проведены по инициативе и при участии энтузиаста ТГВ А.А. Боксермана, но дают лишь общее качественное представление об окислении твёрдой компоненты ОВ баженовских пород.

Ниже отмечено несколько пока не решённых проблем в рассматриваемом направлении.

20. **Как и в случае термолиза, скорость и результат окисления ОВ зависят от его состава.** Учитывая сложный и фазовый, и химический состав ОВ в БС, и их значительную латеральную и вертикальную изменчивость, учёт этого фактора при моделировании представляется весьма сложной задачей.

Насколько можно судить по литературным данным, **не исследовалось, какие именно вариации фазового и химического состава ОВ являются значимыми для процесса окисления при ТГВ или ВПГ.** Также пока не предпринималось попыток установить какое-либо районирование БС по характеру окисления ОВ: не установлены области, в пределах которых окисление ОВ можно считать примерно одинаково происходящим. Если такое районирование невозможно, то необходимы оценки статистических параметров изменчивости свойств и состава ОВ по отношению к окислению, чтобы их можно было учесть при численном моделировании ТГВ. Работ в этом направлении пока не проведено.

21. **Практически не исследовано влияние состава минерального скелета на процесс окисления ОВ в породах баженовской свиты**. Опубликованы многочисленные работы по оценке влияния скелета на окисление нефтей (смотри **п. 5.6.4.4**); полученные результаты указывают на то, что в БС такой фактор должен быть исследован и его влияние оценено. В баженовской свите присутствуют силициты, карбонаты, глины (смотри **п. 2.4.2**), которые влияют и на процесс окисления ОВ (смотри **п. 5.6.4.4**), но характер этого влияния различен для разных минеральных компонентов. **Результирующая направленность и степень этого влияния на окисление ОВ для конкретных условий БС должны быть исследованы экспериментально – для тех значений давлений, максимальных температур и темпов нагрева, которые характерны для ТГВ в баженовской свите.**

Можно ожидать, что, ввиду наличия в скелете БС различных минеральных компонент, содержащих различные по действию катализаторы и минералы, обладающих различной степенью сорбции, результирующее влияние скелета на окисление ОВ в БС будет не столь велико.

В силу значительных вариаций состава минерального скелета пород БС (смотри **пп. 2.4, 2.5 и 2.6**) для ТГВ вопрос о влиянии скелета на протекание

реакций окисления крайне важен. Учёт этого обстоятельства при моделировании ТГВ потребует знания минерального состава породы в каждой расчётной ячейке и алгоритмов для расчёта параметров реакций окисления при всех вариациях составов скелета в пределах моделируемого объекта. Для этого нет и не будет необходимых исходных данных, и даже при их наличии время счёта возрастёт до мало реализуемых значений.

Возможность использования упрощённого подхода – например, применение при моделировании одного усреднённого описания реакций окисления в пределах объекта – должна быть обоснована экспериментально; это весьма существенно упростит математическое моделирование ТГВ, повысит корректность и значимость получаемых результатов моделирования.

22. **Практически не исследовано влияние фильтрационной неоднородности на протекание окисления ОВ в породах БС,** которая, как следует из материала **п. 5.6.4.5**, кардинально меняет скорость протекания гетерогенных реакций окисления ОВ в породе. В этом направлении можно отметить несколько ещё не решённых проблем.

A. Практически не исследованы количественные характеристики пространственного распределения самой фильтрационной неоднородности. Если учесть, что почти в 100% моделей баженовской свиты коллектор рассматривается, как трещинно-поровый (смотри **п. 3.5**), то пока практически не определены параметры таких моделей, сформулированных в весьма общем виде:
- размеры блоков низкопроницаемых пород на разных пространственных масштабах;
- распределение проницаемости и пористости между блоками различного пространственного масштаба;
- степень извилистости пустотного пространства и распределение смачиваемости на поверхности пустотного пространства в пределах блоков;
- эквивалентные системы трещин (или трещиноподобной пустотности) разного пространственного масштаба, их направление, объём, распределение проницаемости и так далее.

B. Не изучен процесс диффузии кислорода в блоках различного пространственного масштаба до той степени изученности, которая позволила бы количественно учесть этот процесс при моделировании кинетики окисления ОВ. При этом необходимо обратить особое внимание на диффузию в пустотах с крайне малыми пространственными размерами – от нанометров до долей микрона, характерных для пород БС (смотри **п. 4.1.6**).

C. Огромная площадь поверхности пустотного пространства пород БС занята адсорбированными гетероатомными соединениями и тяжёлыми УВ (смотри **пп. 4.3, 5.1.5, 5.3**). Влияние адсорбции тяжёлых компонент

при фильтрации микронефти и собственно нефти столь значительно, что это рассматривается как одна из причин различия свойств нефти в разных частях БС с различным минеральным скелетом (смотри **п. 5.3**). В частях пласта, где проницаемость достаточно высока, нефть, скорее всего, будет обеднена тяжёлыми компонентами, и наоборот – в сильно глинистых, плохо проницаемых частях свиты будет отмечаться наличие тяжёлой нефти со значительным содержанием асфальтенов и смол.

Окисление тяжёлых и гетероатомных соединений, адсорбированных стенками пустотного пространства породы, происходит совершенно иначе, чем УВ (смотри, например, [561]). Однако для пород БС этот вопрос практически не исследован; не оценена степень важности этого фактора, необходимость его учёта или исключения из рассмотрения, роль в общем балансе выделяемого и поглощаемого тепла при окислении ОВ.

D. Как правило, кероген в БС не представлен чистыми объёмами, а в смеси с минеральными компонентами входит в скелет как составной элемент. Значительная часть керогена заполняет пространство между зёрнами минерального скелета, часто имеющее в поперечнике размер в десятые доли микрона и менее; поры субкапиллярного диаметра; трещины с раскрытостью в десятые доли микрона и тому подобное (смотри **пп. 4.1.6, 5.5**). Особенности окисления ОВ в таких пустотах для ТГВ, насколько можно судить по литературным данным, не рассматривались.

23. Как и для термолиза, количество окисляемого ОВ определяется топологией взаимного расположения керогена и динамической пустотности, возможной площадью его контакта с закачиваемым воздухом. Поэтому в реакциях окисления будет участвовать не весь кероген, а только его часть. Именно величина этой доли от общего объёма керогена будет определять количество и тепла, выделяемого дополнительно к теплу, генерируемому от окисления жидкой нефти; и жидких продуктов преобразования керогена, увеличивающих получаемый объём УВ (смотри **пп. 5.6.3.16, 6.1**).

Порядок величины этой доли, которую можно назвать «эффективным количеством ОВ для нагрева пласта», пока не определялся. Следует учесть, что такую оценку нужно проводить на разных пространственных масштабах неоднородности пород. Представляется, что и методов для такой оценки пока не разработано.

24. Необходимо отметить и ещё одну проблему, общую как для моделирования реакций термолиза, так и окисления ОВ. Ввиду значительных вычислительных трудностей продукты химических реакций ОВ всегда придётся представлять в виде конечного (и небольшого) числа различных фракций (например, SARA [69, 536]). Поэтому при моделировании практически невозможно учесть изменение состава и параметров введённых фракций, которое всегда происходит по мере последовательных превращений

ОВ [69]. Для такого учёта необходимо было бы ввести в рассмотрение более детальное разбиение продуктов на различные фракции.

Но при моделировании ТГВ необходимо не только описать химические превращения и изменение относительных количеств разных фракций, но и их фильтрацию по пласту, и фазовые переходы вещества фракций [69]. Поэтому увеличение числа фракций вызовет колоссальное увеличение времени счёта, да и исходных данных для большого числа фракций взять будет неоткуда.

Поэтому изменением состава и параметров фракций приходится пренебрегать [69].

На сегодняшний день неясно, насколько корректным будет пренебрежение этим обстоятельством при создании стехиометрии обобщающего набора реакций, и каково всё же будет минимальное число компонентов (точнее псевдокомпонентов), которое придётся ввести для корректного обобщённого описания всего процесса. Особенно если учесть необходимость описания как параллельного, так и последовательного протекания термолиза и окисления при ТГВ (например: термолиз, а затем окисление).

25. При моделировании разработки БС, особенно с применением ТГВ, необходимо учесть наличие сильной адсорбции поверхностью скелета породы смолисто-асфальтеновых компонентов пластовых УВ. Это должно быть учтено при вычислении коэффициента извлечения жидкой фракции пластовых УВ, а также при составлении системы уравнений, описывающих фильтрацию этих компонент.

Действие поверхностных сил на УВ, находящиеся в фильтрационных каналах малого диаметра, вызывает структурирование жидкости в таком канале, которая приобретает вязко-упругие свойства (смотри **п. 4.4**).

Это означает, что фильтрация флюидов в некоторых частях БС, и особенно – при ТГВ, будет невозможна изначально, или станет таковой в процессе разработки. Тогда в таких частях станет остаточной не только значительная часть смолисто-асфальтеновой фракции УВ, но и более лёгкие фракции. Возможен и обратный процесс – например, при нагреве неньютоновские свойства жидкой фазы ОВ станут менее выражены. Эти эффекты также необходимо учитывать при численном моделировании разработки БС.

ЧАСТЬ VI. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОРОД БС

6.1. Роль комплексной неоднородности пород БС в процессе получения и извлечения дополнительной нефти

6.1.1. Комплексность различных видов неоднородности

В предыдущих частях обзора рассмотрение неоднородности БС проведено по отдельным типам процессов и параметров: компонентному (вещественному) составу, механическим свойствам, фильтрационным характеристикам, составу органического вещества и его поведению при термолизе и окислении. Разумеется, в действительности все эти виды неоднородности присутствуют одновременно – и разделить их, в большинстве случаев вряд ли возможно.

1. Например, механические свойства, как следует из материалов **Части III**, определяются в том числе и количеством ОВ, и его степенью зрелости.

2. Результат термолиза ОВ зависит от топологии нахождения ОВ в скелете породы – образует ли он связную систему или содержится в виде не сообщающихся линзочек, вкраплений и тому подобное. Но эти же факторы влияют и на механические, и на фильтрационные параметры породы и степень её неоднородности.

3. Характер реакций окисления ОВ зависит от степени и особенностей фильтрационной неоднородности пород, от топологии распределения скоплений керогена в породе, от взаимной топологии распределения керогена и динамической пустотности и тому подобного.

4. Кинетика процессов термолиза и окисления зависит от темпа удаления продуктов реакции от места их генерации; поэтому кинетика этих процессов в порах субмикронного и нанометрового размера будет отличаться от кинетики в крупных кавернах или трещинах большой раскрытости – ввиду различия в характере и скоростях фильтрационных процессов [768].

Поэтому, из всего приведённого в обзоре материала следует, что **моделирование ТГВ должно включать в себя *одновременное создание нескольких взаимосвязанных численных пространственных моделей*:**

– компонентного состава;

– **механических свойств**, в первую очередь, по отношению к растрескиванию пород при тепловых или механических воздействиях;
– **фильтрации**, учитывающая характер неоднородности по фильтрационным характеристикам;
– **химическую**, то есть модель реакций термолиза ОВ и его окисления потоком воздуха (система уравнений, кинетические коэффициенты и их зависимости от различных факторов и тому подобное).

Ниже это проиллюстрировано рассмотрением качественной картины извлечения дополнительной нефти при ТГВ.

6.1.2. Качественная картина извлечения дополнительной нефти при ТГВ

Детализированный **рис. 5.6.1** в **п. 5.6** можно несколько упростить, объединив зоны 4 и 5, и, для закачки сухого воздуха в пласт, представить его в виде, показанном на **рис. 6.1.1**, где выделены получаемые при этом зоны:

А – зона за фронтом окисления, в которой уже не происходит никаких реакций с ОВ, и через неё в пласт фильтруется закачиваемый воздух (и/или вода);

Б – зона окисления и термолиза жидкого и твёрдого ОВ с образованием газов, углеродистого остатка и жидких продуктов, термическое растрескивание породы;

В – зона, в которой происходит только термолиз жидкого и твёрдого ОВ с образованием жидких продуктов, газов и углеродистого остатка, термического растрескивания породы, и окисления ОВ в этой зоне не происходит;

Г – зона увеличения пластичности твёрдого ОВ и вызванного этим увеличения пластичности породы в целом;

Д – зона возможной насыщенности горячей водой и увеличенной нефтенасыщенности;

Е – неизменённая часть пласта.

Пояснения к зонам **А**, **Е** и **Д** уже даны в **п. 5.6**. Наличие зоны **Г** связано с тем, что при незначительном нагреве твёрдое ОВ в составе скелета породы становится просто более пластичным (смотри **п. 3.8.1**), когда температура начала его термической деструкции ещё не достигнута.

Образование дополнительной нефти прежде всего происходит в зоне **В**, в которой воздух (при правильном режиме закачки) отсутствует – весь его закачанный объём расходуется на окисление ОВ в предшествующей зоне **Б**. Фронт распространения тепла, в большинстве случаев – ввиду низкой проницаемости пород БС (смотри **п. 4.2**), должен опережать фронт окисления, так что в зоне **В** имеет место просто термолиз.

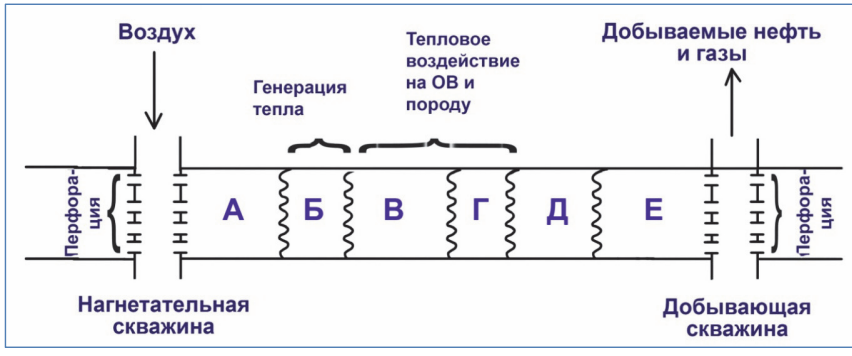


Рис. 6.1.1.Упрощённая схема расположения характерных зон при ТГВ с учётом реакций окисления и термолиза ОВ

Если твёрдое ОВ (кероген) содержится в виде изолированных объёмов, то будет происходить термолиз в закрытой системе (смотри **п. 5.6**, в частности, **п. 5.6.13**). Если кероген выполняет часть стенок динамической пустотности, то характер термолиза будет ближе к термолизу в открытой системе с продувкой инертным газом (в нашем случае – газами горения, если, как мы полагаем в этом примере, воздух в зону **В** не проникает).

Возможность извлечения жидких продуктов термолиза определяется характером взаимного расположения скоплений твёрдого ОВ (керогена) и динамической пустотности.

Рассмотрим качественно наиболее благоприятный случай, когда значительное количество твёрдого ОВ пропитывает породу, заполняя пространство между минеральными частицами скелета (смотри **рис. 6.1.2**). При нагреве ОВ преобразуется в различные продукты термолиза (смотри **п. 5.6**). В результате в занятых ранее твёрдым ОВ частях породы образуется новая динамическая пустотность, связанная с той пустотностью, которая уже существовала в породе до начала прогрева.

По этой, уже существующей в масштабе всего пласта, динамической пустотности полученные жидкие продукты термолиза, вытесняемые закачиваемым воздухом и газами горения, в принципе могут фильтроваться далее, к добывающей скважине [44—48, 50—58, 68].

Отсюда ясно, что для добычи дополнительной нефти при ТГВ проницаемость пласта должна быть выше некоторого минимального значения, иначе большое фильтрационное сопротивление неизменённой части пласта (зона **Е**) для фильтрации жидкости не позволит дополнительной нефти дойти до добывающей скважины. В этом случае при последующем перемещении фронта окисления в часть пласта, ранее составлявшую зону**В,** которая станет новым расположением зоны **Б** (скажем, зоной **$Б_1$)** все жидкие

продукты термолиза, полученные до этого в данной части пласта, будут окислены подошедшим воздухом и/или подвергнуты дальнейшей термической деструкции, поскольку в зоне контакта воздуха с ОВ (зона **Б$_1$)**, за счёт экзотермических реакций температура заметно повысится. А из продуктов термолиза, полученных до этого в ранее составлявшей зону **В** части пласта, образуется какое-то количество газов и углеродистого остатка, но очень незначительный объём жидких УВ (смотри **ЧастьV**, **п. 5.6**).

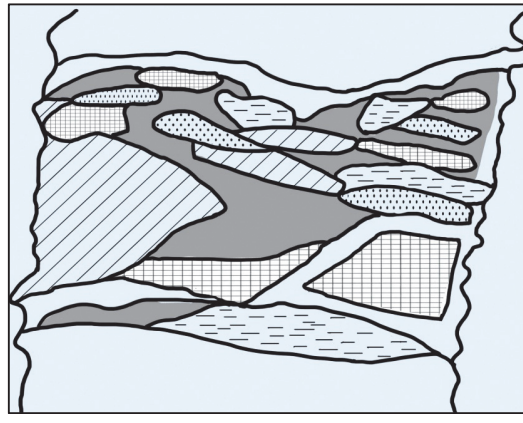


Рис. 6.1.2. Схематическое изображение участка пласта при значительном количестве ОВ, пропитывающего пространство между минеральными зёрнами скелета; *различной штриховкой* показаны минеральные зёрна скелета, *чёрным* – скопления твёрдого ОВ (керогена); *пустые промежутки* – фильтрационные каналы

Напомним, что такое распределение твёрдого ОВ (керогена), то есть пропитывание керогеном большинства промежутков и полостей между минеральными частицами скелета, наблюдалось при электронной микроскопии шлифов некоторых из образцов керна БС (смотри **п. 5.5**). **Но на мезо- и макроуровне характер пространственного распределения ОВ в породах БС практически не исследован, насколько можно судить по опубликованным данным.**

При этом полученные продукты искусственного термолиза вовсе не обязательно будут совпадать по составу и своим свойствам с нефтью, насыщающей фильтрационные каналы до нагрева. Эти продукты могут содержать большее количество органических поверхностно-активных компонентов: смол и асфальтенов, различных гетероатомных соединений (смотри, например, **Часть V**, **п. 5.6.3.15**, **рис. 5.6.52**). **Поэтому закон течения продуктов термолиза может отличаться от обычного, линейного, закона Дарси – ввиду малой раскрытости трещин и диаметров устьев пор** (смотри **п. 4.4**).

В противоположном случае, когда твёрдое ОВ (кероген) распределено в скелете в виде изолированных скоплений (например, линз различного размера и геометрии), то возможность излечения дополнительной нефти связана с растрескиванием породы и образованием новой сети микро- и мезотрещин (смотри **п. 4.2.5**).

Термолиз ОВ в замкнутом объёме приводит к росту давления возникающих газов, что и вызывает появление трещин в направлении от линз ОВ в породу (смотри **пп. 5.6**, **4.2.5**). Трещины могут соединяться, образуя связную систему на каких-то участках, но, главное, всё равно должны соединиться с уже существующей динамической пустотностью.

Этот процесс зависит от ряда специфических факторов: прочности минеральных компонентов, окружающих линзу ОВ; размера линзы ОВ, определяющего количество возникающего газа и запас энергии для нарушения прочности окружающего минерального скелета; расстояниями: а) между линзами и б) от линз до фильтрационных каналов. В свою очередь, количество возникающих газов, определяющее запас энергии для нарушения сплошности минерального скелета, зависит от темпа нагрева, каталитического влияния скелета, состава ОВ, подвергаемого термолизу и иных факторов, определяющих результат термодеструкции ОВ (смотри **Часть V**, **п. 5.6**).

Следует подчеркнуть, что для образования связной системы включений керогена, общий объём таких включений должен быть достаточно велик. Некоторые наводящие соображения даёт теория перколяции [844], согласно которой в трёхмерной сетке из одинаковых капилляров порог протекания достигается при числе связанных капилляров, примерно равном 12—39% от их общего числа в сетке. Отсюда можно предположить, что благоприятным для ТГВ будут области БС с содержанием твёрдого ОВ не ниже 15%. Разумеется, этот критический порог следует уточнить в результате более корректных оценок.

Если сочетание этих факторов благоприятно для извлечения дополнительной нефти, как показано на схематическом **рис. 6.1.2**, то применение ТГВ в такой ситуации будет успешным. Если же имеет место обратная картина (смотри **рис. 6.1.3**), и большая часть ОВ, несмотря на растрескивание, останется в замкнутых полостях, лишь изменивших свою конфигурацию и объём, то содержавшееся начальное количество ОВ такой линзы будет для добычи потеряно. В замкнутом объёме будет образовано преимущественно большое количество углеродистого остатка и сжатые газы; жидкие продукты будут содержаться в незначительном количестве (смотри **пп. 5.6.3.2—5.6.3.15**), да продукты и не могут быть извлечены из замкнутого объёма.

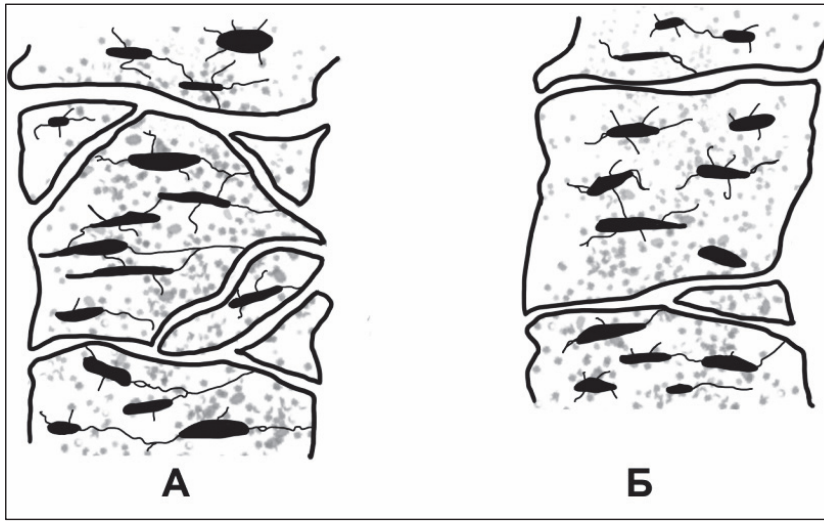


Рис. 6.1.3. Схематическое изображение результата термолиза участка пласта, содержащего ОВ в виде изолированных линз;
А – при благоприятном для добычи сочетании геометрических параметров линз и существующих фильтрационных каналов, **Б –** при неблагоприятном сочетании этих факторов; *заштрихована* минеральная часть скелета, чёрным показаны линзы ОВ, *белым* выделены фильтрационные каналы, *тонкими чёрными линиями* – трещины, возникшие при нагреве породы в результате давления газов, образовавшихся при термолизе ОВ

Кроме того, пропускная способность возникающих трещин должна быть достаточна для фильтрации образовавшихся жидких продуктов реакции к существующей системе фильтрационных каналов. Для обеспечения этого условия в ряде методов подземного термолиза горючих сланцев предлагается до начала добычи жидких УВ провести ГРП в горизонтальных скважинах с закачкой электропроводящей жидкости, с последующим нагревом пласта [811], что, соответственно, вызывает значительное растрескивание объёма породы. **Размеры самих фильтрационных каналов должны быть такими, чтобы обеспечить возможность последующей фильтрации этих жидких продуктов по пласту к добывающей скважине. Последнее условие связано с том, что закон течения продуктов термолиза может отличаться от обычного линейного закона Дарси – ввиду малой раскрытости трещин и диаметров устьев пор** (смотри **п. 4.4**).

Характер процессов, происходящих в зоне **Б**, естественно, значительно отличается от происходящих в зоне **В** – за счёт наличия в зоне **Б** воздуха и происходящих процессов окисления ОВ.

При наиболее благоприятном распределении твёрдого ОВ (смотри **рис. 6.1.2**), в зоне **Б** будут присутствовать и часть нефти, существовавшей до нагрева, но по тем или иным причинам не преобразованной в результате

термолиза, и жидкие продукты термолиза, полученные ранее, когда этот участок пласта занимала зона **В**.

Большая часть этих жидких УВ будет контактировать с воздухом, и за счёт окисления произойдёт генерация тепла [44—48, 50—58, 68, 69].

Если твёрдое ОВ находится в замкнутых линзах, то в зоне **Б** будут присутствовать: а) часть нефти, существовавшей до нагрева и по различным причинам не преобразованной за счёт предварительного термолиза в зоне **В**, и б) заключённое в замкнутых линзах не преобразованное ОВ, а также продукты термолиза – углеродистый остаток (и возможно – жидкие продукты термолиза, удерживаемые в образовавшихся ранее микротрещинах за счёт взаимодействия с поверхностью минерального скелета, то есть капиллярные явления). За счёт дополнительного нагрева этих органических компонентов появится дополнительное количество газов, что вызовет появление новых трещин. Увеличится вероятность контакта жидких УВ с воздухом и возрастёт интенсивность реакций окисления непреобразованной нефти и жидких продуктов термолиза. **Именно они и будут служить дополнительным топливом для окисления УВ в зоне Б.** Само твёрдое ОВ ввиду значительной фильтрационной неоднородности пород БС будет окисляться в минимальной степени – только там, где оно выполняет стенки фильтрационных каналов или куда могут диффундировать молекулы кислорода (смотри **п. 5.6.4.5**). Последнее возможно лишь в крупных кавернах или при высокой проницаемости пористой среды.

Возможно, будет иметь место и горение углеродистого остатка в пустотах, образовавшихся на месте линз с твёрдым ОВ, если воздух проникнет в эти полости за счёт появившихся новых трещин. Однако этот процесс приведёт к выделению тепла и газов, но не жидких продуктов (смотри **Часть V**, **п. 5.6**).

Кроме того, как следует из материалов **п. 5.6.4.5**, пласт должен обладать определённой степенью фильтрационной однородности, в противоположном случае не будет происходить окисления твёрдого ОВ; количество тепла, генерируемого в пласте, уменьшится; будут наблюдаться прорывы воздуха к добывающей скважине – и применение ТГВ может оказаться нецелесообразным.

Очевидно, что применение ТГВ будет успешным при некотором благоприятном сочетании перечисленных факторов. Качественное и количественное рассмотрение вышеописанных процессов позволит сформулировать соответствующий критерий успешности ТГВ в тех или иных геологических условиях. В дальнейшем изучение геометрических характеристик распределения твёрдого ОВ в породе (керогена) позволит картировать зоны успешного применения ТГВ и оценить геологические ресурсы такого ОВ, которое в принципе может быть преобразовано в жидкие продукты и извлечено.

Разумеется, приведённая картина происходящих процессов имеет лишь качественный, иллюстративный характер. **Но даже из приведённого качественного рассмотрения некоторых особенностей извлечения дополнительной нефти, получаемой при ТГВ, следует, что все факторы, рассмотренные в предыдущих частях обзора – механические, фильтрационные, химические – должны моделироваться совместно и одновременно, ибо только их совокупное рассмотрение может обеспечить адекватное моделирование ТГВ и корректную оценку коэффициента извлечения дополнительной нефти.**

Отметим, что в ряде разрабатываемых методов добычи нефти из неглубоко залегающих горючих сланцев с помощью термолиза ОВ [808—812] растрескивание пород в процессе нагрева играет гораздо меньшую роль, чем при ТГВ. Так, в методе компании Shell [808—810] **участок породы сначала нагревают электротоком в системе вертикальных скважин в течение нескольких лет, без добычи, и лишь затем извлекают продукты термолиза**, переводя нагревательные скважины в добывающие. В этом случае нагрев осуществляют в объёме пласта, конечную пористость и проницаемость до начала добычи можно в принципе оценить обычными методами ГИС и ГДИ. Это параметры в процессе извлечения жидких УВ (осуществляемого уже без действия тока и тепла) вряд ли будут сколько-нибудь значительно изменяться.

В другом методе [812] на эксплуатируемом участке в пласте бурят две параллельных горизонтальных скважины: в кровле (добывающая) и подошве (нагревательная). Горячий теплоноситель циркулирует через нагревательную скважину, происходит нагрев пласта, термолиз ОВ, образование горячих газов и их конвекция до того момента, когда охваченная конвекцией толщина пласта не достигнет добывающей скважины. После чего начинается добыча. В этом методе роль растрескивания и его динамика важны на начальном этапе, но на этапе основной добычи видимо, установится квазистационарный процесс вертикального движения, а достигнутые значения пористости и проницаемости будут меняться мало.

6.1.2.1. Некоторые особенности процесса растрескивания пород БС при тепловом воздействии

Следует отметить ряд особенностей процесса растрескивания пород при тепловом воздействии, которые важны для численного моделирования этого процесса. Прежде всего, как следует из материала **п. 4.2.5**, процесс растрескивания начинается лишь при достижении некоторого температурного порога, который определяется началом термодеструкции ОВ. Соответственно, при неизбежном снижении температуры после прохождения фронта окисления процесс растрескивания прекращается. Таким образом, этот

исключительно важный для ТГВ процесс в каждой точке пласта имеет место лишь в течение очень ограниченного времени.

Далее, за фронтом окисления (в зоне **А** рисунка **6.1.1**) созданные трещины, скорее всего, не схлопываются, и достигнутые в результате ТГВ значения пористости и проницаемости в первом приближении можно считать неизменными. Точно так же неизменными до подхода фронта окисления можно считать и параметры неизменённой части пласта – зоны **Е** на **рис. 6.1.1**.

Таким образом, моделирование этого процесса необходимо в сравнительно узкой части пласта, включающей зоны **Б** и **В** на **рис. 6.1.1**.

Прямое численное моделирование этого процесса непосредственно в технологической цепочке моделирования ТГВ непосредственно путём решения системы уравнений геомеханики крайне усложнит вычисления. **Поэтому скорее всего необходимо провести отдельное широкомасштабное численное моделирование такого термического растрескивания – например, дискретными математическими методами, кратко рассмотренными в п. 6.5.3. По результатам такого моделирования можно ожидать нахождения каких-то эмпирических зависимостей пористости, проницаемости и иных характеристик породы от температуры.** Их использование вместо решения прямой геомеханической задачи на каждом шаге моделирования ТГВ позволит существенно сократить общее время вычислений.

6.1.2.2. Возможная активизация фильтрационных каналов в породах БС при нагреве

Необходимо отметить, что растрескивание не является единственным механизмом, способствующим извлечению дополнительной нефти при нагреве пород БС. Как уже отмечалось выше (смотри **п. 4.2.5.2**), согласно приведённым в работе [270] утверждениям **от 45% до 60% подвижных углеводородов в породах БС блокируются в пустотном пространстве асфальтенами и кислымисмолами, сосредоточенными *в сужениях пор*.**

Очевидно, что при значительном прогреве эта блокировка может быть снята; это вызовет и заметное увеличение сообщаемости пустотного пространства, и повышение количества жидких УВ, которые могут быть извлечены из породы.

Помимо этого при прогреве, естественно, уменьшаются силы взаимодействия пластовой УВ-смеси с поверхностью пород [303, 330], что снижает величину начального градиента для фильтрации УВ, если он имел место до нагрева. Это также увеличивает связность пустотного пространства породы и повышает степень извлекаемости нефти.

По-видимому, вопрос этот практически не исследован, за исключением экспериментов, проведённых в работе [270].

6.2. Необходимость специального полигона для изучения комплексной неоднородности пород БС

6.2.1. Общий характер полигона

При численном моделировании – любого способа разработки и на любом объекте – одной из основных проблем является определение необходимых для моделирования параметров породы, заполняющей пространственные ячейки в межскважинном пространстве. Одним из аспектов этой проблемы является «укрупнение масштаба» (upscaling) – когда для расчёта необходимо найти параметры породы в расчётных ячейках размером, как правило, в первые десятки метров.

Решение этой проблемы требует знания закономерностей пространственной неоднородности исследуемого объекта по тем параметрам, которые нужны для моделирования.

Естественно, в распоряжении исследователя для этого есть данные анализов керна – размером в несколько сантиметров, каротажа – с пространственным масштабом исследования в несколько десятков сантиметров или первых метров. Данные сейсморазведки на масштабах в первые десятки метров мало информативны, ибо такие размеры близки к разрешающей способности самого метода, но могут быть использованы на масштабах порядка сотен метров и более.

Кроме того, ввиду значительной площади распространения пород БС (смотри **п. 2.1**) исследования образцов керна, а также скважин – методами ГИС и ГДИ – проводятся в разных условиях, разными методами, разной аппаратурой и так далее. Их сопоставление и выяснение (на основе получаемых данных) пространственных закономерностей изменения того или иного параметра часто становится неразрешимой задачей.

Поэтому, по нашему мнению, в имеющих высокую степень пространственной неоднородности породах типа баженовской свиты необходимо применить менее стандартные подходы. Представляется, что для этого **целесообразно выделить специальные опытные полигоны, на которых необходимо провести широкий комплекс современных методов исследования – на одной площади, по единой методике, одной и той же аппаратурой. И выяснить стохастические закономерности пространственного изменения тех параметров, без которых численное моделирование и прогноз процесса разработки невозможны: распределение вещественного (компонентного) состава, механических свойств, фильтрационных параметров, количества и состава ОВ.**

Разумеется, составление сколько-нибудь подробного плана работ на таком полигоне далеко выходит за рамки настоящего обзора и должно стать

предметом специальной многодисциплинарной проработки. Можно наметить лишь некоторые элементы работ, которые, как представляется, должны быть выполнены, и которые скорее следует рассматривать лишь как начальные соображения для составления ТЭС подобного проекта.

Один из возможных вариантов состоит в том, что на полигоне должны быть пробурены две пересекающиеся линии вертикальных скважин во взаимно перпендикулярных направлениях, соответствующих направлением осей структуры, на которой выбран полигонный участок: одна – центральная и пять – по каждому из направлений.

Расстояние между скважинами должно быть порядка 100 метров, или даже менее, – если это допустимо по правилам техники безопасности и охраны недр.

На скважинах должны быть проведены исследования ГИС, сплошной отбор герметизированного керна в интервале пласта БС, обсадка, перфорация и освоение продуктивных интервалов, отбор проб полученной жидкости, гидродинамические исследования освоенных скважин.

6.2.2. Комплекс ГИС на полигоне*)

В скважинах полигона целесообразно провести исследования расширенным комплексом ГИС. В принципе, все нижеперечисленные методы хорошо известны, только применяются в разных сочетаниях и на разных площадях.

Представляется, что на предлагаемом полигоне целесообразно применение ряда методов ГИС, уже апробированных на тех или иных месторождениях БС [87, 88, 90, 91, 134,179, 241, 246, 247, 251, 252, 253, 255, 288, 386]. К их числу, видимо, можно отнести следующие.

1. Стандартный комплекс ГИС: стандартный каротаж (СП + КС); боковой каротаж; микропотенциал- и микроградиент-зонды [386]; микробоковой каротаж; кавернометрия; радиоактивный каротаж – ГК, НКТ (или НГК).
2. Инклинометрия.
3. Дополнительный комплекс специальных видов ГИС:
- – гамма-каротаж (спектрометрический) – для определения в породе ОВ и глинистости;
- – плотностной и спектрометрический плотностной гамма-гамма каротаж (лито-плотностной) – для литологического расчленения разреза;

*)Раздел 6.2.2 составлен при участии Ю.Б. Чен-лен-сона

– акустический каротаж – широкополосный и кросс-дипольный – для уточнения литологии и структуры коллектора, а также оценки механических параметров пород;
– наклонометрия;
– FMI – для выявления трещиноватости.

4. ГИС, проводимые на отдельных скважинах полигона:
– ядерно-магнитный каротаж с измерением T_1 и T_2 [386];
– импульсный нейтронный, в варианте СО каротажа – дляуточнения содержания ОВ в области высоких концентраций;
– импульсный нейтрон-гамма каротаж спектрометрический (ИНГКС) – для оценки концентрации основных породообразующих элементов в породе: C, O, Si, Ca, Al, Mg и других [386];
– диэлектрический каротаж [386];
– если будет разработан метод двух растворов, применимый для гидрофобных пород (смотри **п. 6.3**),то желательно провести такие исследования на нескольких скважинах.

Целесообразно использовать пластовые испытатели и промыслово-геофизические исследования (ПГИ), как предлагается в работе [386]. Рекомендуется проводить эти исследования с двойным пакером так, чтобы расстояние между пакерами и, следовательно, интервал исследований составлял 1 м [386].

6.2.3. Комплекс ГДИ на полигоне

В части скважин полигона, после их обсадки и освоения продуктивных интервалов, целесообразно провести гидродинамические исследования (ГДИ) следующих видов:

1) длиннопериодные исследования КВД или КВУ [279] для оценки коэффициентов гидропроводности, проницаемости, выявления непроницаемых барьеров, зон выклинивания пластов либо для обнаружения сверхпроводящих нарушений;
2) гидродинамические исследования на двух режимах – для выявления наличия двойной пористости или слоистого строения пласта [279];
3) гидропрослушивание близкорасположенных скважин – для выявления трещиноватости мезоуровня [280];
4) если будет подобран соответствующий индикатор (трассер) (смотри **п. 6.3**), то желательно провести такие исследования на близкорасположенных скважинах – для выявления трещиноватости и оценки статистического распределения их проницаемости.

6.2.4. Исследования керна, отобранного из скважин полигона

Как видно из материала, представленного в предыдущих частях обзора, на БС проведено огромное количество различных исследований керна. На наш взгляд, основным недостатком такой колоссальной исследовательской работы является то, что исследования проводились на кернах разных месторождений, зачастую – из разных частей БС, по разным методикам, разным набором методов анализа, и зачастую – с разными задачами. **Одной из целей полигона, на наш взгляд, должно явиться проведение широкого комплекса** исследований керна, отобранного из разных скважин – но одного объекта, по единому плану и унифицированным методикам.

Представляется, что методика анализа керна на специальном полигоне должна, для получения более корректных результатов, включать и значительно расширенный комплекс анализов керна, и проведение исследований в условиях, максимально приближенных к пластовым; в частности – на специальной установке, в общих чертах предложенной в **п. 5.7**.

Методика работ, скорее всего, должна содержать следующие основные этапы [713]:

– керн на забое скважины отбирается с применением герметизирующих керноотборников;
– герметичный керн доставляется в лабораторию в специальных контейнерах; при этом необходимо предотвратить высыхание керна и по возможности обеспечивать оперативную доставку до лаборатории;
– в лаборатории давление в керне постепенно снижается со скоростью, которая сведёт к минимуму риск растрескивания или разрушения керна;
– выходящие из керна при снижении давления газы и жидкость собираются, в дальнейшем их количество и состав анализируются;
– образцы керна (по отдельности или в виде составного образца) помещаются **в специальную установку для исследования фильтрационных и химических процессов** (смотри **п. 5.7**).

Представляется, что методика исследования образцов должна включать разделение коллекции образцов на две части. В первой проводится общепринятый комплекс исследований керна. Необходимы также углублённые исследования этой части коллекции керна для получения данных, используемых как для разработки метода ТГВ, так и для проектирования и последующего регулирования разработки. В принципе, такие исследования должны включать все или какую-то обоснованную часть следующих видов анализов [703—705]:

– определение плотности объёмной и минералогической;

– высокоточную гранулометрию (например, методом лазерного дифракционного анализа);
– определение абсолютной газопроницаемости (по инертному газу) при атмосферных и пластовых условиях;
– изучение влияния эффективного давления на газопроницаемость (по инертному газу) пород;
– определение трещинной газопроницаемости (по инертному газу) при атмосферных и пластовых условиях;
– оценку доли трещинной проницаемости (по инертному газу) трещинно-пористых образцов в атмосферных и пластовых условиях;
– определение пористости по керосину в атмосферных и пластовых условиях (если это возможно);
– определение сжимаемости порового пространства, скелета породы в пластовых условиях;
– определение пористости по газу при атмосферных и разных эффективных давлениях, а также при пластовых условиях;
– определение полной удельной поверхности порового пространства;
– фотографирование и микроописание шлифов и порового пространства;
– определение модулей Юнга (статическим и динамическим методами), сдвига, деформации, коэффициента Пуассона и других механических параметров: константы Био (смотри **п. 6.5.3.1**), термоупругой постоянной, коэффициента сжимаемости, пределов текучести, прочности, разуплотнения статическими методами (трёхосное сжатие, одноосная нагрузка при моделировании всестороннего сжатия в пластовых условиях);
– определение нефтенасыщенности, доли связанной нефти непосредственно в породе, а также коллекторских свойств образцов импульсным методом ядерного магнитного резонанса;
– определение вязкости нефти (как добытой на устье скважины, так и экстрагированной из образцов керна в лаборатории), а также вязкости отдельных SARA-фракций нефти и продуктов реакций термолиза, полученных при его реализации на лабораторной установке;
– определение температурной зависимости вязкости нефти и различных фракций SARA-нефти, а также продуктов термолиза;
– определение смачиваемости пород; крайне желательно (**если будет разработана соответствующая методика)** – определение температурной зависимости характера смачиваемости);
– выделение (**если возможно**) термовесовым методом различных форм влагонасыщенности: кристаллизационной, прочносвязанной, слабосвязанной, рыхлосвязанной, свободной;
– определение полного пустотного объёма каверн порового пространства, раздельно – порового и кавернового;
– исследование теплопроводности и теплоёмкости образцов.

На отобранном керне необходимо провести также комплекс новых методов исследования керна, применяемых в последние годы именно на образцах пород-коллекторов «сланцевых» нефти и газа, баженовской свиты и ачимовской толщи; в первую очередь – для детализации минерального состава пород. Они включают, в частности, следующие исследования[703 – 705]:

– профильная гамма-спектрометрия естественного излучения на изолированном крене;
– измерения пермеаметром для сканирования керна и оценки проницаемости по газу и акустической скорости продольной и поперечной волн;
– рентгеноструктурный анализ;
– ИК-спектрометрия;
– рентгенофлюоресцентный и рентгенофазовый анализ;
– растровая электронная микроскопия;
– рентгеновская микроскопия высокого разрешения;
– рентгеновская микротомография с контрастированием;
– конфокальная флуоресцентная микроскопия (**если возможно изготовить соответствующие сверхтонкие шлифы**).

Информативным может оказаться и определение коллекторских и фильтрационных свойств образцов **до и после экстракции** жидких компонентов первоначальной пластовой углеводородной системы [386] – **если после экстракции керн не разрушится и такие исследования можно провести**.

На второй части коллекции, видимо, должны быть проведены следующие исследования.

А. Комплекс достаточно традиционных геохимических работ:

– исследование пиролитическим методом Rock-Eval до экстракции и после;
– химико-битуминологический анализ, газо-жидкостная хроматография, определение элементного состава битумоидов, анализ биомаркеров по методике GC-MS (gas chromatography – mass spectrometry) высокого разрешения (полное сканирование и сканирование отдельных ионов);
– определение мацерального состава, элементного состава и плотности керогена, отражательной способности витринита (или других мацералов);
– определение количества органического углерода и битумоида, молекулярного и изотопного состава углеводородов, степени катагенетического преобразования ОВ.

Б. Кроме того, на упомянутой в **п. 5.7** специальной установке необходимо провести следующие исследования реакций термолиза и окисления:

– при пластовых термобарических условиях и УВ-системе, максимально по своему составу приближенной к существующей в пласте, – изучение химических реакций термолиза и окисления при различных постоянных температурах, скоростях прокачки воздуха, разных заранее выбранных законах нарастания температур, а также в случае прокачки воздуха, но без принудительного регулирования температуры;
– количественное определение выходов продуктов от реакций термолиза и окисления пластовой УВ-системы, а также фракционного состава продуктов (по SARA-анализу),с определением для каждой фракции плотности, среднего молекулярного веса, реологических свойств;
– определение (в случае нерегулируемой температуры керна) зависимости получаемой температуры от времени и определение количества выделяющегося при реакциях тепла;
– определение (на основании полученных данных) вида уравнений реакций термолиза и окисления для пластовой УВ-системы, а также величин стехиометрических коэффициентов, кинетики реакций;
– определение зависимости вида уравнений, кинетики и состава получаемых продуктов от различных факторов: давления, темпа нагрева, состава минерального скелета, и тому подобное;
– оценка чувствительности к пространственной изменчивости свойств ОВ результатов реакций термолиза и окисления пластовой УВ-системы: в первую очередь, состава и величин выходов продуктов реакций, кинетики (путём определения различий этих характеристик для образцов ОВ, взятых из разных точек БС на полигоне);
– выработка (если вариации состава ОВ в пределах месторождения будут существенны для прогноза результатов ТГВ) прогностических методов и критериев для выделения различных классов ОВ по более простым и оперативным методикам, например, по данным метода Rock-Eval,
– определение основ перехода на укрупнённый пространственный масштаб рассмотрения реакций термолиза и окисления пластовой УВ-системы, соответствующий применяемым при моделировании реальных месторождений крупным пространственным ячейкам. Это является одной из главных целей работ.

В. После прекращения изучения реакций на кернах необходимо на второй части коллекции выполнить проведённые для первой части коллекции исследования, чтобы определить изменения в скелете породы, возникшие в результате воздействия на породу.

Вероятно, сопоставление усреднённых данных по измерениям и исследованиям первой и второй частей коллекции позволит оценить степень изменения пористости, проницаемости, характера пустотного пространства, и

возможно, в совокупности с результатами численного моделирования этих изменений (например, методами дискретной математики – смотри **п. 6.5.3**) получить эмпирические зависимости для температурных изменений пористости и проницаемости.

В. В интервале характерных как для ТГВ, так и для ВГ температур необходимо экспериментально исследовать возможность изменения петрофизических характеристик пород баженовской свиты за счёт необратимых термических преобразований минеральных компонентов пород, помимо керогена [365]; такое исследование по возможности должно быть осуществлено с соблюдением пластовых термобарических условий залегания пород БС.

Подчеркнём, что составление и обоснование программы керновых исследований на предлагаемом полигоне должно стать предметом специальной научно-технической проработки; перечень работ, приведённый в данном обзоре, является лишь первоначальными соображениями для начала такой работы.

6.2.5. Исследование тепловых свойств пород БС на полигоне

Как следует из данных, приведённых в п. 5.6, максимальный выход жидких продуктов термолиза ОВ наблюдается в достаточно **узком интервале температур**, который согласно большинству данных составляет не более 100°С, а чаще всего – около 50°С (смотри **п. 5.6.3.3**). **Это предъявляет повышенные требования к корректности расчёта поля температур**, для чего необходимо, в частности, достаточно точно знать пространственное распределение тепловых параметров и в пласте БС, и во вмещающих отложениях [365].

Такие данные могут быть получены только путём реализации программы экспериментальных исследований теплофизических параметров – например, как в работе [716]. Их необходимо провести и на коллекции отобранных на предлагаемом полигоне образцов пород и нефтей баженовской свиты.

Методика таких исследований достаточно отработана и успешно применяется на породах БС [612, 714, 715, 716].

Представляется, что такие исследования должны включать:

– определение зависимости теплоёмкости и теплопроводности образцов от температуры;
– ряд опорных экспериментов для уточнения степени зависимости этих параметров от давления; формулирование вида поправок на влияние давления, если они будут признаны необходимыми;

– ряд экспериментов для уточнения анизотропии коэффициента теплопроводности, особенно с учётом микротрещиноватости пород баженовской свиты.

Эти эксперименты должны быть выполнены на коллекции образцов, по возможности охватывающих весь интервал изменения теплофизических параметров пород БС – как по вертикали, так и по площади полигона, учитывая значительную изменчивость пород свиты [365].

На основании сопоставления данных измерений тепловых параметров и ГИС в скважинах полигона следует стремиться к разработке методических приёмов ремасштабирования теплофизических параметров пород, то есть перехода от данных на отдельных образцах керна сантиметрового размера к расчётным ячейкам массива пород размером в десятки метров [365].

Для тепловых параметров никаких иных методов измерений, кроме анализа керна, не существует [716]. Это, с одной стороны, усложняет оценку теплопроводности на расстояниях в сотни метров – при наличии только данных анализа сантиметровых образцов. С другой стороны, вариации, например, коэффициента теплопроводности, особенно в пределах пород одного литотипа, составляют всего десятки процентов [365], в отличие, скажем, от проницаемости.

Поэтому можно ожидать, что, используя данные керновых определений теплопроводности и применяя, например, формулы последовательного и параллельного соединения тепловых проводимостей, можно получить не слишком отличающиеся оценки эффективной теплопроводности. Тогда среднее значение между ними будет вполне разумной оценкой эффективного коэффициента теплопроводности на пространственном масштабе, превосходящем масштаб керна.

Дисперсию теплопроводности можно уменьшить, если применить «классификационный» подход для параметризации межскважинного пространства при ограниченном количестве информации, который был предложен и опробован уже давно [664]. Этот подход, получивший название «метода группирования», был создан для более полной параметризации межскважинного пространства по фильтрационно-ёмкостным свойствам (ФЕС), однако в принципе применим для любых керновых параметров, в том числе – и комплекса теплофизических показателей. В применении к комплексу теплофизических параметров его основные положения состоят в следующем.

Прежде всего такой метод группирования должен быть основан на ряде предположений, аналогичных тем, которые сделаны при группировании пород по ФЕС:

– разрез залежи сложен ограниченным числом (обычно менее десяти) однородных по одному теплофизическому параметру или по их комплексу;
– в пределах каждой группы пласты характеризуются сходными теплофизическими параметрами;
– характеристики распределений теплофизических параметров пород одной группы статистически идентичны в разных частях залежи;
– неоднородность залежи по толщине больше, чем по площади;
– на объекте имеются скважины с большим процентом выноса керна в интересующем интервале, с большой полнотой исследований вынесенного керна, в первую очередь, теплофизических параметров, и расширенным комплексом ГИС; скважины предлагаемого полигона как раз относятся к таким скважинам.

Реализация методики предусматривает проведение следующей последовательности процедур [664]:

1. Расчленение пластов в разрезе скважин полигона на группы по комплексу определённых на образцах керна теплофизических параметров.
2. Проверка однородности выделенных групп по виду частотных распределений искомых параметров пластов.
3. Построение правил отнесения пластов к той или иной группе – из всей совокупности групп, выделенных по керновым теплофизическим определениям – на основании данных ГИС, полученных в этих скважинах. Тогда появляется возможность распространить эту методику на остальные скважины полигона, в которых теплофизические измерения на керне не проводились, а также, возможно, на скважины изучаемого объекта за пределами предлагаемого полигона.
4. Оценка теплофизических параметров пластов всех групп во всех пробуренных скважинах полигона – даже в тех, где керн по каким-то причинам не отбирался или его тепловые параметры не исследованы – на основании проведённой классификации по данным ГИС и использования теплофизических параметров групп, найденных при анализе керна.
5. Итерационное уточнение правил классификации и теплофизических параметров групп по мере накопления информации в процессе появления и обработки новых данных анализа керна и ГИС.
6. Статистическая оценка завершённости процедуры группирования.

В результате параметризация залежи для компьютерного моделирования при расчёте поля температур окажется гораздо более полной, чем при использовании только данных анализов керна в немногочисленных специальных скважинах.

Применение метода требует использования широкого набора методов математической статистики и значительного объёма итерационных

вычислений [664], но на сегодняшний день это вряд ли представляет серьёзную проблему.

Одна из первых попыток в этом направлении предпринята в работе [714] (**рис. 6.2.1**). На этом рисунке отражены изменения теплофизических параметров керна при насыщении различными флюидами. Эти керновые данные сравниваются с распределением по разрезу концентрации урана, определённой по ГИС.

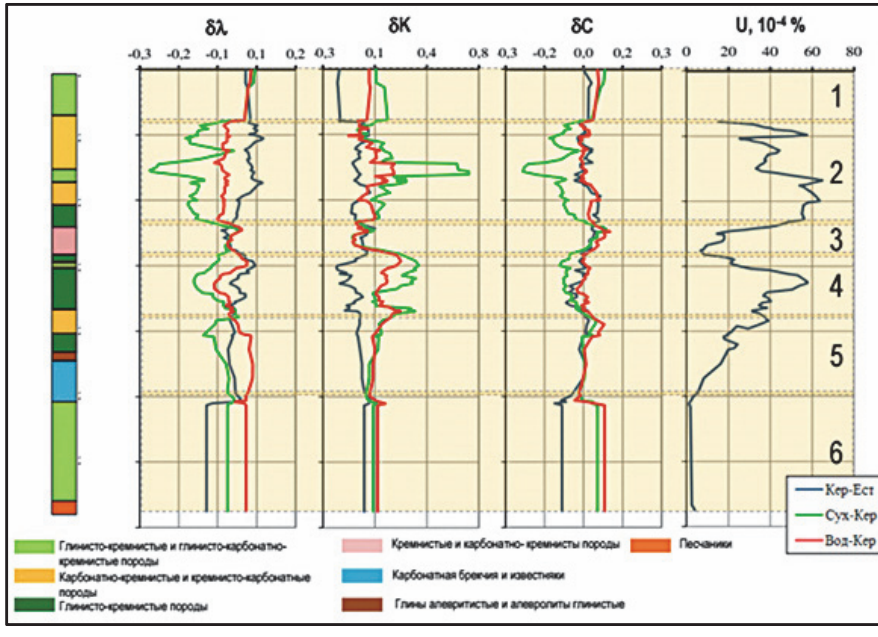


Рис. 6.2.1. Расчленение пород на группы по характеру вариаций тепловых свойств при разном флюидонасыщении [714];
λ – коэффициент теплопроводности, **C** – объёмная теплоёмкость, **K** – отношение коэффициентов теплопроводности вдоль и поперёк напластования, **U** – содержание урана

Однако о полноценной методике распространения по данным ГИС определений теплофизических параметров образцов керна говорить пока рано. Детальные работы в этом направлении весьма важны для правильной параметризации тела залежи для компьютерного моделирования. Поэтому на предлагаемом полигоне отработка подобной методики «тепловой параметризации» объекта БС представляется весьма целесообразной.

6.2.6. Исследование проб углеводородной жидкости

Разумеется, после обсадки, перфорации и освоения продуктивных интервалов БС в скважинах полигона, отобранные пробы пластовой жидкости должны быть прежде всего проанализированы с выполнением всех стандартных, предписанных имеющимися руководящими документами, видов и технологии исследований.

Но для отработки методики последующего моделирования ТГВ необходимо выполнить дополнительные, нестандартные исследования:

1. Разделить УВ жидкость, отобранную глубиным пробоотборником, на SARA-фракции.
2. Для каждой из четырёх фракций экспериментально определить (или оценить по имеющимся справочным данным) средний молекулярный вес, вязкость, константы равновесия, критические температуры и давления и иные параметры, необходимые для дальнейшего математического моделирования переноса этих фракций при наличии фазовых переходов.
3. Оценить состав каждой фракции; если окажется возможным – то отдельно для фракций в первичной подвижной нефти и в продуктах её дальнейшего термолиза. Исследовать ошибки, которые могут возникнуть при пренебрежении разницей в составах одних и тех же фракций, но имеющих разное происхождение.

6.2.7. Эксперимент с закачкой воздуха на полигоне

Очевидно, что, получив максимально полную информацию о породе, ОВ, характере реакций термолиза и окисления пластовой УВ-системы на керновом материале, следует исследовать эти реакции в пластовых условиях.

Для этого центральная скважина системы пересекающихся рядов экспериментальных скважин может быть оборудована как нагнетательная, последняя скважина в каждой из двух линий – как добывающая, а остальные – служить наблюдательными скважинами.

Следует подчеркнуть, что необходимость специальных, достаточно сложных и дорогостоящих экспериментов в пластовых условиях вызвана тем, что на поверхности практически невозможно воссоздать плотную среду, с соответствующими реальному пласту параметрами и степенью фильтрационной неоднородности.

Достаточно многочисленные эксперименты были проведены по изучению ВПГ на так называемых «трубах горения» [28, 29, 31, 33]. **Труба горения обычно представляет собой цилиндрический кожух с насыпной средой, имитирующей породу**. Однако эти эксперименты в основном

проводились на ранних этапах изучения и разработки тепловых методов, в том числе и внутрипластового горения, когда основной задачей являлось получения качественной картины происходящих процессов, зональность распределения насыщенностей, общий характер распределения температур и тому подобное. В этом случае насыпной характер заполняющей трубу среды не являлся сколько-нибудь критичным для получения качественных особенностей внутрипластового горения.

В литературе встречаются примеры применения «труб горения» с насыпной средой – для количественного изучения химических реакций термолиза и окисления пластовой УВ-системы [613, 732]. Однако труба заполняется песком с проницаемостью в несколько Дарси, в котором размещены кусочки керна (с проницаемостью в несколько миллиДарси). Такая степень фильтрационной неоднородности не встречается даже в столь изменчивом объекте, как БС. Естественно, при насыпном характере заполнения в трубе невозможно корректно смоделировать топологию расположения линз и включений твёрдого ОВ, систему иерархически организованных фильтрационных каналов, и тому подобное, а эти факторы кардинально влияют на процесс термолиза и окисления ОВ (смотри **пп. 5.6.3.10** и **5.6.4.5**).

В сущности, **в современных подходах к интегрированному созданию вычислительной схемы прогноза ВПГ [731] эксперименты на трубах горения используются для тестирования программ, содержащих модуль химических реакций. Для этой задачи эксперименты на трубах горения крайне необходимы и полезны. Но для изучения химических реакций ОВ в пластовых условиях, для проверки и настройки блока химических реакций с полученными на реальной породе и в реальных пластовых условиях данными необходим эксперимент на специальном полигоне.**

При этом, например, в контрольные скважины могут быть спущены НКТ очень малого диаметра, с установленными на поверхности винтовыми насосами, с помещёнными на забое стационарными датчиками давления и температуры. НКТ могут быть использованы для периодического или непрерывного отбора проб получаемых флюидов, расход которых может быть измерен трёхфазными расходомерами.

Составы и физические свойства получаемых газов и жидкостей могут быть проанализированы в лабораторных условиях.

Естественно, составление полного плана организации и проводимых работ на подобном полигоне должно быть предметом серьёзной научной проработки. Приведённые выше соображения являются лишь качественными и достаточно декларативными, начальными для составления ТЭС. Но представляется, что выполнение исследований на таких полигонах (полигоне) может быть серьёзным шагом в создании научного фундамента для моделирования и реализации разработки БС.

Естественно, составление полного плана организации и проводимых работ на подобном полигоне должно быть предметом серьёзной научной проработки. Приведённые выше соображения являются лишь качественными и достаточно декларативными, начальными для составления ТЭС. Но представляется, что выполнение исследований на таких полигонах (полигоне) может быть серьёзным шагом в создании научного фундамента для моделирования и реализации разработки БС.

Следует подчеркнуть, что анализ данных, полученных по геофизическим и керновым исследованиям в разных скважинах, необходимо проводить с привлечением специалистов по применению методов математической статистики в геологии, поскольку одной из конечных целей всех этих усилий является получение количественных статистических закономерностей пространственной неоднородности вещественного состава и параметров пород БС.

6.3. Возможные новые методы выделения и оценки параметров проницаемых трещин и трещинных интервалов

Из приведенных выше материалов следует, что практически всеми исследователями баженовской свиты (за редким исключением) трещинная пустотность рассматривается как важнейшее свойство свиты, во многом определяющее и процесс формирования пространственного распределения коллекторов, и особенности разработки этого объекта.

Однако выделение тех или иных трещин макро- и мегамасштаба (в том числе тектонических нарушений) так или иначе основывается, по большей части, на геометрических или сейсмических характеристиках обнаруженного «сейсмического артефакта», особенно для малоамплитудных артефактов (смотри **п. 3.4.2**).

Трещины или интервалы залегания трещиноватых пород (то есть трещины меньшего пространственного масштаба) также выделяются по косвенным признакам – данным ГИС (смотри **п. 3.8.3.2**).

Естественно, выделяемые по геофизическим данным артефакты нуждаются в подтверждении и проверке их фильтрационной значимости по результатам тех или иных гидродинамических методов исследований, или по методам, сочетающим в себе геофизические и гидродинамические методы иссследования, или просто по комплексному анализу геофизических и гидродинамических данных. К сожалению, проверка артефактов, выделяемых, например, по сейсмическим данным, обычно по результатам гидродинамических исследований не проводится, хотя

методики таких исследований известны и хорошо апробированы [279, 280, 656, 657]. **Важность таких комплексных работ только декларируется** [277].

Необходимость «фильтрационной параметризации» трещин, более детального выделения трещинных интервалов приводят к выводу о потребности в разработке новых методов исследований, представляющих собой либо прямые гидродинамические исследования (**п. 6.3.1**, **6.3.2.2**), либо сочетание традиционных методов с гидродинамическим воздействием (**п. 6.3.2.1**).

Естественно, это не относится к пересекающим скважины трещинам ГРП; различным методикам исследования, методам и программам гидродинамического моделирования таких трещин. Этим вопросам посвящено огромное количество работ, в том числе и отечественных исследователей (смотри, например, работы [801, 803, 813, 814]). В данном обзоре этот вопрос не рассматривается.

6.3.1. Некоторые подходы к определению фильтрационной значимости макро- и мегатрещин в БС*)

Опыт серьёзных гидродинамических исследований в отложениях БС имеется на Салымском месторождении [123, 281, 678]. По данным о текущих отборах установлено взаимодействие большинства исследованных скважин, и по этим данным сделан вывод, что разрабатываемый пласт можно представить как единую фильтрационную систему.

Проанализировано соответствие связи измеренных кривых накопленных отборов и импульса давления с расчётными соотношениями, полученными с использованием нескольких моделей строения месторождения: слоисто-полосообразной; линзовидной, при замкнутом характере трещиноватых линз; блочной. Анализ показал, что все эти модели, представляющие залежи нефти как не сообщающиеся между собой зоны, не соответствуют наблюдённым данным, а месторождение может быть представлено как единая, но фильтрационно неоднородная система [123, 281, 678].

На месторождении было проведено около 20 исследований методом гидропрослушивания и практически во всех случаях, когда соблюдалась технология проведения исследований, обнаружена связь между скважинами.

Анализ данных по пьезопроводности, полученных при этих исследованиях, а также при обработке и интерпретации порядка 20 КВД, показал, что эксплуатируемый объект является фильтрационно-неоднородным. По мнению авторов цитируемых работ, он скорее может быть представлен как единая фильтрационная система с «двойной пористостью».

*) раздел 6.3.1 написан при участии С.Г. Вольпина, И.В. Афанаскина

Как пример успешного применения гидродинамических исследований (хотя и не на БС, но на очень сложном объекте), можно привести и работу [280], в которой проведены исследования методом гидропрослушивания на Юрубчено-Тохомском нефтегазоконденсатном месторождении. Проведённые исследования подтвердили наличие гидродинамической связи между двумя участками залежи, удалёнными друг от друга на 10 км (!). Эти работы – уникальны; судя по литературным источникам, они не имеют аналогов в мировой практике. Показано также, что исследованный участок Юрубчено-Тохомского месторождения представляет собой единую гидродинамическую систему, а участие матрицы карбонатного коллектора в фильтрации флюида не подтвердилось.

Однако оценка фильтрационной значимости выделенных макро- и меганарушений может быть более достоверной, если будет разработана и применена **комплексная методика**, включающая в себя:

1. Проведение и анализ традиционных промысловых, геологических, геофизических измерений; формирование на этой основе достоверной базы гидродинамической информации – в первую очередь, измерений дебита жидкости и нефти, объёмов закачки вытесняющих агентов; построение предварительной геологической и гидродинамической моделей объекта **с учётом имеющейся промысловой информации о дебитах, давлениях, накопленных отборах** и тому подобное [123, 281, 656, 657, 678]; пример такого построения предварительной модели для залежи нефти в трещиноватом коллекторе приведён, например, в работе [679] (смотри **рис. 6.3.1**).
2. Выделение нарушений по сейсмическим данным (с заметными смещениями или малоамплитудных) – на основе результатов традиционных или нетрадиционных методов обработки сейсмических сигналов, или проведения специальных измерений и последующей специальной обработки их данных, или по комплексированию сейсмических, космогеологических, геоморфологических, магнитометрических, гравиметрических данных [91, 145, 277, 278, 645].
3. Планирование специальных работ, в первую очередь:
   - исследований КВД большой длительности[279];
   - проведения гидропрослушивания [280] и трассерных исследований [658];
   - оценки фильтрационной значимости выделенного нарушения и его параметров;
   - сопоставления полученных гидродинамических параметров и различных сейсмических атрибутов, пригодных для последующего прогнозирования таких нарушений по сейсмическим данным.

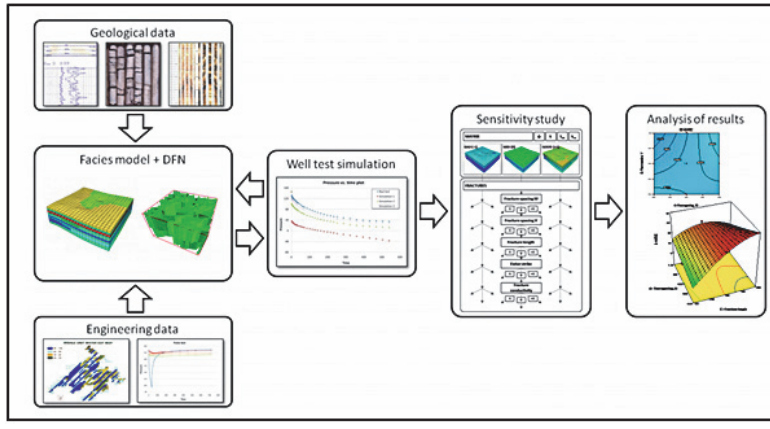


Рис. 6.3.1. Пример построения предварительной модели коллектора с дискретной системой трещин (DFN – Discreet Fracture Network, дискретная модель сети трещин) путём объединения геологических и промысловых данных, с калибровкой фильтрационных свойств системы трещин и матрицы на основании моделирования результатов ГДИ и адаптации модели к историям работы скважин [679]

Подчеркнём: чтобы была восстановлена фильтрационная структура изучаемого объекта с учётом выделенных нарушений, на всех скважинах с самого начала их эксплуатации должны проводиться представительные и точные измерения забойных давлений, дебитов нефти, воды, а периодически – коэффициентов продуктивности. Измерения должны проводиться с соблюдением существующих методических и технических рекомендаций [656, 657].

Кроме того, по имеющимся данным должна быть оценена средняя проницаемость зон, в которых выделены нарушения.

Необходимо отметить, что настройка сейсмических данных для оценки фильтрационной значимости нарушений производится по результатам измерения дебитов скважин, забойных давлений, данных гидродинамических и скважинных исследований. Подобная обучающая выборка может быть достоверной только при отсутствии заколонных перетоков. Их отсутствие должно быть подтверждено соответствующими промыслово-геофизическими исследованиями, а выявленные случаи сообщаемости различных пластов по заколонному пространству ликвидированы в результате соответствующих ремонтных работ.

Выделенные зоны расположения нарушений, скорее всего,должны быть разделены на три категории: низкопроницаемые, среднепроницаемые, высокопроницаемые. Границы категорий определяются по величинам средней проницаемости пород в скважинах согласно результатам анализа керна, измерений ГИС и анализа промысловых данных.

Выделенные нарушения должны быть нанесены на карту разработки.

В каждой из выделенных зон нарушений проводится сравнение начальных дебитов и кривых обводнённости для скважин:

а) попадающих в полосу выделенного нарушения;

б) отстоящих от предполагаемого нарушения менее чем на характерное расстояние **d**, определяемое для каждого из типов зон по данным численного моделирования работы одиночных скважин и измерений КВД;

в) отстоящих от выделенных нарушений и границ объекта (уже выявленных на первых этапах), более чем на указанные выше расстояния **d** для каждого из типов зон.

Далее возможно несколько вариантов.

1. Если скважины групп а) и б) имеют более высокие дебиты и характеризуются гораздо более ранним и быстрым нарастанием обводнённости, чем скважины группы в), то можно сделать вывод, что нарушение действительно существует и имеет проницаемость намного выше, чем вмещающая основная часть пласта.
2. Если скважины группы а) имеют гораздо более низкие дебиты, чем скважины групп б) и в), и характеризуются гораздо более поздним нарастанием обводнённости, чем скважины группы в), или даже отсутствием воды в продукции в течение длительного времени – то можно сделать вывод, что нарушение, скорее всего, существует и имеет проницаемость намного ниже, чем вмещающая основная часть пласта.
3. Если не наблюдается никакого различия в значениях дебитов, виде кривых обводнённости между всеми тремя группами скважин – то это свидетельствует о том, что или нарушение гидродинамически незначимо и пласт ведёт себя как однородная среда; или нарушение представляет собой узкую непроницаемую границу, незначительно влияющую на разработку (например, ввиду малой её протяжённости или расположения на значительном удалении от пробуренных скважин).

Для уточнения этих выводов и оценки положения границ узкополосной фильтрационной неоднородности, в скважинах групп а) и б) желательно проведение длиннопериодных измерений кривых восстановления (падения) давления с соблюдением существующих методических и технических рекомендаций [656, 657].

При этом выбор скважин для проведения таких исследований определяется полученными при анализе истории скважин предварительными сведениями – о свойствах пород в основной части пласта и в пределах полосы расположения нарушения. Для обоснования выбора скважин, в которых за разумное время могут быть получены достаточно достоверные результаты, проводится численное гидродинамическое моделирование КВД для зон разной проницаемости, в которых расположены выделенные нарушения. По

этим данным находятся характерные расстояния **d**; проведение длиннопериодных КВД осуществляется в скважинах, расстояние которых от нарушения менее **d.**

В тех же целях между скважинами групп а) и б) желательно проведение исследования методом гидропрослушивания, с соблюдением существующих методических и технических рекомендаций [656, 657].

Для обоснования выбора скважин, в которых за разумное время могут быть получены достаточно достоверные результаты гидропрослушивания, проводится численное гидродинамическое моделирование гидропрослушивания для зон разной проницаемости, в которых расположены скважины, намеченные для таких исследований. По этим данным находятся характерные расстояния **l**; проведение гидропрослушивания осуществляется в скважинах, расстояние между которыми менее **l.**

При благоприятном сочетании параметров пород в полосе нахождения нарушения и величин расстояний от нарушения попавших в полосу скважин – по данным КВД и гидропрослушивания возможно определить гидропроводность и пьезопроводность пород в полосе нахождения нарушения.

Если проницаемость пород в полосе расположения выделенного нарушения достаточно высока (средне- и высокопроницаемые породы), то желательно проводить трассерные исследования [658], поскольку они более чувствительны к фильтрационной неоднородности объекта, чем гидропрослушивание [679, 689].

Для закачки трассера выбираются нагнетательные скважины из группы а) (или из группы б) – но расположенные как можно ближе к полосе выделенного предполагаемого нарушения).

Для обоснования выбора скважин, в которых за разумное время могут быть получены достаточно достоверные результаты трассерных исследований, проводится численное гидродинамическое моделирование показаний трассерного метода для зон разной проницаемости, в которых расположены скважины, намеченные для таких исследований. По этим данным находятся характерные расстояния $\mathbf{l_1}$; проведение гидропрослушивания осуществляется в скважинах, расстояние между которыми менее $\mathbf{l_1}$**.**

При такой ситуации основная часть закачанного индикатора может быть отобрана в реагирующих добывающих скважинах за разумное время. Появление индикатора в расположенных в самой полосе добывающих скважинах подтверждает факт проницаемости нарушения.

В этой ситуации интерпретация трассерных исследований может быть проведена даже с использованием достаточно простых моделей типа трубок тока [659,662].

Поскольку эффективность всех трёх перечисленных методов исследования ограничена значением проницаемостей пород в пласте и в полосе нарушения, а также расстоянием до исследуемого нарушения, то очевидно, что уточнить параметры нарушений удастся далеко не всегда.

Кроме того, в зависимости от сочетания геометрии расположения скважин и нарушения, а также свойств пород эффективность применения перечисленных выше специальных методов гидродинамических исследований будет различна в разных частях объекта. В ряде случаев удастся лишь подтвердить гидродинамическую значимость нарушения, в некоторых – подтвердить установленную по иным данным геометрию границ исследуемого участка (бесконечная непроницаемая граница, полубесконечная граница, высокопроводящее нарушение и тому подобное) и лишь в некоторых случаях – определить (может быть, на качественном уровне) параметры пород в полосе нарушения.

Поэтому необходим следующий этап – уточнение гидродинамической модели исследуемого участка, чтобы результаты моделирования согласовывались со всей совокупностью гидродинамических данных: историями работы скважин, результатами КВД, гидропрослушивания и трассерных исследований, проведённых на отдельных скважинах или частях объекта [680, 681]. Разработанная в этих статьях гидродинамическая компьютерная модель позволяет получить дополнительную количественную информацию при проведении трассерных исследований (смотри ниже **п. 3.12.2.2**), которая интегрируется с информацией, полученной с помощью гидродинамических исследований пластов и скважин.

Ввиду неполноты и отрывочности гидродинамической информации такое соответствие можно обеспечить лишь «в среднем».

Решение может быть найдено при использовании подхода, предложенного в работе [660, 681], заимствованного из теории оптимального управления. Хорошо известный подход основан на выборе математической модели процесса (например, распространения импульса давления или оторочки индикатора), целевой функции (квадратичное отклонение экспериментальных и расчётных данных) и нахождении минимума этой целевой функции путём варьирования параметров нарушения и геометрии рассматриваемого участка месторождения.

Практически аналогичный подход применим (и применяется) не только для определения фильтрационной значимости одного отдельного макронарушения, но и вообще для построения модели объекта, имеющего трещины различного пространственного масштаба, в том числе и при наличии в объекте дискретной системы трещин (метод DFN, Discreet Fracture Network – дискретная модель сети трещин; смотри ниже **п. 6.4.3**) [679—684].

Следующий этап – при благоприятном сочетании геолого-геофизических условий – это уточнение набора сейсмических атрибутов, который может быть использован для прогноза нарушений.

Проведение таких гидродинамических исследований на баженовской свите позволило бы гораздо объективней оценить гидродинамическую роль крупных дизъюнктивных нарушений (в том числе и малоамплитудных, выделяемых по сейсмическим, а также иным геологическим и геофизическим данным). И таким образом доказательно обосновать фильтрационную макроструктуру залежей баженовской свиты.

6.3.2. Некоторые возможности совершенствования методик изучения мезотрещиноватости пород БС

Трещины мезомасштаба в скважинах БС могут быть практически изучены по данным расширенного ГИС, трассерного метода (в разных его вариантах) и ГДИ. Но по данным применяемого комплекса ГИС интервалы залегания трещинных или трещиноватых пород выделяются только по косвенным признакам – по изменению электрических, акустических, плотностных и других параметров пород за счёт наличия трещин [661], или по корреляции вероятности появления трещин в породах с их компонентным (вещественным) составом и степенью хрупкости [288].

В то же время существуют, например, геофизические методы исследования скважин, которые основаны на сочетании того или иного вида каротажа и управляемого фильтрационного процесса – «каротаж с гидродинамическим воздействием» [663, 664]. Некоторые возможности разработки такого метода для изучения мезотрещиноватости пород БС кратко рассмотрены в нижеследующем подпункте.

6.3.2.1. Перспективы создания методики изучения мезотрещиноватости гидрофобных пород по данным каротажа с гидродинамическим воздействием

Метод двух растворов

Одним из первых предложенных типов каротажа для выделения интервалов залегания трещинных или трещиноватых пород явился «метод двух растворов» А.М. Нечая (1956 год) [661, стр. 58—63]. Основой этого метода является смена солёности раствора в необсаженной скважине и регистрация изменения сопротивления, связанного с изменением солёности

жидкости, проникшей из скважины в трещины. Очевидно, что эффект будет тем заметнее, чем больше объём трещин и чем больше различие в сопротивлении начального и нового раствора [661].

Для получения наиболее заметного эффекта и более точного выделения трещинных интервалов необходимо выполнение трёх условий [661]:

1) солёности растворов должны различаться не менее чем в 2—3 раза;
2) блоки породы должны быть намного менее проницаемы, чем трещины – так, чтобы можно было пренебречь напорной фильтрацией нового раствора в блоки, а она осуществлялась бы только в трещины;
3) время между сменой раствора и проведением повторного замера ГИС должно быть минимально, чтобы сопротивление блоков не изменилось за счёт диффузии солей из трещин в блоки матрицы.

Однако есть ещё один фактор, существенно искажающий показания этого метода. При вскрытии пласта на буровом растворе в непосредственной окрестности скважины создаётся так называемая «зона кольматации» [664—666], образованная проникновением в породу частичек твёрдого компонента бурового раствора (например, глины) – и из частичек твёрдой компоненты на стенке скважины появляется корка или плёнка. При последующей смене раствора новый раствор может вообще не проникнуть в трещинный интервал пласта, или проникнуть на незначительную глубину, что приведёт к ошибкам в выделении трещинных интервалов.

Для исключения влияния этого фактора было предложено перед сменой раствора производить «расширение ствола скважины» на новом растворе, чтобы новый раствор свободно поступал в породу. При сопоставлении замеров на старом и новом растворе в данные электрокаротажа вносится поправка на различие диаметра ствола при двух замерах [664]. Этот подход был успешно применён на ряде скважин Западной Сибири специалистами бывшей «ГлавТюменьгеологии» для оценки эффективных толщин на газовых месторождениях [664].

Применение такого метода было бы крайне эффективно для выделения трещинных или трещиноватых интервалов на баженовской свите, но, к сожалению, породы БС сильно гидрофобны (смотри **п. 4.3**). **Поэтому до недавнего времени это обстоятельство было непреодолимым, и применение такого весьма для БС интересного метода ГИС не рассматривалось.**

В принципе, если бы удалось создать органическую жидкость, которая обладала бы заметной электропроводностью и была бы гидрофобной, то подобное исследование можно было бы проводить и на баженовской свите. Первый раствор, например, представлял бы собой раствор на углеводородной основе с относительно невысокой электропроводностью, а второй раствор, при расширении ствола скважины, являлся бы также раствором на

углеводородной основе, но в качестве основы применялась бы гидрофобная органическая жидкость, обладающая сравнительно высокой электропроводностью.

Возможность совершенствования метода двух растворов для применения в гидрофобных коллекторах

Представляется, что достижения современной химии, в принципе, предоставляют возможность усовершенствовать метод двух растворов в указанном направлении и сделать его применимым в гидрофобных коллекторах. Этого, судя по литературным данным, можно достичь использованием в качестве основы бурового раствора при расширении ствола скважины новых соединений, активно изучаемых в последние два десятилетия – **ионных жидкостей**.

Ионные жидкости (ИЖ) – это соли, жидкие при комнатной (или близкой к ней) температуре, как правило – с объёмными органическими катионами и неорганическими анионами [667]. По существу, это – четвертичные соли аммония, пиридиния, фосфония,сульфония, имидазолия, пиперидиния, морфолиния, а в последнее время синтезированы также гуанидиновые, пирролидинивые, пиперазиниевые и другие соединения [667, 672, 677].

Свойства ИЖ определяются взаимным соответствием катиона и аниона, размерами, геометрией и распределением заряда. Как правило, ионные жидкости состоят из объёмных органических катионов и органических или неорганических анионов. Несимметричность строения, а также пространственная изолированность зарядов препятствует организации кристаллической структуры и обусловливает ионный (а не молекулярный) характер жидкой фазы [668].

В 1914 году российский химик Пауль Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления ниже комнатной: нитрат этиламмония $[EtNH_3]^+ [NO_3]^-$, который имеет температуру плавления 12°C. В 1992 году Джон Уилкес (John S. Wilkes) и Майкл Заворотко (Michael J. Zaworotko) сообщили о получении первых ионных жидкостей, пригодных в качестве электролитов для электрических батарей, а также устойчивых к воздуху и влаге – солей имидазолия с анионами:$[BF_4]^-$ и $MeCO_2^-$. После этого началось активное изучение ионных жидкостей, прослеживаемое по росту числа публикаций: в 2002 году зафиксировано больше 500 публикаций по ИЖ, на 2006 год – почти 2000.Число публикаций, посвящённых только применению ИЖ для получения электрохимических и оптических сенсорных материалов, с 2003 по 2014 год выросло примерно с 400 до 2400 [673].

Количество ионных жидкостей, описанных в литературе, уже составляет более 300.

Повышенное внимание к ионным жидкостям, прежде всего, определяется рядом их специфических свойств [667, 668]:

– очень широкий интервал жидкого состояния (> 300°C); для сравнения – вода и органические растворители находятся в жидком состоянии в значительно более узком диапазоне, около 100°C;
– низкая температура плавления ($T_{пл}$ < 100°C);
– практическое отсутствие давления насыщенных паров;
– высокая полярность [675];
– хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным органическим, неорганическим, металлоорганическим соединениям и полимерам природного и синтетического происхождения;
– нелетучесть и возможность многократного использования;
– негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность [669];
– электрохимическая устойчивость и **наличие электропроводимости**.

Важным свойством ионных жидкостей является их относительно высокая удельная электропроводность; каталитическая активность [667, 668, 673].

Количество ИЖ практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических молекул (катионные частицы) и неорганических анионов. По некоторым оценкам количество возможных комбинаций катионов и анионов в таких ионных жидкостях может достигать 10^{18} [667].

Природа аниона, выбранного для синтеза ИЖ, влияет на температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность, вязкость ионных жидкостей. Полярность, гидрофильность и **гидрофобность** ионных жидкостей можно оптимизировать путём соответствующего выбора пары катион/анион, варьируя которую можно синтезировать ионные жидкости с заданными свойствами [669].

На сегодняшний день синтезировано большое количество разнообразных ИЖ, с разными анионами и катионами. Синтезированные к настоящему времени ИЖ содержат, чаще всего, органические катионы: аммониевый, фосфониевый, пиридиниевый, хинолиниевый, имидазолиевый, пиперидиниевый, пиролидиниевый и ряд других. Перечень анионов включает в себя как органические, так и неорганические анионы [667, 668, 677], например: $[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[I]^-$, $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[CH_3COO]^-$, $[CH_3SO_3]^-$ и многие другие.

Введение фосфатного аниона $[PF_6]^-$ позволило получить ионные жидкости с ярко выраженными **гидрофобными свойствами**. Ионные жидкости, содержащие докусат-анион (диоктилсульфосукцинат) являются **высоколипофильными, некоторые из них полностью смешиваются с углеводородами** [667].

Ионные жидкости обладают достаточно высокой плотностью (обычно – 1,10—1,4 г/см^3) и достаточно высокой динамической вязкостью (> 30 мПа·с) [667, 668]. Высокая плотность и вязкость объясняются в литературе образованием некоторой упорядоченной структуры (домены, цепочки, ионные пары, квазимолекулярные упаковки, ассоциаты).

Плотность ИЖ увеличивается: а) при увеличении радиуса аниона входящего в структуру ИЖ, б) при замене в структуре катиона коротких заместителей (метальные, этильные) на длинноцепочечные радикалы (октил, децил).

Принято считать, что чем выше кислотность ИЖ, тем ниже вязкость.

В зависимости от природы катиона ИЖ обладают различной термической стабильностью[676], в том числе и высокой: некоторые могут быть использованы даже при температурах до 500°С[668].

Электропроводность ионных жидкостей оказывается как правило ниже, чем электропроводность концентрированных водных растворов. Это связывают со снижением количества возможных носителей заряда из-за образования ионных пар или агрегатов и снижения подвижности больших ионов.

Интервал удельной проводимости большинства известных ионных жидкостей составляет 10^{-4}—10^{-11} (Ом$^{-1}$·см$^{-1}$) [668], однако **синтезированы ионные жидкости с очень большой электропроводимостью – до 6 (Ом$^{-1}$·см$^{-1}$) (!) [667]. Одним из путей снижения вязкости и повышения подвижности ионов в ионной жидкости является использование органических растворителей, что приводит к увеличению их электропроводности до 10 раз [670].**

Электропроводность ИЖ сильно зависит от температуры; эта зависимость описывается уравнением Аррениуса. Для иллюстрации пример определения температурной зависимости электропроводности нескольких ИЖ показан на **рис. 6.3.2.**

В работе [677] электропроводность (при 20°С) растворов бис(трифторметил)-имида тетраэтиламмония и тетрафторборат тетраэтиламмония в CH_3CN при концентрации соли в растворе, равной 1,5 моль/л, **составила 0,06—0,07 (Ом$^{-1}$ см$^{-1}$)**.

Для сравнения укажем, что проводимость растворов NaCl в (Ом$^{-1}$ см$^{-1}$) составляет для разных концентраций соли: 5% – 0,067; 10% – 0,121; 15% – 0,164. **Таким образом, при температуре 100°С или при соответствующей концентрации ИЖ электропроводность данных растворов уже сопоставима с электропроводностью слабоминерализованной воды.**

Подчеркнём, что эти ИЖ разрабатывались для некоторых чисто электрохимических или химико-аналитических целей, а не для предполагаемого метода ГИС.

В работе [667] разработаны методики получения тетрахлорферратов четвертичного аммония, пиридиния и имидазолия и хлоридов четвертичных солей, являющиеся базовыми соединениями для получения **парамагнитных ионных жидкостей**. Проведены исследования электропроводности, магнитной восприимчивости, термической стабильности и плотности ИЖ, полученных на их основе.

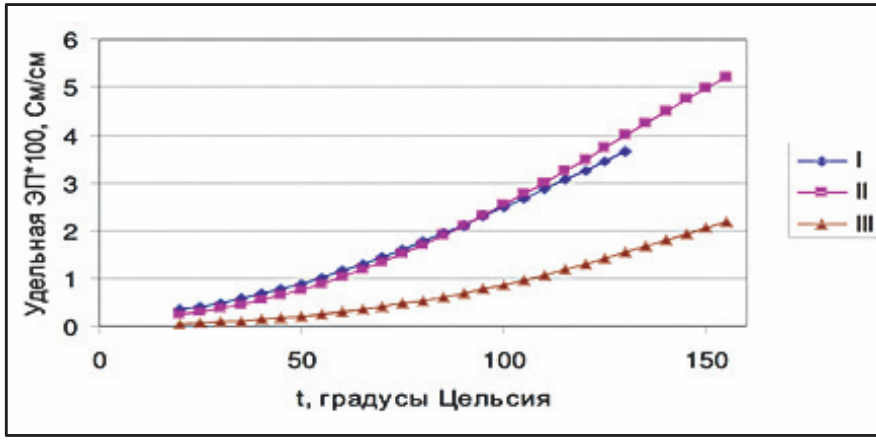


Рис. 6.3.2. Зависимость от температуры удельной электроповодимости трёх ионных жидкостей, исследованных в работе [671];
I – 1-бутил-3-метилимидазолий бис {(трифторметил)-сульфонил}амид;
II – бутил-3- метилимидазолий трифторметан сульфонат (трифлат);
III – 1-октил-3- метилимидазолий трифлат

При 25°С плотность исследованных ионных жидкостей составила от 1,17 до 1,58 г/см^3, **удельная электропроводность – от 0,1 до 6,6 (Ом$^{-1}$·см$^{-1}$) (!),** удельная магнитная восприимчивость находится в интервале 26—57·10^{-6} см^3/г и сопоставима с удельной магнитной восприимчивостью исходного хлорида железа, равной 56,6·10^{-6} см^3/г.

При исследовании электропроводности чистых парамагнитных ИЖ и их растворов установлено, что **электропроводность растворов оказывается значительно выше, чем электропроводность чистых ИЖ** (смотри **рис. 6.3.3**), как отмечено и в работе [670]. Это, вероятно, связано с увеличением количества возможных носителей заряда при растворении тетрахлорферратов из-за разрушения супрамолекулярной организации в кристалле при растворении. Установлено (**рис. 6.3.3**), что электропроводность растворов растёт с увеличением концентрации ионной жидкости подобно зависимости для водных растворов сильных электролитов.

ИЖ являются не только предметом лабораторных и теоретических изысканий. Некоторые компании уже производят отдельные виды ионных жидкостей [668, 669, 672, 677]. Среди них компании Cytec, Degussa AG, Merck, Sachem, Sigma-Aldrich и другие. Фирмой Merck KGaA (Германия) были получены ионные жидкости с трис(перфторалкил)трифторфосфат-анионом (FAP-анионом), **которые являются гидрофобными, электроустойчивыми и характеризуются с низкой вязкостью** [668,677].

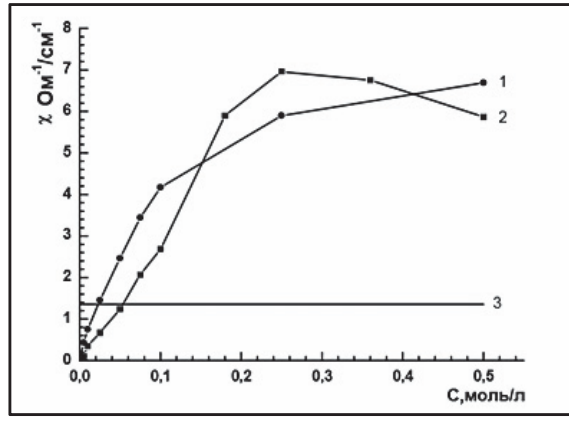


Рис. 6.3.3. Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых ИЖ, синтезированных и исследованных в работе [667], от их концентрации в растворе;
1 – децилпиридинийтетрахлорферрата, **2 –** гексадецилпиридинийтетрахлорферрата, **3 –** децилпиридиний тетрахлорферрата без растворителя

Разумеется, возможность реализации этой идеи определяется возможностью синтеза специальной ионной жидкости, удовлетворяющей весьма жёстким требованиям:

– соответствовать всем требованиям, предъявляемым к компоненту бурового раствора, в том числе, по промышленной безопасности и охране труда;
– обладать невысокой вязкостью – для более эффективного проникновения в трещины;
– быть гидрофобной, возможно даже – быть слабым растворителем углеводородных и гетероатомных соединений;
– обладать электропроводностью примерно соответствующей электропроводности 10% раствора поваренной соли;
– обладать стабильностью в интервале температур до 250°С и давлений – до 50—60 МПа;
– обладать химической устойчивостью к пластовым водам и пластовой углеводородной системе баженовской свиты.

Учитывая важность проблемы выделения трещиноватых интервалов в БС, в будущем целесообразно провести более детальное рассмотрение этого вопроса.

Теоретически такая методика, если соответствующая жидкость будет разработана и проверена, может быть апробирована и применена как в вертикальных, так и в отдельных горизонтальных скважинах. Представляется, что, в сочетании, например, с методом FMI, она может дать

существенно новую информацию о фильтрационной значимости различных трещинных интервалов, выделяемых по косвенным данным.

6.3.2.2. Перспективы применения трассерных исследований на объектах баженовской свиты

Трассерные (индикаторные) методы гидродинамических исследований развиваются более 60 лет и широко применяются в нефтегазовой промышленности [658, 659, 662, 685—689]. В отличие от гидропрослушивания, их результаты позволяют более детально оценить фильтрационную неоднородность разрабатываемого объекта [679, 689], а также выявить наличие наиболее высокопроницаемых путей фильтрации пластового флюида [685—688]. Численное моделирование показывает, что наличие трещин или трещиноватых зон между скважинами достаточно заметно изменяет динамику обводнения и характер выработки зон различной проницаемости [807].Поэтому можно предположить, что и при изучении баженовской свиты этот метод будет достаточно полезен. Однако перспективы применения этого метода на БС по ряду объективных причин далеко не столь очевидны.

Некоторые особенности возможного применения индикаторного метода на БС

Первая особенность возможного применения индикаторного метода на БС обусловлена следующим. Грубо говоря, общеупотребительная схема индикаторного метода состоит в том, что в нагнетательную скважину при выбранном способе разработки закачивают заранее определённый объём вытесняющего нефть агента, в котором содержится растворённое количество индикатора. В добывающих скважинах отбирают пробы скважинной жидкости, в которых лабораторным путём определяют наличие и концентрацию индикатора.

Такой метод отлично приспособлен при добыче нефти любым вариантом заводнения. В этом случае имеется значительное количество нагнетательных скважин, в которые «объём меченой жидкости» может быть закачан в пласт, в большинстве случаев – без особого труда. Кроме того, в добывающих скважинах непрерывно извлекают смесь нефти и вытесняющего агента (воды), так что отбор проб может осуществляться попутно с основным процессом добычи без какого-либо изменения его технологии.

Ничего подобного нет в случае баженовской свиты. Ввиду малой проницаемости и гидрофобности коллектора (смотри **пп. 4.2, 4.3**) добыча нефти в БС закачкой воды или какого-либо агента не планируется. Закачка воздуха при ТГВ также не может быть использована для изучения пласта, ибо закачиваемый воздух невозможно получать в добывающей скважине. В идеале

он весь расходуется на окисление УВ в пласте и не доходит до добывающей скважины; если же он всё же прорывается в добывающую скважину, то это – крайне нежелательная аварийная ситуация, и скважина немедленно закрывается. Примерно те же соображения справедливы и для закачки воды, которая при ТГВ иногда периодически закачивается [68]

Таким образом, в БС для осуществления индикаторного метода необходимо: либо бурить специальную нагнетательную скважину для закачки в пласт «меченой нефти», либо перевести под нагнетание «меченой нефти» одну из добывающих, закачивать в неё порцию «меченой нефти», и анализировать наличие и концентрацию индикатора в продукции соседних добывающих скважин.

Отсюда следует, что на сегодняшний день индикаторный метод в БС следует рассматривать как специальный, применимый лишь при решении крайне важных вопросов, имеющих принципиальное значение для создания гидродинамической модели объекта. Например, для выяснения фильтрационной значимости крупного нарушения, выявленного по сейсмическим данным; для установления сообщаемости различных интервалов залегания трещинных коллекторов, выявленных по данным ГИС; оценки степени латеральной анизотропии объекта разработки – или для решения сходных по значимости проблем.

Вторая особенность возможного применения индикаторного метода на БС обусловлена низкой проницаемостью большинства литотипов пород БС (смотри **п. 4.2**). Поскольку при применении рассматриваемого метода необходимо, чтобы индикатор «дошёл» до добывающей скважины, такое исследование может занять неприемлемо большое время. Отсюда следует, что применение индикаторного метода должно быть нацелено на выявление прежде всего **высокопроницаемых путей фильтрации** – так, чтобы исследование занимало не более нескольких месяцев. В противном случае такое исследование может стать практически неосуществимым. В большинстве случаев именно такая цель ставится перед индикаторным методом даже при его использовании на заводняемом участке нефтяного месторождения [658, 659, 662, 685—689].

Другой вариант – если индикаторный метод будет применён на **специальном полигоне,** созданном для выявления и анализа компонентной неоднородности БС (смотри **п. 6.2**). На таком полигоне предлагается пробурить и исследовать близко расположенные скважины (с межскважинным расстоянием порядка 100 м). Проведение индикаторного исследования при таком межскважинном расстоянии может занять вполне приемлемое время.

Третья особенность возможного применения индикаторного метода на БС обусловлена высокой вертикальной и латеральной неоднородностью пород БС по компонентному составу, пористости, проницаемости и составу ОВ

(смотри **пп. 2.5, 2.6, 3.8.4, 5.4, 5.5**). Это приводит к необходимости использовать в разных интервалах разреза БС или в разных скважинах на исследуемой площади различные индикаторы. Следовательно, крайне желательно иметь набор разных индикаторов, измерение концентрации которых осуществляется по одной методике на одной аппаратуре (такой подход получил название «полииндикаторный» метод [689, 690]).

Возможные типы индикаторов для БС

В любом случае для применения индикаторного метода на баженовской свите требуется подбор специальных индикаторов, соответствующих специфическим условиям этого объекта. Исходя из общих требований к индикаторам в нефтяной промышленности вообще [685, 686, 688, 689] и характерным особенностям БС можно сформулировать следующие требования к индикаторам для применения этого метода на БС. Применимые индикаторы должны:

– хорошо растворяться в различных пластовых УВ баженовской свиты; (в различных месторождениях на территории распространения БС в породах, насыщенных жидкими УВ, содержатся нефти и битумоиды различного состава и генезиса – смотри **п. 5.3**);
– не вступать в химические реакции с различными пластовыми УВ баженовской свиты;
– не сорбироваться горной породой (с учётом к тому же сильной флуктуации поверхностных свойств стенок пор и трещин, что обусловлено сложным минеральным составом скелета породы, в котором соседствуют карбонатные минералы, силициты, глины, твёрдое ОВ – смотри **п. 2.4**);
– не растворяться в содержащейся в пласте БС воде (остаточной, связанной и тому подобное – смотри **п. 4.3.5**);
– быть простыми в обращении и, желательно, относительно дешёвыми; не нарушать естественного фильтрационного потока пластового флюида; не вызывать серьёзных нарушений технологии нефтепереработки, не создавать возможность каких-либо аварийных ситуаций на НПЗ;
– удовлетворять всем требованиям законодательства –об охране недр, обеспечении технологической безопасности и охране труда;
– вязкость жидкого индикатора не должна значительно отличаться от вязкости пластового углеводородного флюида;
– способ их измерения должен быть разработан и обеспечивать достаточную точность измерений в широком диапазоне концентрации индикатора.

Дополнительно для применения полииндикаторного метода необходимо, чтобы [689, 690]:

– выделение, разделение, регистрация и идентификация различных используемых индикаторов осуществлялись по единой методике, с использованием единой аппаратуры;
– регистрация индикаторов производилась с чувствительностью, одинаковой по каждому индикатору.

Естественно, несколько десятков применяемых в нефтяной промышленности водорастворимых индикаторов [658, 685—689, 691] для использования в БС непригодны, практически все они нерастворимы в УВ.

Рассмотрим несколько подробнее, какие типы индикаторов всё же могут быть перспективны для применения на баженовской свите.

Радиоактивные изотопы. В принципе, наилучшими индикаторами были бы природные УВ соединения, в которых один из атомов водорода замещён на атом радиоактивного изотопа – трития (**^{3}H)** или один из атомов углерода – на радиоактивный изотоп **^{14}C** (смотри **рис. 6.3.4**).

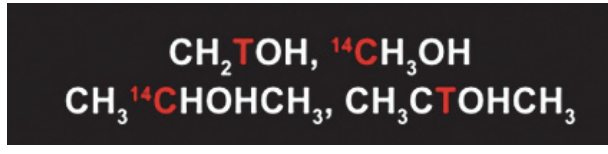


Рис. 6.3.4. Примеры возможных радиоактивных индикаторов [691]

К сожалению, жёсткие требования к использованию и применению радиоактивных изотопов, принятые после аварии на Чернобыльской АЭС, делают применение радиоактивных индикаторов в нефтегазовой отрасли весьма проблематичным – в особенности с такими большими периодами полураспада – 12,3 года для **^{3}H,** и 5730 лет – для **^{14}C.**

Микрогранулы. Новый интересный вид индикаторов – в виде специальных микрогранул – разработан и применяется в последние годы [692—694]. Индикатор находится в закачиваемой в пласт жидкости в виде суспензии микрогранул, состоящих из смеси поликонденсационной смолы и органического люминесцирующего вещества. Микрогранулы имеют сферическую форму с диаметром порядка 0,5 мкм.

В зависимости от условий объекта исследования подбираются параметры индикатора: размер микрочастиц, цвет и интенсивность флуоресцентного свечения, средняя концентрация микрочастиц, время сохранности интенсивности и цвета флуоресценции (от 10 суток до 3 лет).

Отобранные пробы фильтруются через мембранный фильтр с размерами пор меньшими, чем размеры микрочастиц. После этого поверхность фильтра просматривается с помощью люминесцентного микроскопа и по ряду визуальных показателей производится идентификация индикатора.

В одном скважинном эксперименте можно использовать до 7 различных цветов; таким образом метод может быть использован как полииндикаторный.

По утверждениям авторов индикаторы могут быть закачаны в пласт вместе с нефтью и уверенно определяются даже при уменьшении начальной концентрации до 10^{14} раз.

Данная методика успешно опробована на ряде месторождений, например: Лесном (Предкавказье), Западно-Варьёганском и Северо-Хохряковском (Западная Сибирь), Белокаменном (Поволжье), Южно-Хыльчуюском (Волгоградская область), Каракудук (Казахстан), а также на нескольких ПХГ.

Основным недостатком таких индикаторов для применения на БС является довольно большой диаметр гранул – порядка 0,5 мкм. Это сопоставимо с раскрытостью значительного числа трещин и больше среднего размера горловин пор (смотри **п. 4.1.6**), что неизбежно вызовет несовпадение процесса фильтрации суспензии микрогранул и истинных растворов.

Поэтому применение таких индикаторов на БС является весьма проблематичным.

Спирты. Некоторыми исследователями и сервисными компаниями предлагается использовать в качестве нефтяных индикаторов **спирты**, например: бутанол, 2-метилпропанол, пентанол, гексанол, циклогексанол, октанол, гептанол, нонанол, деканол [695, 696]. Применение метанола и этанола неприемлемо, поскольку они растворимы с водой в любых соотношениях. В БС вода, хотя и в связанном виде, всё же есть (смотри **п. 4.3.5**). Кроме того, применение этих низкомолекулярных спиртов невозможно по требованиям техники безопасности и охраны труда.

Из остальных спиртов необходимо найти такие, которые обладали бы малой растворимостью в воде. Общеизвестно, что растворимость спиртов в воде уменьшается с ростом молекулярной массы. **Соответственно, наиболее подходящими кандидатурами являются высшие спирты.** Однако с увеличением молекулярной массы растёт и вязкость спирта. Специальными исследованиями необходимо найти приемлемый компромисс.

Возможными кандидатами на применение в качестве нефтяного трассера на БС могут быть октанол, нонанол или различные их производные (смотри **таблицу 6.3.1**)**.**

Наименование	Химическая формула	Плотность, г/см^3	Растворимость в воде, г/л	Вязкость при 25^{0}С, мПа·с
Октанол	$C_8H_{17}OH$	0,824	0,460	7,288
Нонанол	$C_9H_{19}OH$	0,8273	нерастворим	116,0

Таблица 6.3.1. Некоторые свойства октанола и нонанола

Как видно, октанол обладает растворимостью в воде (хотя и небольшой), но имеет небольшую вязкость. Нонанол, наоборот, в воде практически не растворим, но вязкость его достаточно высока. Правда, вязкость спиртов заметно снижается с ростом температуры. Например, при температуре 70°С вязкость октанола составляет уже только 2 мПа·с, то есть уменьшается более, чем в три раза.

Окончательный выбор подходящих спиртов для индикаторного метода на БС можно сделать только после проведения специальных лабораторных исследований и проверки вещества на соответствие сформулированным выше требованиям.

Органические ЯМР-индикаторы. В литературе опубликовано предложение использовать в качестве нефтяных индикаторов органические соединения, существенно изменяющие ЯМР-сигналы исследуемых проб жидкости:

– фторуглеродные соединения, например производные бензола, толуола и более тяжёлых углеводородов, в том числе C_6H_5F, $C_6H_4FNO_3$, $C_7Cl_5F_5$ или иные;
– металлоорганические и парамагнитные комплексы, в том числе хелаты, стеараты и другие образования кобальта и марганца.

Окончательное суждение об их пригодности в качестве нефтяных индикаторов на БС можно сделать только после соответствующей лабораторной проверки. Однако существует опасение, что металлоорганические и парамагнитные комплексы кобальта и марганца будут активно взаимодействовать с поверхностью пор и трещин. Фторуглеродные соединения могут не соответствовать требованиям нефтепереработчиков. **Поэтому перспектива применения таких нефтяных индикаторов на сегодняшний день достаточно сомнительна.**

Стабильные радикалы. Одним из весьма интересных видов индикаторов являются стабильные свободные радикалы, регистрируемые на ЭПР-установках [690, 698, 699].

Согласно работам [690, 698, 699] наиболее устойчивыми являются аминоксильные радикалы пиперидинового и имидозольного рядов. Имеется несколько устойчивых нитроксильных радикалов. Считается, что они не сорбируются горной породой (?). Уменьшение концентрации стабильных радикалов во времени не определяется также взаимодействием радикалов с нефтью и примесями (или микропримесями) в пластовых водах.

Опытно-промышленная проверка [698,699] показала пригодность их использования в нефтепромысловой практике.

Положительными предпосылками применения подобных радикалов являются:

1. Наличие большого многообразия структурных форм именоксильных радикалов и пространственно затруднённых иминов, обладающих различными ЭПР-спектроскопическими свойствами. **Это позволяет закачивать отличающийся индикатор в каждую нагнетательную скважину, а также в различные интервалы каждой скважины, с последующим определением количества поступающей «меченой нефти» от каждой нагнетательной в каждую добывающую скважину исследуемого участка. При этом методика измерения проб является одинаковой для всех индикаторов - ЭПР-спектроскопия.**
2. Отсутствие этих соединений в природе.
3. Высокая чувствительность регистрации всех типов индикаторов на одном приборе по одной методике.
4. Метод регистрации прост, надёжен и удобен.

Правда, существуют причины, сужающие область их применения: высокая пластовая температура, значительная минерализация пластовых вод.

Последний фактор незначим для применения этих индикаторов на БС, но первый требует специальной лабораторной проверки.

В целом такие индикаторы представляются весьма перспективными для применения на БС, однако выбор соответствующих соединений, удовлетворяющих сформулированным выше требованиям, требует специального лабораторного исследования.

Программы для количественного анализа данных индикаторного метода

Естественно, учитывая достаточно высокую сложность применения индикаторного метода на БС, целесообразно осуществлять не только качественную, но и количественную интерпретацию его данных, чтобы получить максимум возможной информации о фильтрационных свойствах пласта. Для этого необходимо соответствующее программное обеспечение.

На ранних этапах развития данного метода интерпретация осуществлялась в простейшей модели жёстких трубок тока [658, 659, 662, 686]. В дальнейшем была разработана программа, в которой пласт представлялся в виде набора не сообщающихся между собой слоёв, вскрытых одними и теми же скважинами [685, 688].

Фильтрация неактивной примеси индикатора обычно моделируется путём решения хорошо известного уравнения конвективной диффузии [63, 67, 687, 807], либо методом прослеживания частиц [700]. Метод прослеживания частиц не требует формирования пространственной дискретной сетки узлов и ячеек или элементов, как в методе конечных разностей или конечных элементов. В этом случае растворённое количество индикатора не описывается непрерывной функцией концентрации индикатора в узлах сетки или отдельных элементах, а рассматривается как облако дискретных частиц (возможно, малого объёма, в пределе – точечных). Каждая частица

определяется своими координатами x, y, z, изменения которых вычисляются на каждом временном шаге – на основании заранее определённых выражений, описывающих фильтрационные и диффузионные механизмы переноса отдельной частицы в пористой среде. Движение отдельных частиц в совокупности и представляет течение закачанного в пласт объёма индикатора.

Однако, наличие трещиноватости в данных программах, как правило, осуществляется лишь для анализа качественного влияния трещиноватости на показания метода [685], либо отсутствует вовсе. Только в работе [688], без указания на используемую программу, проведён расчёт показаний индикаторного метода в модели двойной пористости.

В последние годы появились методики и программы расчёта показаний индикаторного метода в трещиноватой среде, главным образом – зарубежные [680—684], однако существуют и отечественные разработки [807]. Они вкратце рассмотрены ниже в **п. 6.4.3.5**. Следует лишь отметить, что в России и проработанность этого вопроса, и практическое применение таких программ моделирования осуществляется в заметно меньших масштабах, чем у наших западных коллег.

Выводы по материалам п. 6.3.2.2

Приведённый краткий обзор возможностей применения индикаторного метода на БС показывает, что оценка применимости и эффективности этого метода требует специальных исследований по меньшей мере в двух направлениях.

1. **Необходимы широкомасштабные исследования по выбору соответствующих индикаторов;** наиболее перспективными на сегодняшний день представляются высокомолекулярные спирты и свободные стабильные радикалы.
2. **Необходимо создание коммерческих отечественных компьютерных программ моделирования движения индикатора в трещиновато-пористой среде с разномасштабной трещиноватостью**, на уровне созданных в зарубежных работах [680—684], с использованием отечественных разработок [807] (подробнее смотри ниже **п. 6.4.3.5**).

6.4. Некоторые подходы к построению иерархических фильтрационных моделей пород БС

Вся совокупность информации о баженовской свите, приведённая в предыдущих частях обзора, показывает, что при моделировании разработки БС необходимо одновременно, комплексно рассматривать и механические, и

фильтрационные свойства и процессы, и химические реакции термолиза и окисления ОВ.

При этом, как уже отмечалось выше, создатели инструмента для численного моделирования разработки БС должны обеспечить возможность моделировать наличие в БС иерархической системы трещин разного масштаба. При этом часть зон объекта может на иметь их вовсе; раскрытость, длина и плотность трещин могут заметно варьировать от зоны к зоне. Для универсальности разрабатываемого инструмента это должно быть обеспечено независимо от представлений о наличии и значимости трещин конкретного исследователя или группы специалистов.

В предыдущих частях обзора неоднократно подчёркивался иерархический и стохастический характер неоднородности пород БС, по вещественному составу, механическим, фильтрационным свойствам. **Фактически проблема моделирования разработки в БС сводится к построению иерархических моделей сред с весьма изменчивой пористостью и проницаемостью породы, но к тому же пересечённых иерархической системой разномасштабных трещин.**

Основная трудность в создании таких моделей и расчёта на их основе динамики различных физико-химических процессов состоит в ограниченности производительности даже самых мощных вычислительных систем. Это требует укрупнения масштаба применяемых расчётных ячеек, то есть – усреднения свойств внутри крупной расчётной ячейки, составляющей, по большей части, порядка 20×20 м по латерали и от 0,5 до нескольких метров – по вертикали.

Для условий БС (или сходных с ней отложений, смотри **Часть I**) эта процедура осложняется тем, что **внутренняя структура объёма такого пространственного масштаба сама по себе имеет сложную структуру и содержит элементы с резко отличными параметрами – прежде всего, фильтрационными.**

Естественно, возникает вопрос, насколько развита теория фильтрации и моделирования для таких сложно построенных систем, рассматривались ли подобные задачи, существуют ли какие-то соответствующие программные продукты.

Очевидно, что в столь многоплановом обзоре этот вопрос подробно осветить невозможно. Тем не менее, в силу важности таких проблем для моделирования разработки БС он заслуживает отдельного рассмотрения.

Ниже приведены некоторые данные, показывающие, что **подходы к решению этих задач в литературе имеются, и западные специалисты активно занимаются разработкой этих вопросов ввиду значительных усилий по наращиванию добычи «сланцевой нефти».** В зарубежной литературе за последние несколько десятилетий этим вопросам посвящено значительное число публикаций.

Естественно, применительно к условиям баженовской свиты они требуют специальной проработки.

6.4.1. Некоторые модификации классических подходов рассмотрения неоднородных сред

Классический подход к описанию среды, как сплошного континуума, базируется на концепции «представительного объёма», сформулированного Джейкобом Беаром (Jacob Bear) в 1972 году [788]. Эта концепция исходит из положения, что для неоднородной породы всегда можно найти объём такого масштаба, при котором можно пренебречь всеми неоднородностями, существующими внутри него. Он и называется **представительным объёмом**, и это позволяет рассматривать среду как сплошной континуум, каждая из ячеек которой может быть охарактеризована средними (или эффективными) значениями параметров, необходимых для моделирования.

Самый малый масштаб рассмотрения среды соответствует отдельным молекулам. На этом уровне применимы подходы статистической механики и некоторые микрополярные теории [771].

На несколько большем масштабе среда представляется однородной и никакой видимой микроструктуры не имеет. Этот случай соответствует классическому рассмотрению, принятому в механике сплошной среды [342—344].В рамках этого подхода формулируется известная, физически обоснованная, система уравнений, описывающая тепло- и массоперенос в сплошной среде [771]. Если рассматривать условный график плотности среды в зависимости от масштаба рассмотрения, то случай классической механики сплошной среды будет соответствовать горизонтальным участкам этого графика, то есть, когда плотность не зависит от масштаба рассмотрения [771].

Больший пространственный масштаб рассмотрения соответствует уже наличию макромасштабной неоднородности. Такой случай должен рассматриваться уже с применением современных теорий, допускающих, в том или ином виде, наличие внутренней микроструктуры представительного объёма [771], например: *полярной теории* [771, 772]**,** *теории смеси* [771, 773], *нелокальной теории* [771, 774], *гибридной теории смеси* [771, 775].

Упомянутые подходы, усложняющие классическую модель сплошной среды, развиваются и находят применение в самых разных областях науки и техники: хроматографии, электрофорезе, консолидации грунтов и тому подобное. [771]. Однако применительно к горным породам эти подходы развиты слабо, термодинамически непротиворечивая модель трещиноватых деформируемых коллекторов в случае наличия в них микротрещин пока не создана [769].

В нашей стране, насколько можно судить по литературным данным, в нефтегазовой отрасли подобные подходы практически не развиваются, что, как представляется, затрудняет создание физически обоснованного научного

фундамента для освоения таких сложных объектов разработки, как баженовская свита.

Развитие этого направления представляется необходимым для корректного описания фильтрации флюидов в таких иерархически организованных средах, как породы БС и сходные с ними.

6.4.2. Моделирование среды и осреднение её параметров в рамках моделей двойной пористости и двойной проницаемости

Однако существуют альтернативные подходы, позволяющие описывать сложные трещиноватые коллекторы, если не с физическим, то с инженерным уровнем строгости[769].

Естественно, возможно прямое моделирование крупных трещин, рассекающих сплошную среду той или иной проницаемости. Но такой подход требует применения нерегулярных сеток, с локальным мелким пространственным разбиением объекта. Он применим лишь при наличии единичных крупных нарушений на моделируемом участке. Если же, как это чаще встречается, имеется система (или системы) трещин, то такая методика практически невозможна [807].

Для этого случая наиболее применяемой является концепция двойной (тройной, четверной) пористости и проницаемости. Эта концепция, введённая Г.И. Баренблаттом [770], основывается на представлении среды как совокупности двух наложенных друг на друга континуумов – пористых блоков матрицы и системы трещин, окружающих блоки. **Перетоки флюида между матрицей и трещинами описываются с помощью функций обмена, вид которых должен определяться из дополнительных допущений.**

Пример представления реальной среды моделью двойной пористости показан на **рис. 6.4.1** [802].

В авторском, классическом, варианте модели **«двойной пористости»,** в которой фильтрация осуществляется по трещинам, имеет место обмен между блоками и трещинами, но **фильтрации и массообмена между блоками – не происходит**. Кроме того, процесс обмена жидкостью между порами и трещинами предполагался квазистационарным.

Более сложной является модель «**двойной проницаемости**», в которой в рамках модели «двойной пористости» добавляется **возможность прямого массообмена между блоками**.

Для более адекватного описания реальной иерархически организованной среды, в которой может быть несколько типов пористости, разные наборы трещин, различный характер смачиваемости и отличающиеся типы уравнений переноса, было предложено большое число усложнений и

усовершенствований простых моделей двойной пористости и проницаемости (смотри библиографию в [793]).

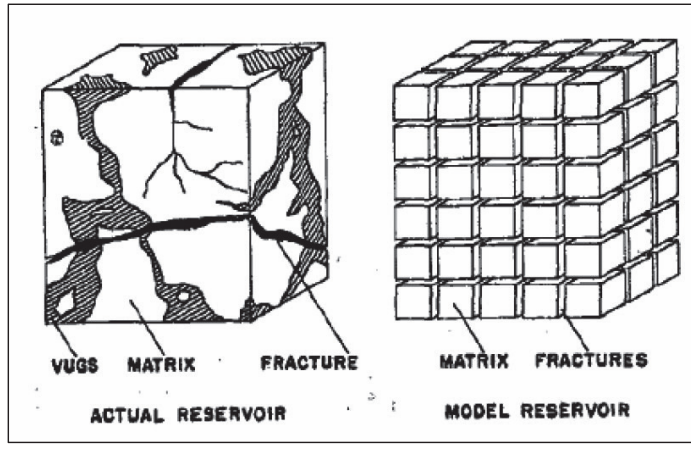


Рис. 6.4.1. Представление реальной среды моделью двойной пористости [802]

Наиболее перспективным считается модель «континуума со множественными взаимодействиями» (MICM, Multiple Interacting Continuum Model). Она состоит в представлении блоков как неоднородных сред, имеющих внутри себя вложенные друг в друга «домены», между которыми происходит массообмен, как это показано на **рис. 6.4.2** [786, 793, 798].

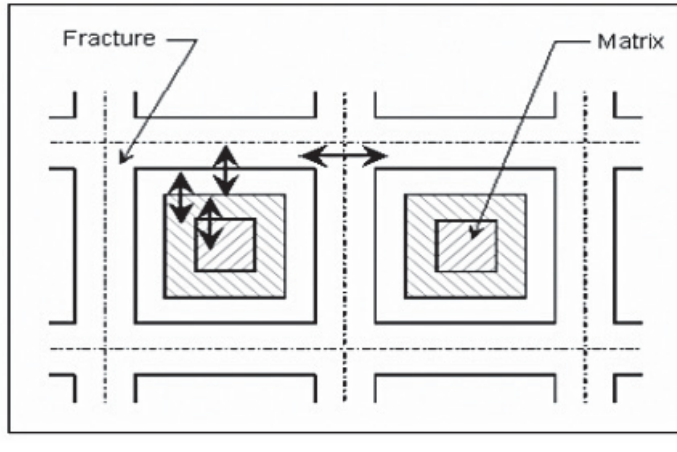


Рис. 6.4.2. Схематическое представление модели трещинно-пористой среды как «континуума со множественными взаимодействиями» [786]; стрелками показаны направления массообмена между различными элементами модели

В работе [793] предложена обобщённая модель такого типа – пригодная, по утверждению авторов, для описания фильтрации в среде с любым числом различных типов пористости и разными свойствами матричных блоков. Допускается значительное различие в проводимости различных систем блоков, что приводит к разномасштабной фильтрации в разных системах. Для моделирования в этом случае предлагается иерархическая схема дискретизации по пористости. Программа допускает проведение вычислений как в модели, аналогичной двойной пористости, то есть без обмена внутри блоков, так и аналогичной системе с двойной проницаемостью – с наличием внутриблокового обмена.

Такая модель считается более адекватной реальной среде [798], чем модель двойной пористости или проницаемости, и **позволяет учесть нестационарный характер обмена между трещинами и матрицей, который может возникать в случае очень низкой матричной проницаемости [798].**

Для ряда случаев, при более сложном строении объекта, рассматривается и «вертикально детализированная модель», схематически изображённая на **рис. 6.4.3** [786, 793]. В этой модели блоки имеют горизонтально-слоистую структуру, массообмен между слоями происходит только в вертикальном направлении, а с трещинами – только в горизонтальном. Такая модель приспособлена для моделирования эффектов гравитационного вытеснения и сегрегации флюидов.

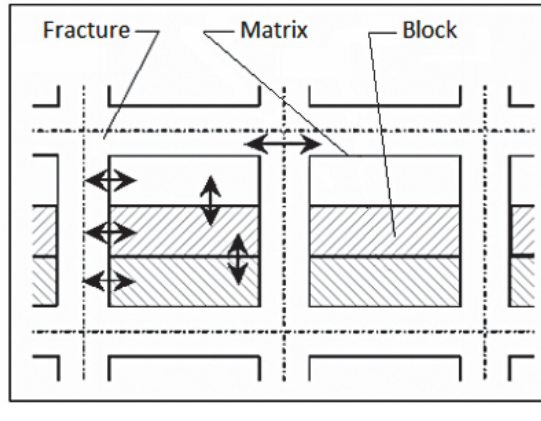


Рис. 6.4.3. Схематическое представление модели трещинно-пористой среды как «вертикально детализированной модели» [786]; стрелками показаны направления массообмена между различными элементами модели

Необходимо отметить, что обычно применение этих моделей, как правило, ограничивается случаем простой конфигурации трещин [787] и в основном без учёта деформируемости среды. Правда, **в некоторых работах**

рассмотрена и модель двойной пористости без последнего ограничения [796].

Важно отметить, что концепция двойной проницаемости предполагает связность системы трещин [801]. Связность в системе трещин возникает только в случае, когда плотность трещин превосходит некоторый критический порог [801]. Строго говоря, несвязные трещины в рамках этой модели в системе трещин не учитываются. В тех ячейках, где плотность трещин ниже этого порога, связность отсутствует и алгоритм двойной проницаемости и двойной пористости не может быть применён непосредственно, но должен быть модифицирован [801].

Кроме того, система трещин должна быть достаточно развита [807] так, чтобы внутри расчётной ячейки оказалось достаточно большое число блоков – достаточное для того, чтобы описать параметры ячейки осреднёнными величинами.

6.4.2.1. Конструирование функций обмена между трещинами и блоками матрицы

Конструированию функций обмена между блоками и трещинами посвящено большое число публикаций. В работе [802] приведена сводная таблица функций обмена соответствующих различной форме блоков: пластина, призма, куб, цилиндр, сфера, – как для условия постоянства давления на границе, так и условия постоянства расхода. Приведены также эмпирические формулы для факторов формы, полученные разными авторами по результатам численного моделирования.

В принципе, при массообмене между блоками и трещинами необходимо учитывать несколько возможных механизмов [807], главными из которых являются: напорное течение, капиллярная пропитка и гравитационный дренаж [807], в ряде случаев – диффузионный обмен.

При этом, как показано на ряде модельных расчётов [807], выбор набора учитываемых процессов при конструировании функции обмена крайне важен.

В породах БС и сходных с ними при конструировании функций обмена между трещинами и блоками матрицы основные трудности связаны с рядом особенностей массопереноса в этих коллекторах [769] (смотри также **п. 4.4**), к числу которых можно отнести следующие:

- отклонения процессов переноса в матрицах и трещинах от законов Дарси и Фика, и тому подобное (смотри **п. 4.4.1**);
- нарушения гипотезы квазистационарности массообмена, принятой при формулировке классической модели двойной пористости;
- значительная роль сорбции/десорбции флюидов в пустотном пространстве пород, в том числе, характера смачиваемости поверхности пустотного пространства (смотри **п. 4.3**);
- протекание химических реакций с ОВ в скелете породы (при ТГВ) (смотри **Часть V**).

При ТГВ (и ВПГ) учёт иерархичности связан с преодолением дополнительных трудностей [554]. Прежде всего, многие физические процессы при ВПГ и ТГВ локальны и происходят в областях, размеры которых много меньше расстояния между скважинами [365] (смотри также **рис. 5.6.1** пункта **5.6** и **рис. 6.1.1** пункта **6.1.2**). Попытки учёта этого фактора путём дробного разбиения пространства на маленькие счётные ячейки и применение мелких временных шагов приводят к возможности значительных вычислительных ошибок, не говоря уже о том, что это колоссально увеличивает время вычислений [554].

Кроме того, система дифференциальных уравнений, описывающих сложные процессы при ВПГ и ТГВ, значительно нелинейна. Например, скорость протекания химических реакций существенно зависит от температуры а, в ряде случаев, от градиента температуры (смотри **п. 5.6.3.7**). При наличии такой нелинейности небольшие ошибки в вычислениях могут существенно возрастать по мере производства вычислений [554].

Описание массообмена между блоками и трещинами представляет значительную сложность даже в случае сравнительно простой технологии – заводнения [344]. Ещё более сложным является описание генерации и массообмена между матрицей и трещинами при наличии химических реакций, тем более, гетерогенного окисления [554, 731].

Преодоление этих трудностей и получение сравнительно простой вычислительной схемы для моделирования разработки возможно только на основе упрощения геометрии среды, то есть перехода на укрупнённый масштаб (upscaling) [554, 731, 769].

Практически все развитые подходы перехода на укрупнённый масштаб основаны на простой идее, состоящей в том, что на первом этапе процессы переноса рассматриваются на микромасштабе: например, в масштабе керна исследуется один блок, окружённый трещинами. При этом используют имеющиеся термогидросимуляторы и максимально учитывают степень неоднородности, насколько это достижимо при имеющемся объёме исходных данных и в выбранном симуляторе [554]. Перед этим симулятор можно проверить на задаче, имеющей аналитическое решение.

Таким образом, укрупнение масштаба основывается на полученном понимании процессов, происходящих на меньших масштабах, например, для макромасштаба – на физике процессов в масштабе образца керна или отдельного блока [554]. Сопоставление результатов численного моделирования на масштабах много меньших, чем межскважинное расстояние, позволяют дать ответ на ряд вопросов, существенных для укрупнения масштаба, таких, как размер и форма фронта окисления (горения) в пористой среде и его расположение по отношению к трещине; влияние различного характера насыщения (расположение и протяжённость

соответствующих зон); характера изменения различных параметров среды во времени и пространстве (в первую очередь трещин), и так далее [554].

Один из способов конструирования функций обмена – это применённый в оригинальной работе [770] классический аналитический метод и развитые в дальнейшем различные полуаналитические подходы, которые калибруются на натурных или численных экспериментах по трёхмерной фильтрации флюида в матричном блоке (блоках) различных форм и размеров (смотри библиографию в обзоре [769]).

Другой метод представляет собой численный апскейлинг самих определяющих уравнений (смотри библиографию в обзоре [769]), который авторы работы [769] считают наиболее перспективным.

В многочисленных исследованиях рассмотрены функции обмена, которые описывают пять основных механизмов переноса флюида между матрицей и трещинами в традиционных коллекторах: вязкие, капиллярные, гравитационные силы; расширение жидкости; диффузия.

Для иллюстрации методических подходов, применяемых при разработке методики укрупнения масштаба в модели двойной пористости, приведём методическую работу [776], выполненную для условий месторождения **Ekofisk** с лёгкой нефтью. Для моделирования ВПГ введено **k** компонент вида $\mathbf{C_{nk}H_{2nk+2}}$**.** Для каждой **k**–ой компоненты уравнение для потока молекул в фазе **p**, обусловленного молекулярной диффузией, записано в виде:

$$F_k^{(p)} = [D_k\,(A/\Delta X)_{eff}\,\frac{\varphi}{\tau}\,\Delta\,(C_k)]^{(p)},$$

где $\mathbf{D_k}$ – коэффициент диффузии, $\mathbf{(A/\Delta X)_{eff}}$ – эффективное отношение поверхности пор к длине, $\boldsymbol{\tau}$ – извилистость пор матрицы, $\boldsymbol{\varphi}$ – пористость.

Диффузией в жидкой фазе – пренебрегали. Коэффициент диффузии в газовой фазе пересчитывали на каждом временном шаге как функцию давления, температуры и состава газа.

Для трёх наиболее тяжёлых компонент записывали уравнение полного окисления (смотри **п. 5.6.4.3**).

Задачей работы было найти методику перехода от совокупности одномерных блоков к совокупности двумерных, и от постоянных граничных условий – к граничным условиям, зависящим от пространственных координат и времени. На каждом масштабе выполнялись расчёты для среды с одной пористостью и эквивалентные расчёты для среды с двойной пористостью, то есть осуществлялся переход к более крупному пространственному масштабу.

Для этого рассматривались четыре вспомогательные модели:

1. Одномерная диффузионная модель 1D-XBlock для изучения переноса между матрицей и трещиной, без учёта гравитационных эффектов; при этом направление оси X было ортогонально поверхности массообмена между блоком и матрицей; расчёты по этой модели позволяли получить профили насыщения, составов нефти и газа вдоль оси.

2. Двумерная модель 2D-XZBlock для изучения физики массообмена, включая гравитационные эффекты.
3. Модель 2D-XZ Continuous Column для изучения процесса закачки воздуха в трещиноватую породу, в которой фронт закачиваемого воздуха медленно опускался по системе трещин, порождая сложные граничные условия для количества кислорода, доступного для реакции окисления нефти в матрице.

На первой модели рассчитывали процесс закачки воздуха в одномерной модели при условии большого его расхода по трещине и почти полного выноса тепла, что обусловило почти изотермический характер процесса.

На второй модели принимали, что воздух имеет диффузионный обмен с большим внешним резервуаром, за счёт чего состав воздуха неизменен; отток тепла обусловлен только кондуктивным переносом в среду, окружающую матрицу, имеющую те же параметры, что и сама матрица. Третью модель использовали в процессе апскейлинга, как схематично показано на **рис. 6.4.4**.

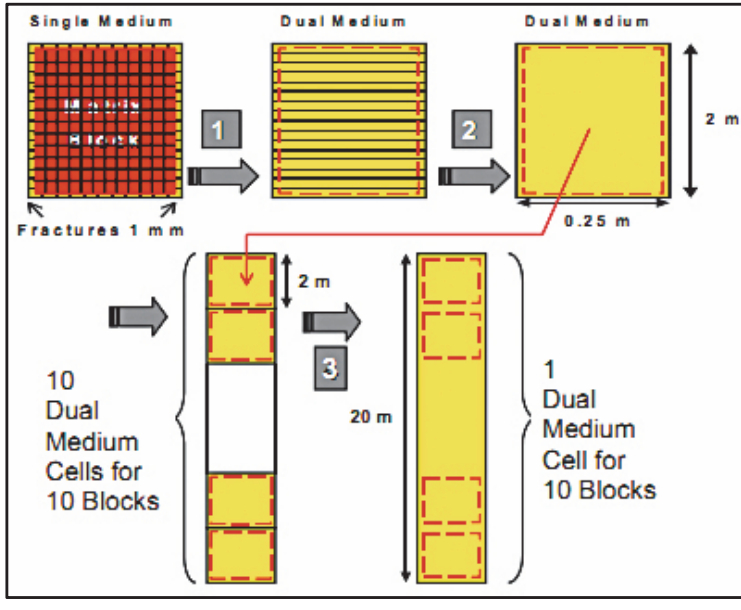


Рис. 6.4.4. Трёхступенчатая методика апскейлинга при моделировании ВПГ в двумерной среде с «двойной пористостью» [776]

6.4.2.2. Применение моделей двойной пористости к анализу некоторых пород, сходных с БС

Опубликовано большое число работ, в которых методики двойной пористости или проницаемости применены к анализу реальных объектов; их

полное перечисление выходит за рамки данного обзора и должно стать предметом специального рассмотрения. В данном обзоре, для иллюстрации приводятся лишь некоторые примеры, применения методики «двойной среды».

Так, в ряде работ (смотри обзор [769], работу [800]) для пород месторождения Bakken применена классическая модель двойной пористости, с явно выписанной функцией обмена. Эти функция являлась нестационарной и получена в результате рассмотрения сложной системы неравномерных матричных блоков, заменяемых сферами.

В другом цикле работ (смотри обзор [769], работу [793]) рассмотрена фильтрация газа с учётом специфики его фильтрации в малопроницаемых породах (смотри **п. 4.4**), а для функций обмена использована скорректированная, по характеристике авторов обзора [769], псевдостационарная «дарси-образная» модель.

В работе [799] описывается программа-гидросимулятор для моделирования фильтрации газа в породах – залежах сланцевого газа, основанная на применении модели двойной пористости и двойной проницаемости, учитывающая различные процессы переноса – десорбцию газа, классическую и Кнудсеновскую диффузию, конвекцию, напорную фильтрацию. Выделены различные типы пустотности – керогеновая пористость, пористость минеральной матрицы, трещин. Описывается также десорбция мультикомпонентного газа с поверхности керогеновых пор, массообмен между керогеновой и минеральной пустотностью, а также между матрицей и трещинами.

Учтено также различие проницаемостей элементов моделируемой среды.

Добыча может осуществляться из скважины, в которой моделируется, если необходимо, наличие трещины ГРП.

Значительная часть работ посвящена вопросам совмещения модели двойной среды (двойной пористости и/или двойной проницаемости) с более корректным описанием трещин; некоторые из них рассмотрены ниже.

6.4.3. Модель DFN

Более адекватным реальности, чем модель двойной пористости, считается подход DFN [600, 604, 605, 643,787]. В этом подходе предполагается, что бóльшая часть объёма флюидов фильтруется в трещиноватой среде по конечному набору фильтрационных каналов, в большинстве случаев формируемых дискретными трещинами. Поэтому при DFN основная часть фильтрации описывается не с помощью каких-то средних или эффективных параметров, а в явном виде – с учётом геометрии и характеристик дискретных фильтрационных каналов, в основном – трещин. В этом случае трещины рассматриваются как индивидуальные элементы в многомерном пространстве модели. Их физические свойства (ёмкость,

гидропроводность) и геометрические характеристики (ориентация, размеры, объём) приписываются каждому индивидуальному элементу в соответствии с имеющейся геолого-геофизической информацией [605]. На **рис. 6.4.5** показан пример начальной трёхмерной модели в методе DFN для конкретного объекта, а на **рис. 6.4.6** – пример численного моделирования активизации системы природных трещин при ГРП (сравни с **рис.6.4.1**).

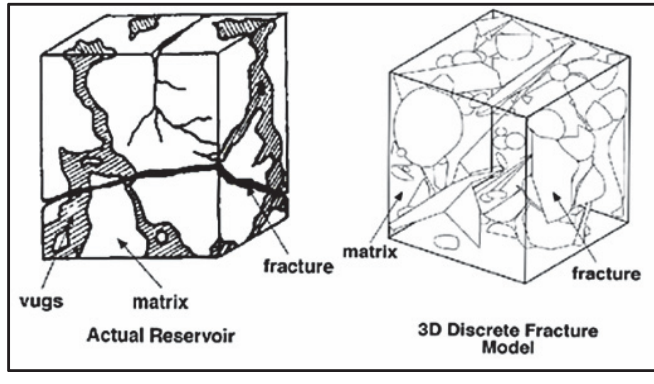


Рис. 6.4.5. Пример построения DFN-модели конкретного реального образца [600];(сравни с **рис.6.4.1**)

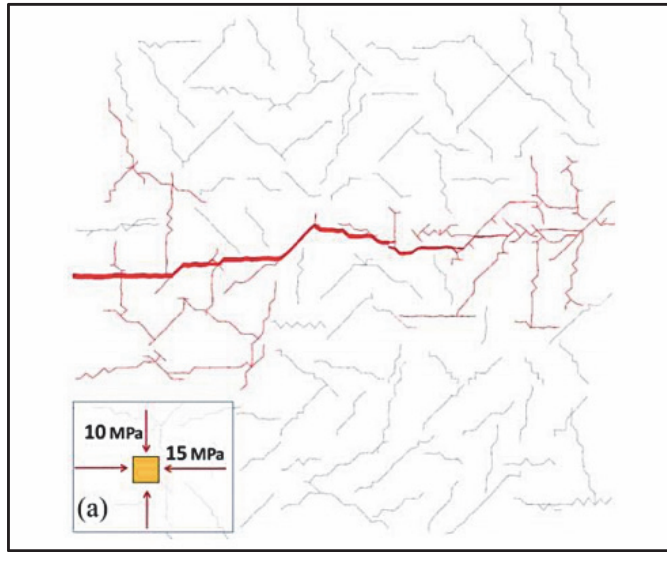


Рис. 6.4.6. Пример численного моделирования с помощью DFN активизации системы природных трещин при ГРП [600]

Подход DFN можно определить, как «анализ структуры и моделирование среды, в котором явно учитывается геометрия и свойства некоторых дискретных особенностей строения среды, контролирующих процесс массопереноса» [788]. При таком подходе основной задачей является параметризация и локализация дискретных особенностей строения среды, определяющих пространственную картину массопереноса, а не определение представительного объёма и средних эффективных параметров среды в целом.

При этом важны не только высокопроницаемые пути фильтрации, но и расположение непроницаемых элементов – нарушений, пластов и пропластков глин или плотных пород и тому подобное [788].

При DFN-моделировании учитывается и наличие каверн, каналов выщелачивания, структура зон нарушений и иные детали строения геологического объекта, а в случае переноса флюидом какой-либо примеси (растворённой или в виде взвеси) – и диффузионный механизм обмена примесью между проточными и застойными зонами [788].

Концепция DFN была сформулирована в конце 1970-х годов, и на первый взгляд противоречит фундаментальной концепции «представительного элементарного объёма» [786].

Фактически при рассматриваемом подходе на каждом пространственном масштабе в сплошной среде в явном виде выделяются основные пути фильтрации флюидов. Иными словами, **фильтрация рассматривается в рамках сплошной среды, но в которой основная фильтрационная неоднородность явно выделена.**

Первоначально в данной модели трещины предполагались локализованными, их локализация и характеристики были заранее определены до начала моделирования, причём, как правило, они разбивали среду на равные многогранники, чаще всего – кубы.

Однако очень скоро были разработаны стохастические варианты моделирования трещин [789, 801].

Метод DFN оказывается весьма подходящим инструментом описания фильтрации на микро- или мезомасштабе, если неоднородность среды такова, что усреднение и переход к модели сплошной среды на этих масштабах невозможен. Другая область применимости этого подхода – макро- и мегамасштаб, когда необходимо получить эффективные параметры крупных расчётных блоков (с пространственными размерами десятки и сотни метров), которые на меньших пространственных масштабах в свою очередь представляют собой DFN-модели.

При применении DFN-модели на каждом пространственном масштабе трещины разделяются на две категории [786]: а) **явные** – которые обнаружены по данным сейсморазведки или по пересечениям с траекториями скважин, и б) **скрытые** – меньших масштабов, чем рассматриваемый масштаб. Первые моделируются детерминистическим образом, на основании полученных данных геологии и геофизики, с чётко определённой локализацией и параметрами. Вторые – стохастически, и их пространственное распределение

и параметры моделируются с помощью метода Монте-Карло или иным другим стохастическим образом.

6.4.3.1. Преимущества и недостатки DFN-моделирования

К **преимуществам DFN-моделирования** можно отнести следующие [787]:

1) в рамках этого подхода учитываются такие параметры трещин, как ориентация, длина, раскрытость;
2) имеется возможность укрупнения масштаба, например, до двухкомпонентной среды, фильтрацию в которой уже можно рассчитывать известными методами – такими, как метод конечных элементов или конечных разностей;
3) метод позволяет оценить влияние на фильтрацию нарушений мега-и макромасштабов с учётом микромасштабной фильтрационной неоднородности;
4) используя стохастические методы, можно дать оценку изменчивости и неоднородности пористости и проницаемости.

Основное отличие от модели двойной пористости или проницаемости состоит в том, что система трещин заранее не предполагается регулярной. В DFN-моделировании это совершенно необязательно; система основных фильтрационных каналов описывается явно и детерминистским образом. **Кроме того, в модели двойной пористости достаточно сложно описать влияние на фильтрацию скрытых трещин масштаба меньшего, чем рассматриваемый (что может быть осуществлено в методе DFN** – смотри **рис. 6.4.6**, **рис. 6.4.10** и **6.4.11**в **п. 6.4.3.4**, **рис. 6.4.14—6.4.16** в **п. 6.4.3.5**).

Основная трудность в реализации DFN-моделирования состоит в том, что необходимо иметь огромное количество данных о геометрических и фильтрационных параметрах основных путей фильтрации, причём на разных пространственных масштабах. Кроме того, для своего применения данный метод требует существенно бóльших затрат машинного времени, чем, например, более простая модель двойной проницаемости.

6.4.3.2. Метод DFN и континуальный подход

Хотя суть метода DFN противоречит континуальному подходу, на самом деле они тесно взаимосвязаны. Фактически, **моделирование таких сильно неоднородных сред, как породы БС, требует одновременного сочетания обоих подходов.**

Причин этого, как представляется, по крайней мере две.

Во-первых, как следует из материала, приведённого выше в **Частях III** и **IV**, независимо от природы основных фильтрационных каналов породы БС представляют собой совокупность высокопроницаемых каналов и низкопроницаемой матрицы, с возможным наличием массообмена между ними. В результате фильтрационная модель пород БС должна включать и детерминистическое описание – основных каналов, и континуальное – низкопроницаемой матрицы.

Во-вторых, даже если такого массообмена нет, то разветвлённую систему фильтрационных каналов разных уровней – от 10^{-5} до 10^{5} см – невозможно описать прямым численным моделированием, для этого не хватит никаких объёмов памяти и производительности вычислительных систем. Поэтому **абсолютно необходимо укрупнение пространственного масштаба моделирования фильтрационных процессов с учётом существующей иерархической неоднородности, даже если она состоит только из иерархической системы проводящих каналов разного пространственного масштаба.**

В работе [769] приведены примеры различных сочетаний размеров трещин и представительного континуального объёма при численном моделировании среды (смотри **рис. 6.4.7**).

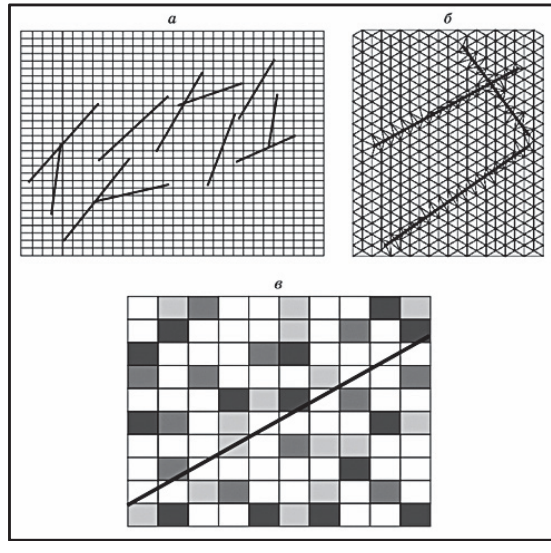


Рис. 6.4.7. Масштабы трещиноватости и представительного элементарного объёма[769];
а – представительный элементарный объем включает в себя трещины как структурные неоднородности; **б –** каждая трещина является внутренней или внешней границей расчётной области; **в –** масштаб трещины сопоставим с представительным элементарным объёмом, и трещина является структурным элементом представительного элементарного объёма

Поэтому уже в 80-х годах предыдущего столетия была начата разработки методик осреднения сред со значительной фильтрационной неоднородностью. В одной из первых работ [782], подход которой в дальнейшем был развит и усложнён [788], имеющий значительное количество нарушений сплошности массив породы рассматривается как гомогенная, анизотропная пористая среда, для которой конструируется соответствующий тензор проницаемости. Для этого вводится специальный симметричный тензор («crack tensor» – тензор нарушений), который зависит только от геометрии дискретных нарушений (апертуры, размера и ориентации). Направления главных осей симметричного тензора нарушений коаксиальны аналогичным направлениям тензора проницаемости. Первый инвариант тензора нарушений пропорционален средней проницаемости, тогда как его девиаторная часть связана с анизотропией проницаемости. Тензор нарушений конструируется на основании статистического анализа данных о геометрии трещин и их ориентации, полученных из петрофизических, каротажных, сейсмических данных и анализа обнажений, если последний вид данных существует.

Фактически подход работы [782] состоит в создании первоначально трёхмерной DFN модели и последующем наложении на неё ячейки континуального метода (EPM, effective permeability model или effective porosity model – общее название для обеих моделей двойной пористости и проницаемости), а параметры этой ячейки определяются с учётом находящихся в ней нарушений (трещин).

Этот подход в дальнейшем усовершенствовался и усложнялся. Например, в работе [783] среда, в которой имеется система трещин, разбивается на ряд расчётных ячеек (смотри **рис. 6.4.8**), внутри которых находятся части трещин. Вычисляются эффективные пористость и анизотропная проницаемость каждой ячейки, которые взаимодействуют между собой по трём типам взаимодействия: матрица-матрица, матрица-трещина, трещина-трещина.

В работе развита методика определения этих взаимодействий, что и позволяет моделировать фильтрацию в рамках сочетания континуального и детерминистского подхода. Пористость ячеек практически совпадает с матричной пористостью, но проницаемость определяется геометрией проводящих трещин и, соответственно, конфигурацией линий тока.

Преимуществом этой модели является возможность учёта сложной конфигурации трещин, не являющихся плоскими, что, согласно материалу п. 3.8.5, в сильно неоднородных породах БС должно являться скорее правилом, чем исключением, в первую очередь – для микромасштаба.

В результате модельных расчётов показано, что криволинейный характер траектории трещин существенно сказывается на величине проницаемости – при её значениях менее 1 мД. То есть при крайне малой

раскрытости трещин – менее 0,1 мкм – кривизну таких микропроводящих каналов учитывать совершенно необходимо.

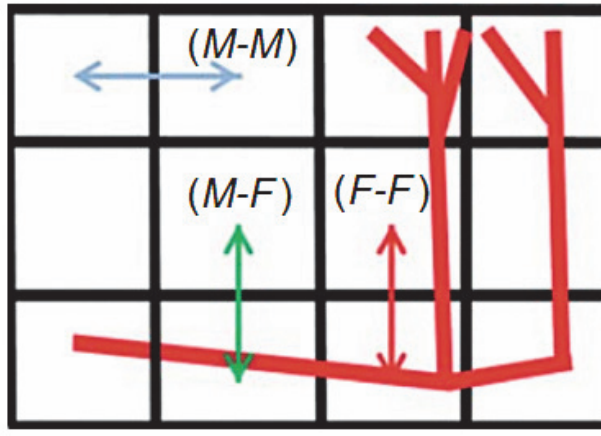


Рис. 6.4.8. Схема разбиения исследуемой трещиноватой среды, с указанием типов взаимодействия между ячейками [783]; матрица-матрица **(M-M),** матрица-трещина **(M-F),** трещина-трещина **(F-F)**

В результате модельных расчётов показано, что криволинейный характер траектории трещин существенно сказывается на величине проницаемости – при её значениях менее 1 мД. То есть при крайне малой раскрытости трещин – менее 0,1 мкм – кривизну таких микропроводящих каналов учитывать совершенно необходимо.

Считается, что такая модель может быть применена для моделирования низкопроницаемых пород, характерных для залежей «сланцевых» нефти и газа [783, 787].

Сходный подход применён и при моделировании данных трассерного метода – смотри ниже **рис. 6.4.14—6.4.16** в **п. 6.4.3.5**.

Отметим, что различные варианты представления трещиноватой среды как совокупности дискретных континуальных ячеек, но с эффективными параметрами, учитывающими наличие в них трещин различного пространственного масштаба, являются предметом огромного числа исследований (смотри краткий обзор в статье [798]).

В том числе значительное число работ посвящено подобному сочетанию метода DFN с континуальным подходом, когда при моделировании фильтрации используется метод конечных элементов, его модификации и обобщения [797].

Для более сложно построенных геологических объектов, в структуре которых сочетаются сильно неоднородные и гораздо более однородные

области, разработаны методы комбинированного представления моделируемого объекта, соответственно сочетающие в себе и объёмы, моделируемые по DFN, и объёмы, описываемые континуальными методами.

В частности, часто в разрезах скважин зоны трещиноватых пород перемежаются с геологическими телами, которые гораздо естественнее отображаются континуальными моделями – например, континуальной моделью EPM [788]. В этом случае различные зоны комбинируют, например, на плоскости, получая плоские эффективные ячейки, или создавая вертикально неоднородную **слоистую комбинированную модель DFN/EPM,** состоящую из отдельных слоёв, моделируемых с использованием различных подходов.

Преимущество такого подхода состоит в том, что он позволяет моделировать приток флюидов в скважину по пластам, которые не содержат трещин, с одновременным учётом связи между скважинами по трещиноватым зонам [788].

В последующих работах развиты методы, в которых локализация трещин не является жёстко определённой, а применяются **геостатистические методы представления дискретных элементов и их сочетаний с непрерывными полями параметров**[788]**.** В простейшем варианте стохастического подхода трещины рассматриваются как плоские, конечных размеров, дискообразные, со стохастически распределёнными диаметрами и ориентацией, различной формы и размеров, причём они могут пересекаться, а также [807] – представляющие собой отрезки прямых и плоскостей. В дальнейшем были разработаны и более сложные методики представления трещин [790].

Вообще согласно работе [801] «обычная практика учёта трещиноватости при построении геологических и гидродинамических моделей – это объектно-ориентированное стохастическое моделирование. Моделирование полей параметров проводится различными геостатистическими методами, а затем полученные результаты используются непосредственно для объектного моделирования трещин. Возможно также использовать метод многоточечной корреляции, который заключается в распределении трещиноватости на основе статистических свойств, взятых с тренировочного образца».

Как указано в работе [788], из применяемых геостатистических методов можно выделить следующие:

а) *индикаторный кригинг*, когда расчётные ячейки, в которых имеются нарушения или непроницаемые барьеры, помечаются специальной меткой, а интерполяция непрерывных параметров производится с учётом локализации отмеченных ячеек;

б) *ко-кригинг*, когда параметры расчётных ячеек конструируются с учётом совместного анализа результатов гидродинамических исследований (по которым определяются проницаемость и объём нарушений) и полей геофизических параметров (по которым определяются положение и ориентация нарушений);

в) *численная инверсия*, когда модель расчётной ячейки оптимизируется на основе DFN-модели, данных геофизических и гидродинамических исследований [660, 680—684].

Работы, как правило, проводятся в два этапа [807]: выделение крупномасштабных трещин и разломов, а затем – статистическое моделирование трещин меньших масштабов. На втором этапе статистически разыгрываются длины, ориентации, проницаемости, локальные плотности трещин меньших масштабов [807].

Для сокращения вычислительных затрат разработаны **вложенные модели EPM/DFN.** В этом случае моделирование DFN применяется лишь в наиболее важных областях, в которых корректное моделирование трещин является крайне необходимым, например, при пересечении трещин со скважинами, и тому подобное; в остальной части объекта используется континуальная модель **EPM** [788]**.**

6.4.3.3. Определение эффективных фильтрационных параметров трещинной среды по методу single porosity

В работах [804, 807] для моделирования использован подход single porosity, отличающийся от моделей двойной пористости и проницаемости. Он разработан для случаев, когда трещины очень протяжённые, блоки очень крупные, и чтобы обеспечить возможность осреднения, что требуется в моделях двойной пористости и проницаемости, необходимо применять слишком большие расчётные ячейки [807].

Кроме того, система трещин может быть и несвязной, что для микро- и мезотрещин очень часто имеет место из-за заполнения трещин и различными минералами или ОВ (смотри **п. 3.7**), что приводит к их разобщению.

При большом размере объекта моделирования модель двойной проницаемости, например, может потребовать слишком большого времени счёта, поскольку число уравнений и параметров удваивается.

Центральным моментом модели single porosity является конструирование эффективных функций относительных фазовых проницаемостей для ячеек, пересекаемых трещинами (смотри **рис. 6.4.9**). На приведённых кривых видно, что проникновение воды сначала происходит по трещинам (начальная часть кривой относительной проницаемости для воды, которая соответствует характерной прямолинейной зависимости для трещин), а потом – по блокам [801, 803].

Эффективное значение абсолютной проницаемости для блока, содержащего в себе трещины, «вычисляется как среднее арифметическое, в предположении малого удельного объёма трещин» [807]. При построении кривых эффективных относительных фазовых проницаемостей для каждого блока, содержащего трещины, вычисляются три параметра, характеризующих итоговые кривые (смотри **рис. 6.4.9**) [805, 807].

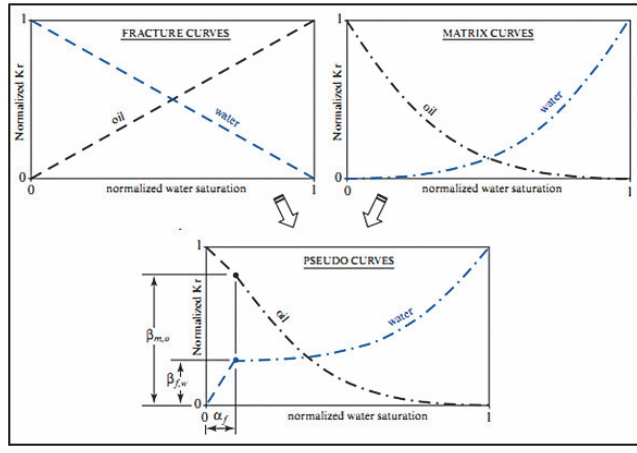


Рис. 6.4.9. Пример конструирования эффективных функций фазовых проницаемостей для среды с двойной пористостью [805]

Следует подчеркнуть, что в оригинальной работе, в которой этот подход введён [804], предполагалось, что трещины плоско-параллельны [801, 807].

Получаемые фазовые проницаемости могут оказаться не только отличающимися от классических кривых, но и анизотропными [807]. Причём, это может иметь место даже в случае, когда абсолютная проницаемость – изотропна [807].

Подходы к построению эффективных фазовых проницаемостей в модели single porosity для сред различной структуры и типов симметрии подробно рассмотрены в работе [807].

Важно подчеркнуть, что все подходы, кратко изложенные выше, предполагают достаточно активный массообмен между матрицей и трещинами. Для БС, исходя из данных, приведённых в Частях III и IV, это может быть и не так – по крайней мере, для микромасштаба или каких-то частей свиты. В этом случае фильтрация будет ближе к фильтрации по сетке фильтрационных каналов, имеющих малую раскрытость, сложную геометрию, шероховатые стенки, тупиковые участки и тому подобное, в которых (или в их части) УВ смесь может фильтроваться по закону, отличающемуся от закона Дарси. А обмен с матрицей будет либо вообще равен нулю, либо будет незначительным. Методика укрупнения масштаба при наличии таких особенностей породы, насколько можно судить по опубликованным данным, практически не рассматривалась, поскольку необходимость и характер такого усложнения – по экспериментальным данным о структуре фильтрационных каналов в БС – пока не определены.

Следует отметить, что модель single porosity является одним из вариантов подхода «эффективных сред», хорошо известного и применяемого

для моделирования механических свойств сложно-построенных пород (смотри ниже **п. 6.5.2**).

6.4.3.4. Примеры применения метода DFN

Количество публикаций по применению рассматриваемого метода весьма велико, и в целом данный метод должен стать предметом отдельной обзорной работы.

Для иллюстрации отметим только, что такой подход ныне широко и успешно применяется во многих разделах наук о Земле при различных исследованиях [600]: изучении геотермальных объектов, взаимодействия природных и искусственных трещин, моделировании микросейсмики и так далее.

Метод DFN достаточно широко используется для моделирования фильтрационных параметров и процессов переноса в трещиноватых отложениях при решении практических задач**:** особенностей динамики трещин ГРП [600, 604, 605,643]; интерпретации данных трассерного метода исследований межскважинного пространства [680—684], моделировании разработки карбонатных месторождений УВ, сложенных трещиноватыми породами [786]; оценки фильтрационных свойств трещинного угля (с использованием данных компьютерной рентгеновской томографии) [787] и во многих иных задачах.

Метод DFN был применён, в частности, для моделирования многостадийного ГРП в пяти горизонтальных скважинах на месторождении Barnett [605]. В каждой скважине проведено по 10 ГРП. Параметры трещин были получены с помощью микроэлектрического скважинного сканера (Formation Microresistivity Imager, FMI) и ультразвукового сканера стенок скважины (Ultrasonic Borehole Imager, UBI). На основании каротажных и керновых данных, с привлечением данных анализа керна и также – поверхностных обнажений аналогичных пород, была построена стохастическая система дискретных природных трещин (DFN).

На **рис. 6.4.10** приведено одно из сечений моделируемого объекта со следами сформированной стохастической системы природных трещин. На **рис. 6.4.11** – карта с результатами моделирования многостадийного ГРП в пяти горизонтальных скважинах месторождения Barnett с учётом наличия в породе стохастической системы природных трещин [605].

Большой цикл работ по применению некоторых из упомянутых выше подходов выполнен на крупном месторождении Ghawar в Саудовской Аравии [802, 804, 805, 806]. Согласно работам [802, 805], на месторождении встречаются несколько типов фильтрационной неоднородности (смотри **рис. 6.4.12**): нарушения, кластеры близко расположенных отдельных трещин, случайно распределённые по объекту отдельные (фоновые) трещины; тонкие прослои высокопроницаемых пород (суперколлекторов), более низкопроницаемая матрица, вмещающая все эти элементы.

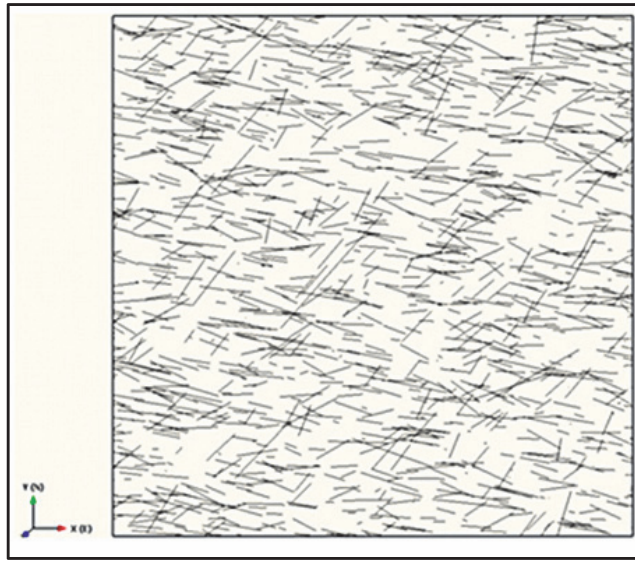


Рис. 6.4.10. Одно из сечений моделируемого объекта месторождения Barnett со следами сформированной стохастической системы природных трещин[605]

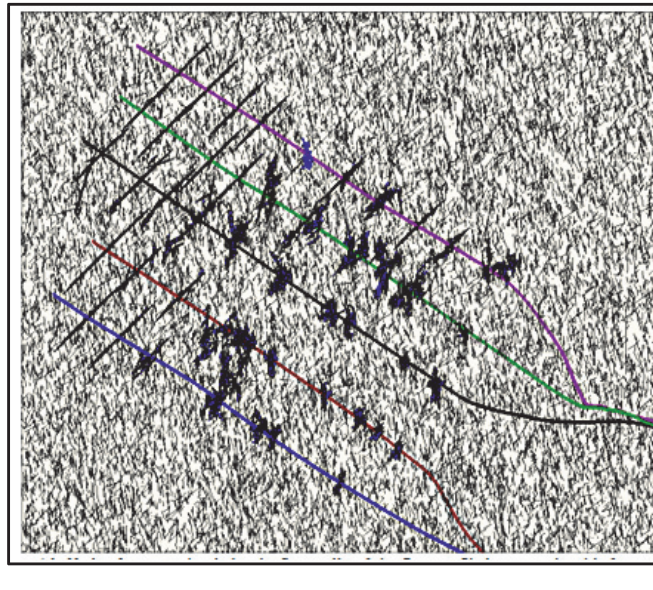


Рис. 6.4.11. Карта с результатами моделирования многостадийного ГРП в 5 горизонтальных скважинах месторождения Barnett с учётом наличия в породе стохастической системы природных трещин [605]

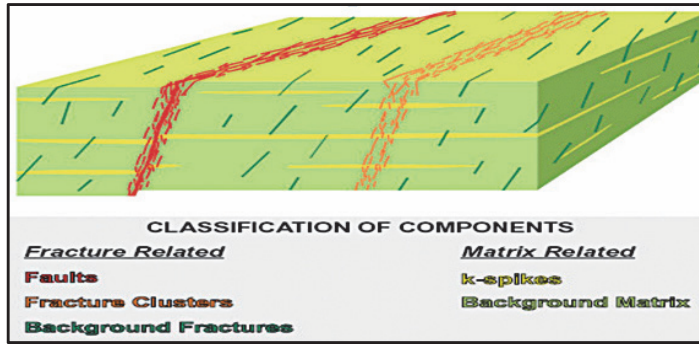


Рис. 6.4.12. Элементы фильтрационной неоднородности на месторождении Ghawar [802]

Фоновые трещины мало влияют на горизонтальную проницаемость, но могут сильно влиять на величину вертикальной проницаемости.

«Суперколлекторы» представляли собой относительно тонкие пропластки (толщиной менее 6 м), которые выделяются повышенными удельными дебитами (более 228 т/сут·м) [806]. Этот повышенный расход вызывается подпиткой этих пропластков потоками флюидов по крупным трещинам и нарушениям, которые пересекают пропластки на некотором расстоянии от добывающей скважины, причём суперколлекторы ограничены непроницаемыми прослоями [806].

Эффективная проницаемость суперколлекторов зависит как от проницаемости вмещающей матрицы, так и от плотности фоновых трещин.

Построение модели объекта осуществлялось на основании обобщения данных потокометрии скважин, историй скважин, данных ГИС. Затем была сформулирована модель трещиноватости, выполнено численное моделировании фильтрации флюидов, найдены оптимальные параметры системы трещин путём адаптации расчётных данных и реальных историй скважин [806].

Таким образом, построение модели объекта осуществляли в несколько этапов.

А. Разработка концепции модели объекта, согласующейся со всеми имеющимися геологическими, геофизическими, гидродинамическими данными.

Б. Построение слоистой модели разреза с учётом суперколлекторов на основе данных каротажа, анализа керна и историй скважин.

В. **Построение первоначальной модели трещин по методике DFN.**

Г. Объединение слоистой модели разреза и модели трещин.

Д. Анализ чувствительности результатов расчёта по построенной объединённой модели, выявление ключевых параметров DFN-модели, влияющих на динамику и результат разработки.

Е. Адаптация расчётных данных к данным потокометрии, историй скважин и нахождение набора оптимальных параметров системы трещин, минимизирующего расхождение между расчётными и реальными данными.

Объект представлялся моделью двойной пористости [802], а также – двойной пористости и двойной проницаемости [805], причём в работе [802] и горизонтальные суперколлектора, и нарушения, и вертикальные трещины были объединены в «систему трещин» (смотри **рис.6.4.13**).

В работе [805] были получены псевдокривые фазовых проницаемостей (смотри **рис. 6.4.9**).

В работе [804] на том же месторождении применён подход “singleporosity”.

Одна из основных трудностей в применении такой технологии состоит в том, что, ввиду статистического характера формирования дискретной системы трещин, необходим расчёт значительного числа возможных реализаций характеристик исследуемого объекта, чтобы получить статистически достоверные результаты [600].

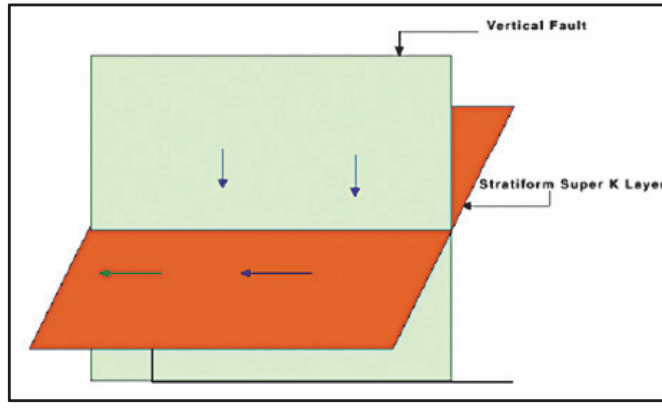


Рис. 6.4.13. Объединение системы горизонтальных суперколлекторов и вертикальных трещин в одну систему трещин для модели двойной пористости [802]

Для моделирования трещиноватых коллекторов с помощью метода DFN специалисты компании Beicip-Franlab на основе методик Французского института нефти (IFP) разработали программу нового поколения FracaFlow для анализа и моделирования систем трещин[643].

Данный программный продукт выполнен на базе платформы OpenFlow, что даёт возможность слаженно работать с другими модулями этой платформы: геологического моделирования (CobraFlow) и гидродинамического моделирования (PumaFlow).

На первом этапе работы проводится описание присутствующих в модели разломов и трещин. Далее на основании данных исследований керна и каротажа получают статистические законы распределения геометрических

атрибутов трещин. Проводится классификация трещин по различным признакам: тип трещин, направление, принадлежность к определённой фации.

Следующий этап – создание дискретной модели сети трещин и проведение соответствующих расчётов.

6.4.3.5. Моделирование трассерного метода в трещиноватых средах

Описанные выше вкратце методики и программы моделирования трещиноватых коллекторов применены и для моделирования трассерного метода в случае разработки пласта заводнением. В частности, создание соответствующей программы осуществлено в цикле работ [680—684], в котором описана технология построения модели трещиновато-пористой среды с разномасштабной трещинной неоднородностью, при наличии в ней дискретной (**детерминированной**) системы трещин методом DFN (смотри **п. 6.4.3**). Как указано выше, эта модель строится с учётом данных сейсмики, ГИС, с привлечением данных обнажений аналогичных пород. Затем в рамках этой модели численно моделируются ГДИ, выполняется анализ интерференции скважин, определяются профили их приёмистости и продуктивности. И, варьируя фильтрационные параметры системы трещин и матрицы, находят набор их значений, обеспечивающий наилучшее совпадение данных эксперимента и расчёта.

Отличие от гомогенных моделей с двойной пористостью заключается в том, что происходит дискретизация пространства с учётом реального расположения трещин и матрицы (смотри **рис. 6.4.14—6.4.16**).

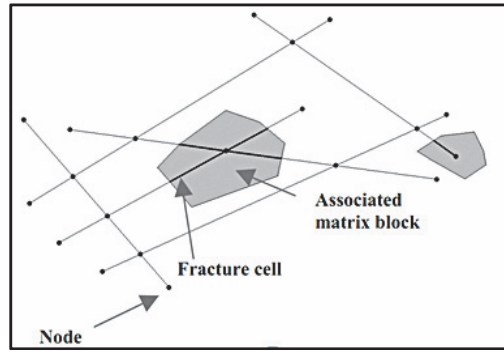


Рис. 6.4.14. Способ пространственной дискретизации объекта (совокупности матрицы и трещин) на горизонтальной плоскости в середине пласта[681]

Затем производится апскейлинг модели, что делает возможным её применение для реальных расчётов. В итоге в работах [680—684] создана трёхмерная гидродинамическая модель однофазной фильтрации для

исследования движения трассеров в такой трещиновато-пористой среде, названная 3D DFN – смотри **п. 6.4.3**.

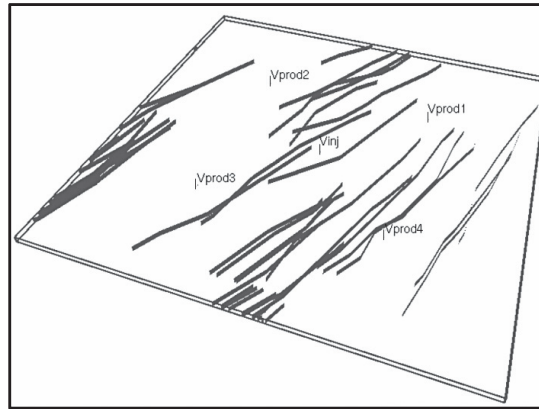


Рис. 6.4.15. Участок пласта, на котором моделировалось движение индикатора [681]

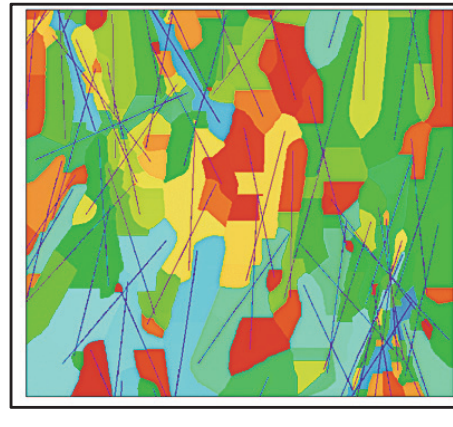


Рис. 6.4.16. Итоговая пространственная дискретизация объекта на горизонтальной плоскости в середине пласта [681]

В результате, например, с помощью ГДИ выявляется анизотропия фильтрационных характеристик пласта, а по результатам трассерных исследований выявляются основные фильтрационные каналы, обеспечивающие эту анизотропию. Предложенная модель тестировалась на известных аналитических решениях. В [681] приводится пример моделирования трассерных исследований участка пласта с системой трещин, разрабатываемого четырьмя добывающими и одной нагнетательной вертикальными скважинами.

Насколько можно судить по опубликованным работам, в России подобные отечественные коммерческие программы отсутствуют, хотя исследования возможностей трассерного метода при заводнении трещинных коллекторов продолжаются (смотри, например, работу [807]).

6.4.4. Выводы по материалам п. 6.4

1. Очевидно, что рассмотренный в данном пункте круг вопросов освещён весьма кратко. Но даже этот ограниченный объём материала позволяет сделать простой вывод: западные специалисты разработкой методов моделирования фильтрации в сильно неоднородных, иерархически построенных, низкопроницаемых средах занимаются уже 40 лет, причём достаточно последовательно и масштабно.

2. Разработано много подходов и методик, позволяющих использовать крупномасштабные пространственные расчётные ячейки, эффективные параметры которых определяются скрытой фильтрационной неоднородностью более мелкого масштаба. Большинство методик сочетает выделение наиболее значимых путей фильтрации, которые моделируются явно; остальная среда моделируется с помощью континуального подхода, с нахождением эффективных параметров – в свою очередь, определяемых по аналогичной модели, но созданной на более мелком масштабе.

Насколько можно судить по опубликованным данным, в России подобные исследования выполняются в весьма ограниченном объёме [769, 801, 803, 807].

3. Для эффективного освоения ресурсов УВ в породах баженовской свиты и иных сходных отложениях на территории России (смотри **пп. 1.2.2, 1.2.3**) **– этот пробел необходимо восполнить.**

6.5. Некоторые подходы к построению иерархической механической модели пород БС

Обычно при моделировании разработки одним из основных вопросов является создание гидродинамической модели объекта, тогда как созданию механической модели уделяется гораздо меньшее внимание. **Такой подход для баженовской свиты не может быть признанным вполне удовлетворительным по следующим причинам.**

1. На сегодняшний день, в качестве наиболее отработанной и экономичной технологии разработки баженовской свиты (по аналогии с месторождениями сланцевой нефти и газа), рассматривается технология, основанная на применении многочисленных ГРП – как в вертикальных, так и в горизонтальных скважинах [39, 41, 68, 155, 225]

(хотя у такого подхода имеются и многочисленные противники [44—48, 50—58]). Проектирование разработки по такой технологии невозможно без адекватной механической модели объекта разработки, но, что особенно важно, без наличия двух взаимоувязанных моделей объекта: механической и гидродинамической.

2. Ввиду низкой проницаемости пород БС (смотри **Часть IV**), для закачки воздуха (и воды) в БС при ТГВ иногда предлагается осуществить между нагнетательной и добывающей скважинами массированные гидроудары для дробления пород в межскважинном пространстве и создания проницаемых межскважинных каналов фильтрации [39, 41, 155, 225]. Моделирование такого варианта ТГВ без наличия взаимоувязанных механической и гидродинамической моделей невозможно.
3. **При нагреве пород за счёт ТГВ происходит существенное изменения структуры пустотного пространства** (смотри **п. 4.2.5**) **и растрескивание породы.** Моделирование такого процесса без адекватной механической модели объекта также невозможно.

6.5.1. Иерархичность механической модели БС

Выше уже отмечалась крайняя пространственная неоднородность пород БС и её иерархический характер:

– в **Части II** – по вещественному составу;
– в **п. 3.8.4** – по механическим свойствам (что обусловлено как различием вещественного состава, так и свойств и состава ОВ скелета породы в разных точках пласта);
– в **п. 3.1—3.6** – по раскрытости и длине трещин различного пространственного масштаба;
– в **п. 3.7** – по заполнению трещин ОВ и различными минералами;
– в **Части IV** – по проницаемости.

Всё это приводит к тому, что модели БС – как механическая, так и гидродинамическая, должны быть иерархическими, учитывающими неоднородности различного пространственного масштаба.

Эти идеи, разумеется, не являются новыми, в декларативном виде они неоднократно высказывались в различных публикациях.

В работе [597]подчёркнуто, что «в последнее время для общего описания эволюции деформируемого твёрдого тела используется методология многоуровневых иерархических систем. В этом представлении твёрдое тело есть набор взаимодействующих и взаимовлияющих иерархических уровней».

В работе [625] отмечено, что горные породы являются средами иерархического, дискретного и блочного строения. Из этого положения даже выводится необходимость описывать процессы растрескивания горных пород с фрактальных позиций, что, например, рассмотрено и в работах [598, 624].

В горных массивах обычно развивается несколько систем трещин, образующих пространственную сеть. **Характерной чертой породных массивов является наличие иерархии систем трещин [598].**

Это позволяет рассматривать массив как совокупность «вложенных» друг в друга структурных блоков различных размеров [598], то есть как иерархически организованную пространственную систему.

Сходные идеи высказаны и в работе И.О. Баюк [628]: «**Модель коллектора должна отражать основные черты его строения в разных масштабах.** Модель коллектора в масштабе образца, как правило, отличается от его модели в масштабе проведения работ ГИС. Тип симметрии физических свойств может быть разным в разных масштабах. В одном и том же масштабе тип симметрии различных физических свойств может быть разным».

Однако практическая реализация этих идей, насколько можно судить по опубликованным данным, осуществляется преимущественно только на микромасштабе – для построения механической модели породы в масштабе образца керна.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

6.5.2. Определение параметров пород БС методами теории эффективных сред

В последнее время для расчёта свойств неоднородных сред, в том числе и горных пород, часто применяется «теория эффективных сред», которая зародилась ещё в середине XX века, развивается по настоящее время и применяется в разных областях науки и техники. Эта теория позволяет перейти от зависящих от координат свойств среды к свойствам, характеризующим среду в целом [627, 628]. Она применима, если масштаб рассмотрения много больше размера неоднородностей, а в случае упругих (акустических) свойств много меньше длины волны [629, 630].

Проблема определения эффективных физических свойств является проблемой учёта взаимодействия многих тел и в общем случае может быть решена лишь приближённо [626—632]. Методика ТЭС включает в себя несколько стадий исследований [630]:

– построение модели коллектора,
– параметризация модели коллектора,
– выбор метода расчёта эффективных физических свойств по параметрам модели и их расчёт (прямая задача),
– исследование чувствительности модели к её параметрам,
– решение обратной задачи по определению параметров модели и корректировка модели в случае необходимости.

Существует много вариантов ТЭС, отличающихся прежде всего **методикой расчёта эффективных физических свойств моделируемой среды** [628, 629, 630, 631, 632].

Наиболее полно методология построения модели породы в масштабе образца керна, на которой затем применяется расчёт эффективных параметров методами теории эффективных сред, изложена в работах И.О. Баюк [626—629]. В соответствии с этим подходом коллекторы представлены как композитные среды, состоящие из неоднородностей, которыми являются минеральные зерна (а также – поры и/или трещины, заполненные флюидом) [628, 629]. В ТЭС горная порода является природным микроскопически неоднородным, но макроскопически однородным композитным материалом. Распределение неоднородностей в объёме предполагается случайным [630].

Размер области пород, для которой решаются физические задачи – распространение упругих волн, прохождение электрического тока, теплообмен, течение флюида как правило, намного больше размера неоднородностей. В этом случае можно говорить о макроскопически однородных (или эффективных) физических свойствах микронеоднородных сред [628, 629].

Соответственно, среда рассматривается, как состоящая из представительных объёмов, определённых выше в **п. 6.4.1**.

Как уже упоминалось, при использовании теории эффективных сред наибольший линейный размер представительного объёма должен быть много больше размера неоднородности и много меньше длины волны в случае упругих свойств [628, 629].

В работах И.О. Баюк [626—630] строятся модели основных коллекторов углеводородов: карбонатного, терригенного и коллекторов типа БС. При наличии в коллекторе включений, сильно (в несколько раз) различающихся по размеру, модель коллектора строится последовательно, по принципу «от меньшего размера включений – к большему». При этом совокупность всех включений делится по размерам на несколько групп. Вначале эффективные свойства рассчитываются для среды, состоящей из самых мелких включений. Затем в полученную макроскопически однородную среду с эффективными свойствами вносятся включения следующей по размеру группы, и так далее.

Модельная среда *терригенного коллектора* [628, 629] в масштабе образца состоит из зёрен минерального вещества и пустот, заполненных флюидом или, например, органическим веществом. Все эти компоненты находятся в некоторой матрице, отражающей характер связности компонент. Зёрна минерального вещества могут непосредственно контактировать друг с другом или быть окружены иным веществом, образующим односвязную область. Обычно пустоты (трещины и поры) моделируются эллипсоидами вращения, а их форма описывается статистической функцией распределения объёма пустот по аспектным отношениям моделирующих эллипсоидов.

Предполагается, что аспектное отношение может меняться в широком диапазоне – от очень тонких трещин до сферических пор. Пустоты ориентированы хаотически, что приводит к изотропии физических свойств терригенного коллектора [629].

Для *терригенного коллектора параметрами такой модели* являются следующие: 1) свойства минерального вещества; 2) свойства флюида или иного вещества, находящегося в пустотах; 3) пористость; 4) параметры функции распределения, описывающей распределение объёма пустот по аспектным отношениям; 5) параметр связности порового пространства.

Модельная среда *карбонатного коллектора* [628, 629] строится в два этапа. Первый аналогичен построению модельной среды терригенного коллектора, но с учётом генезиса карбонатной породы в рассмотрение на этом этапе включаются и трещины. Полученная модель может быть названа Модель-1, и она, как правило, является изотропной и однородной.

Для областей большего размера (десятки сантиметров) в карбонатных коллекторах могут наблюдаться субвертикальные трещины, характерный размер которых намного превышает характерный размер образцов обычного керна и пустот в нём [628].

Поэтому на втором этапе в Модель-1вносят субвертикальные трещины, геометрия которых описывается функцией распределения ёмкости трещин по аспектным отношениям. В результате получается однородная, но уже анизотропная, Модель-2, которая типична для многих карбонатных коллекторов [626—629].

Для моделирования карбонатного коллектора к **параметрам,** необходимым для создания модели терригенного коллектора, добавляются ёмкость трещин и параметры функции распределения, описывающей распределение ёмкости субвертикальных трещин по аспектным отношениям [626, 629].

Однако встречаются карбонатные коллекторы и более сложного строения, обладающие более низкой симметрией физических свойств. Таким коллектором является карбонатный коллектор Юрубчено-Тохомской зоны, обладающий гораздо более сложным внутренним строением, приводящим к орторомбической симметрии упругих свойств [627]. В случае этого коллектора в нём были выделены следующие структурные элементы одного микромасштаба [627]: 1) минеральная матрица, представленная доломитом и содержащая 1—2% квазиизометрических пор; 2) кавернозные зоны, представленные субгоризонтальными флюидопроводящими каналами, шириной в несколько миллиметров; 3) горизонтальные трещины, представленные стиллолитовыми швами и трещиноватыми халцедоновыми прослоями; 4) вертикальные трещины.

Модель коллектора, построенная на основе этих данных [627] и позволяющая применить для определения его упругих свойств ТЭС, показана на **рис. 6.5.1**.

Построение модели коллектора типа пород БС является наиболее трудной задачей – прежде всего ввиду существующей анизотропии свойств образцов [626, 628], а также многообразия структурных форм неоднородности в образце (смотри материалы **Частей II, III, IV** и **V**) . Это усложняет методику построения соответствующей модели такого коллектора. Тем не менее, рассматриваемый подход был успешно применён к моделированию сланца Kimmeridge [626, 629].

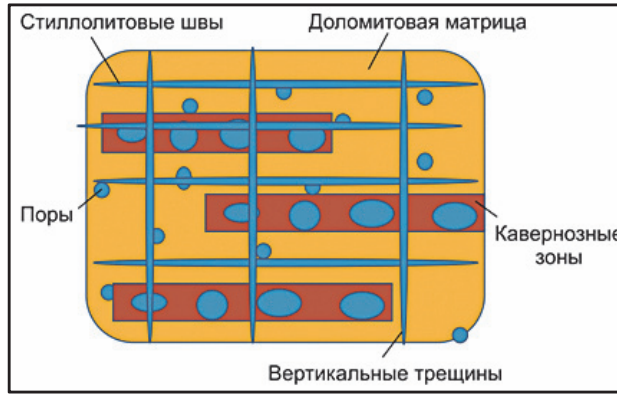


Рис. 6.5.1. Схематическое строение трещинно-порово-кавернозного коллектора ЮТЗ, используемое для математического моделирования его эффективных упругих свойств [627]

Моделирование осуществляли в несколько этапов [626, 628, 629].

Этап 1. Сначала в матрицу, образованную анизотропными глинистыми минералами, вносили включения керогена, который может быть или хаотически распределён в объёме породы, или же образует упорядоченные структуры.

Определение свойств глинистых минералов проводили с учётом наличия в них связанной и внутрикристаллической воды.

Рассчитаны эффективные свойства такой анизотропной среды, состоящей из глинистых компонент и керогена – Модель-1.

Этап 2. Затем в Модель-1вносили тонкие трещины, форма которых описывалась одним аспектным отношением. Рассчитывали эффективные свойства такого материала, в результате чего получили однородную анизотропную Модель-2.

Этап 3. В Модель-2 вносили зёрна алевритовой фракции (кварца, полевого шпата, кальцита и других) и квазиизометрические поры, форма которых также описывалась одним аспектным отношением. В результате расчёта эффективных свойств такого агрегата получили однородную анизотропную Модель-3.

Этап 4. Затем составили Модель-4, представляющую собой «поликристалл», состоящий из отдельных частиц, описываемых Моделью-3, которые рассматривались как «монокристаллы». Эти «монокристаллы» считались ориентированными в Модели-4 согласно ориентации глинистых частиц в породе, задаваемой некоторой функцией распределения, которая может быть определена, например, при анализе шлифов. Упругая симметрия Модели-4 относится к типу VTI.

Этап 5. Если имелись данные о существовании дополнительной системы трещин или нескольких систем трещин, более крупных по размеру по сравнению с неоднородностями Моделей 1—4, то эти системы вносились на заключительной, пятой, стадии построения модели. Если вносилась дополнительная система горизонтальных трещин, то симметрия итоговой модели относилась к типу VTI. Если же вносились субгоризонтальные трещины, то симметрия породы становилась орторомбической.

Построенная модель для расчёта упругих свойств глинистого сланца Kimmeridge [626] показана на **рис. 6.5.2**.

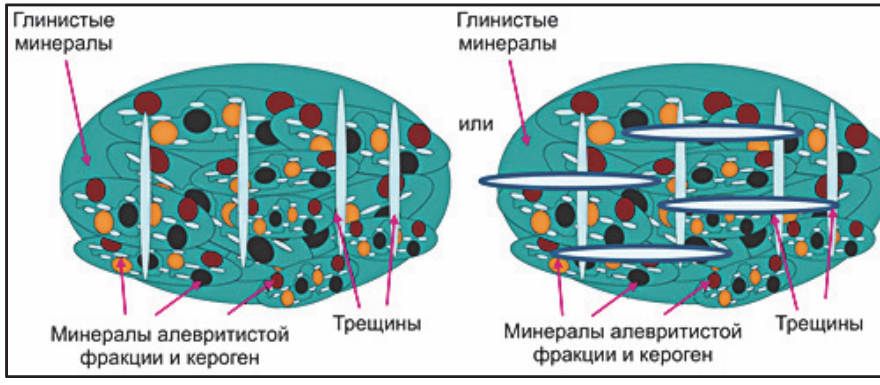


Рис. 6.5.2. Модели глинистого сланца Kimmeridge [626]

Аналогичный подход к моделированию коллекторов типа БС, основанный на применении ТЭС, приведён в работе [592]. Рассматривались породы месторождений **Bakken, Marcellus, Barnett, Haynesville, Woodford**. Для всех пяти месторождений построены модели пород на основе применения теории эффективных сред с учётом полученных по геологическим, керновым и каротажным данным особенностей строения. При этом учитывались следующие факторы: состав пород, распределение размеров пор или трещин, наличие одной или двух систем трещин, их густота и ориентация. Результаты расчёта в целом близки к экспериментальным данным (смотри **рис. 3.8.14** в **п. 3.8.2.3**). Также близки к эксперименту и результаты моделирования и расчёта параметров сланцевых пород **Kimmeridge, Greenhorn, Barnett, Woodford** и других [630].

Отметим, что выше, в **пп. 3.8.1.2, 3.8.2.3, 3.10.3.2** уже рассматривался ряд работ по моделированию механических свойств пород, сходных с БС, в которых применялась теория эффективных сред: в работе [290] – при оценке влияния на механические параметры пород керогеновой пористости (смотри **п. 3.8.2.3**); в работе [581] – при моделировании свойств керогена на разных стадиях зрелости и влияния зрелости керогена на параметры породы в целом (смотри **пп. 3.8.1.2** и **3.10.3.2**); в работе [586] – при оценке влияния температуры и термодеструкции керогена на механические параметры керогенсодержащих пород (смотри **п. 3.10.3.2**).

6.5.2.1. Выводы по материалам п. 6.5.2

Таким образом, для моделирования механических свойств пород БС на микроуровне существует методика, которая разрабатывается много лет, хорошо апробирована на многих типах пород, сходных с БС, и даёт результаты, хорошо совпадающие с экспериментальными.

Ситуация с определением эффективных параметров среды с иерархической неоднородностью значительно усложняется при учёте не только микромасштабных, но и более крупных пространственных неоднородностей. В принципе, применяемая на микромасштабе и весьма кратко изложенная выше общая схема моделирования может сохраниться и на масштабе более крупном.

Сложность состоит в том, что более крупный элемент неоднородности состоит из неоднородных, но более мелких элементов. Например, как описанный выше случай среды, состоящей из «поликристаллов», каждый из которых сам неоднороден, и его параметры моделируются в рамках теории эффективных сред. **Применение такого подхода на более высоких уровнях пространственной неоднородности затрудняется недостатком исходных данных о «внутренней» структуре крупных элементов неоднородности.** На микромасштабе в распоряжении исследователя в принципе имеется обширный массив данных новейших петрофизических и литологических исследований. Они дают информацию о внутренней структуре образца, геометрии и свойствах слагающих его компонент – глинистых и керогеновых включений, зёрен силикатных и карбонатных минералов и так далее, и тому подобное; о размере, числе и ориентации пор и трещин. При переходе к более крупным неоднородностям такой информации о параметрах всех неоднородных «поликристаллов», слагающих более крупный элемент неоднородности [626—630], скорее всего недостаточно. Можно ожидать, что расчёты приобретут статистический характер, если известны хотя бы статистические закономерности изменения структуры и состава микромасштабных «поликристаллов».

Данный подход, по нашему мнению, необходимо всемерно развивать – не только для определения эффективных параметров образцов пород, имеющих микромасштаб, но и в направлении его

методического обобщения на случай среды с иерархической структурой неоднородности, состоящей на каждом пространственном уровне из неоднородных элементов меньшего масштаба.

Видимо, к ограничениям этого подхода для БС можно отнести то, что он не нацелен на моделирование нарушений сплошности породы, то есть её искусственного растрескивания при гидравлическом или тепловом воздействии. **Для БС этот вопрос достаточно важен, ибо разработка объекта предполагается либо с помощью ГРП, либо ТГВ, при котором происходит образование искусственно генерируемых трещин в породе при её нагреве** (смотри **п. 4.2.5**).

Анализ этих явлений требует, видимо, комплексирования данного подхода с несколько иными, нацеленными на моделирование динамических процессов разрушения или растрескивания пород со сложным характером неоднородности. Некоторые из возможностей кратко рассмотрены ниже. При этом автор обзора никоим образом не стремился определить какой-то комплекс как наиболее эффективный, или наиболее адекватный особенностям пород БС. Цель данного пункта – привлечь внимание к поискам объединения разных подходов для создания комбинированной методики построения как статической модели механических свойств пород БС, так и процессов нарушения их сплошности.

6.5.3. Моделирование процесса образования трещин методами дискретной математики

Ситуация с механическим моделированием существенно усложняется при переходе от микроскопического к мезо- и макромасштабам. Хотя изучение деформации таких неоднородных сред в принципе возможно и с использованием традиционного подхода методами механики сплошных сред (например, методом конечных разностей) [640], часто рассмотрение упрощается до использования модели квазиоднородной среды.

Например, пока в большинстве практически используемых моделей и программных разработок в области ГРП предполагается, что в результате реализуется единственная плоская геометрия трещины, соответствующая классическим представлениям (смотри, например, обзоры в работах [602, 603, 606, 607]). Происходит это по нескольким причинам:

1) недостаточность сведений о «внутреннем» строении свиты, размере и форме отдельных элементов неоднородности, их эффективных параметрах и так далее;

2) затруднения, возникающие в рамках классического подхода при изучении механических, гидродинамических и тепловых процессов, сопровождающихся разрушением твёрдого каркаса [640].

Учитывая и крайнюю неоднородность БС по всем параметрам, к тому же – иерархическую, и необходимость иметь инструмент для моделирования её растрескивания при ГРП или иных разрушающих воздействиях (мощные гидроимпульсы, нагрев), применение только классических методов механики сплошной среды вряд ли позволит добиться адекватного численного моделирования разработки БС.

Поэтому для описания деформаций и динамики развития трещин (в том числе и при нагреве любого рода) в такой иерархически неоднородной среде, какой является БС, весьма перспективным представляется применение численных методов механики деформируемого твёрдого тела, основанных на концепции дискретного представления среды.

Эти методы интенсивно развиваются в последние 10—20 лет, но, насколько можно судить по опубликованным данным, для изучения образования трещин в породах БС они пока не применялись.

6.5.3.1. Метод конечных элементов

В этом методе среда представляется в виде набора элементов, покрывающих всю исследуемую область, обычно – многогранников. Для каждого элемента среды решение представляется в виде линейной комбинации некоторых базисных функций, чаще всего, полиномов, аппроксимирующих общее решение [600]. Одним из преимуществ данного метода является то, что он позволяет рассчитать сложные трёхмерные траектории трещин ГРП, а это позволяет освободиться от ограничений, накладываемых часто применявшимися ранее одномерными и двумерными моделями ГРП. Кроме того, метод конечных элементов позволяет учесть неоднородность строения среды и наличие анизотропии [600]. Фильтрация флюидов и геомеханические деформации обычно взаимоувязаны в рамках теории Био (линейной теории эффективных двухфазных сред Мориса Антони Био – Maurice Anthony Biot), а распространение трещин описывается с помощью линейной упругой теории трещинообразования [600].

6.5.3.2. Методы дискретных частиц

Методы дискретных частиц хорошо известны и широко применяются при исследовании различных механических явлений [600, 641]. В рамках этого подхода, моделируемая система представляется в виде ансамбля взаимодействующих элементов («частиц») конечного размера [600, 634, 636, 641] (смотри **рис. 6.5.3**). В зависимости от пространственного масштаба рассматриваемого элемента частицы могут моделировать либо отдельные атомы или молекулы, либо целые блоки вещества, рассматриваемые в этом

случае как сплошные [641]. При этом каждый блок в принципе может моделироваться методами конечных элементов (или конечных объёмов) [641].

Взаимодействие частиц задаётся потенциалом; если частицы представлены несколькими типами, то потенциал в общем случае индивидуален для каждой пары частиц разных типов [636]. Изменение состояния конкретной частицы рассчитывается на основании известного закона взаимодействия между ними, при этом учитывается взаимодействие только с ближайшими соседями [633, 634, 636]. В общем случае в рамках данного подхода взаимодействие частиц определяется четырьмя основными силами: нормальной и тангенциальной (сдвиговой) потенциальными силами, моделирующими упругопластическое поведение материала; а также нормальной и тангенциальной силами вязкого трения, пропорциональными соответствующим компонентам вектора относительной скорости частиц в паре (смотри **рис. 6.5.4**).Это позволяет моделировать сыпучие тела, но метод успешно применяется и для сплошных сред.

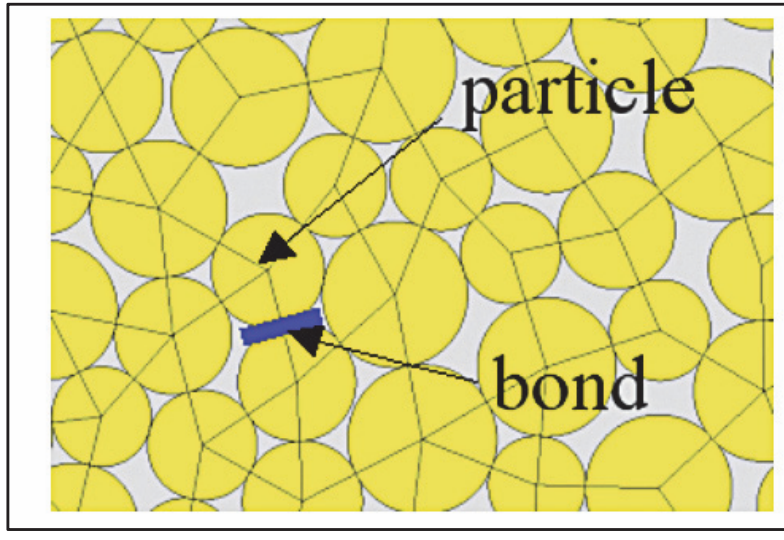


Рис. 6.5.3. Пример представления двумерной среды в методе дискретных частиц [600]; *жёлтые диски* – частицы (particle), *синим* показана линия взаимодействия (bond) соседних частиц

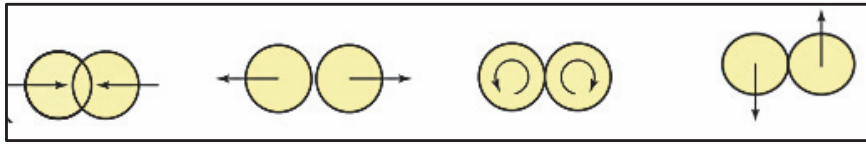


Рис. 6.5.4. Типы межчастичного взаимодействия в методе дискретных частиц[641]

Форма частиц может быть различной [600]: диски или многоугольники, в частности, шестиугольники – в плоском случае; сферы, многогранники, эллипсы – в трёхмерном случае.

Существует много разновидностей метода частиц [636]: молекулярной динамики, дискретных элементов (Distinct Element Method), мезоскопических частиц (Mesoscopic Particle Method). В настоящее время активно развиваются так называемые методы псевдо-частиц: сглаженных частиц (Smoothed Particle Hydrodynamics), обобщённых частиц (Generalized Particle Algorithm), которые представляют собой своеобразный гибрид методов частиц и подхода механики сплошной среды. Первоначально методы псевдо-частиц разрабатывались и применялись для решения задач гидродинамики и астрофизики, однако позднее стали применяться для моделирования отклика твёрдых тел на динамические воздействия.

В диссертации [636] дана подробная библиография по указанным методам дискретной механики.

Метод широко применяется для решения различных геомеханических задач, в том числе, в моделировании механики пород, у которых до нагружения существует система природных трещин [641], что, отметим, весьма важно в расчёте ГРП в породах БС и сходных с ними.

6.5.3.3. Метод клеточных автоматов

В последнее время в механике деформируемого твёрдого тела создан и развивается новый метод дискретного моделирования, основанный на концепции клеточных автоматов (КА), получивший название **метода подвижных клеточных автоматов (МСА, movable cellular automaton method)** [633, 634, 636]. Этот новый численный метод активно разрабатывается в лаборатории компьютерного конструирования материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН [633, 634, 636, 639, 640]. Базовые положения данного метода были сформулированы в 1995 году профессорами С.Г. Псахье и Хори Ясуюки (Hori Yasuyuki) в период их совместной работы в Государственном университете штата Северная Каролина (США) [635].

Впервые понятие клеточных автоматов было введено Джоном фон Нейманом (John von Neumann) в 1948 году при разработке компьютерной модели биологического самовоспроизводства [642]. Согласно идеям фон Неймана, клеточные автоматы рассматриваются как математические идеализации моделируемых физических систем, в которых пространство и время дискретны, а физические величины, характеризующие элементы системы, принимают конечное множество дискретных значений[636—638].

При моделировании пространственно распределённых объектов с помощью классического метода клеточных автоматов вся среда разбивается на ряд дискретных элементов (клеточных автоматов),

образующих регулярную решётку [642]. При этом состояние системы полностью определяется совокупностью значений выбранных переменных в каждой клетке (например – 0, или 1, или более). Выбор переменных определяется условиями задачи [636—638].В методе вводятся следующие условия изменения состояния клеточного автомата [636, 642].

1. Состояние каждой ячейки обновляется за последовательность дискретных постоянных шагов по времени.
2. Переменные в каждой клетке изменяются одновременно, исходя из значений переменных на предыдущем шаге.
3. Правило определения нового состояния ячейки зависит только от значений параметров в соседних ячейках (например, четырёх, шести, восьми [642]); то есть автомат обладает свойством локальности – на каждом временном шаге новое состояние некоторой точки зависит лишь от состояния точек в небольшой её окрестности; кроме того, эта зависимость однородна в пространстве, и в каждой точке применяются одни и те же правила [633, 634, 636, 637].

При моделировании реальных распределённых систем основной характеристикой клеточного автомата является его состояние, которое и определяет характер взаимодействия элемента с окружением [636]. Для этого вводится параметр состояния, ответственный за **его переключение при выполнении заранее задаваемых условий**, зависящих от предыдущего состояния самого автомата, а также от предыдущих состояний автоматов, составляющих его окружение.

Этими параметрами могут быть композиционный и фазовый состав, температура, теплофизические и механические характеристики материала, из которого состоит клеточный автомат и параметры взаимодействия автоматов между собой [635, 636].

В зависимости от задачи в качестве автоматов (элементов среды) могут выступать отдельные зёрна поликристалла, частицы порошковой смеси, фрагменты блоковых сред или структур и так далее [636].

Каждый автомат может находиться в нескольких различных состояниях. Переключение состояния происходит при достижении каким-то параметром (или несколькими параметрами) некоторого порогового значения. При этом некоторые характеристики элемента могут претерпевать скачкообразное изменение.

При численном моделировании переключение осуществляется за один расчётный шаг.

Изменение величины параметров, определяющих состояние клеточного автомата, происходит как вследствие внутренних процессов, так и в результате взаимодействия с окружением (соседними автоматами).

Клеточный автомат может характеризоваться также другими («пассивными») параметрами, которые не отвечают за переключение его

состояния, но определяют степень влияния автомата на соседей, а также восприимчивость автомата к воздействиям со стороны соседей.

Поскольку использование клеточных автоматов позволяет корректно отражать качественные изменения в состоянии моделируемой системы, то это делает возможным исследование сложных неравновесных процессов, связанных с резким изменением характера поведения системы на каких-то временных шагах [636]. Этот подход применяется для моделирования распространения ударных волн в газе; течения вязких жидкостей по каналам сложной формы; распространения тепла; диффузионных процессов [642]; явлений, описываемых уравнением Навье-Стокса; для расчёта напряжённости материалов; моделирования разрывов, деформаций и электрических явлений.

6.5.3.4. Метод подвижных клеточных автоматов

В **методе подвижных клеточных автоматов (ПКА)** моделируемая среда, как и в классическом методе клеточных автоматов, рассматривается как ансамбль клеточных автоматов конечного размера, взаимодействующих по определённым правилам и законам.

В традиционном подходе составляющие моделируемую среду клеточные автоматы формируют сетку пространственно фиксированных автоматов. Принципиальным отличием метода ПКА является введение предположения о возможности пространственного перемещения дискретных элементов среды [634, 636]. Это изменение его пространственного положения может происходить только за счёт взаимодействия с автоматами-соседями (либо при наложении внешнего поля, как в методе частиц). Такое взаимодействие, приводящее к пространственному (механическому) перемещению клеточных автоматов связано с переносом внутренней энергии и/или вещества (например, при учёте диффузионных процессов) [636].

Таким образом, в методе ПКА, по сравнению с традиционным подходом клеточных автоматов, появляется способность элементов менять своих соседей. В рамках метода клеточных автоматов всякое качественное изменение состояния системы реализовывается путём переключения состояния автоматов. Поэтому для реализации новой способности в методе ПКА вводится новый тип состояний – «пространственное отношение пары элементов». В качестве параметра, определяющего условия переключения, может быть выбрана величина изменения расстояния между центрами масс взаимодействующих автоматов – по сравнению с исходным невозмущённым/равновесным расстоянием [636].

Введение в метод клеточных автоматов пространственного параметра переключения заимствовано из метода частиц. Это позволяет рассматривать метод ПКА как результат симбиоза двух дискретных подходов – клеточных автоматов и частиц [633, 634, 636].

Разработанный авторами работ [633—636] подход был применён в диссертации [636] для моделирования различных механических процессов: конвективного переноса и диффузии, линейно-упругого отклика изотропной среды, пластических деформаций в изотропной среде в рамках «деформационной» теории пластичности, отклика и разрушения хрупких гетерогенных материалов и так далее.

В последнем случае показано [636, глава 4], что в данном методе возможен учёт:

– различных значений исходной пористости;
– характера распределения пор по размерам;
– наличия в материале нарушений плоскостного типа различного масштаба – таких, как трещины произвольной длины и геометрии, исходные нарушения по границе раздела компонентов в композиционных материалах, области сильных расслоений или повреждений (например, зоны кливажа в геологических средах) и так далее.

Метод успешно применяется для моделирования отклика и разрушения керамик, спечённых порошковых композитов, бетонов и так далее (смотри библиографию в [636]); изучения механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в порошковых системах [635]; трения и износа в природных и технических системах[635]; для исследования особенностей формирования повреждений и развития нарушений в лигните, описания переноса газа в лигните, а также оценки влияния адсорбции и десорбции газа на разрушение этого угля [639].

6.5.3.5. Гибридный метод клеточных автоматов

Результаты применения метода подвижных клеточных автоматов получены для широкого класса **хрупких материалов и сред**, механический отклик которых определяется физико-механическими характеристиками рассматриваемого тела – в первую очередь, такими как композиционная структура, свойства компонентов и прочность их сцепления, наличие и распределение дефектов и повреждений различного типа и так далее [633—636, 639].

В то же время существует класс так называемых **контрастных гетерогенных материалов и сред**, поля напряжений в которых формируются, помимо классических механических также и нетрадиционными источниками. Качественно структуру таких сред можно представить в виде твердофазного остова (каркаса) с полостями, заполненными жидкостями, газами или их смесью [636, 640]. **Такая структура материала как раз характерна для горных пород, в первую очередь, пород БС и сходных с ними**.

Как указано в работе [636], закономерности и особенности механического поведения и разрушения таких материалов не могут быть

получены в рамках «классических» подходов механики деформируемого твёрдого тела, и даже дискретных методов частиц или клеточных автоматов.

Поэтому в работах [633—636, 640] был предложен новый дискретный подход, позволяющий осуществлять описание механического отклика и разрушения многофазных систем, включая контрастные гетерогенные среды, различные компоненты которых находятся в разных агрегатных состояниях. Новый подход является комбинацией традиционного («сеточного») подхода клеточных автоматов и метода подвижных клеточных автоматов; он получил название **«гибридный» метод клеточных автоматов (ГКА)** [636]. В рамках метода ГКА моделируемая среда рассматривается как суперпозиция двух взаимопроникающих слоёв.

Один из них описывается ансамблем подвижных клеточных автоматов, а второй – «сеткой» классических клеточных автоматов (смотри **рис. 6.5.5**). В рамках предложенного рассмотрения ансамбль подвижных автоматов может описывать компоненты среды, находящиеся в твёрдом и/или жидком агрегатном состоянии, а сетка классических автоматов – компоненты в газообразном и/или жидком состояниях.

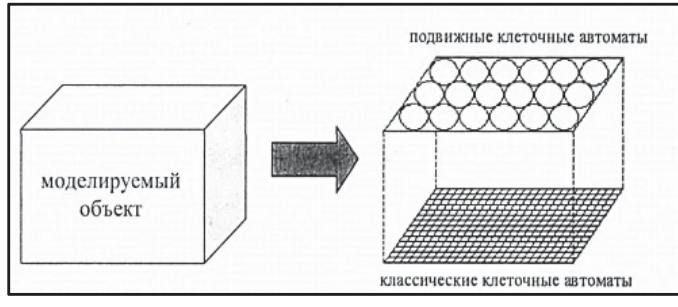


Рис. 6.5.5. Представление моделируемой контрастной среды в виде комбинации взаимопроникающих слоёв: ансамбля подвижных клеточных автоматов и «сетки» классических автоматов[636]

В зависимости от задачи, могут применяться различные модели клеточных автоматов. Описание процессов переноса в среде (теплопереноса, диффузии, просачивания и так далее) может проводиться как на сетке классических клеточных автоматов, так и на ансамбле подвижных элементов. Возможен и вариант, при котором уравнения переноса в различных областях моделируемой среды решаются на различных слоях (если, например, они заняты веществами в разных агрегатных состояниях) [634, 636].

Указанный формализм успешно применён к изучению различных механических явлений [633—636] – например, для оценки влияния сорбции газовой компоненты в пористой среде на реакцию такой среды при приложении внешнего напряжения [636]; для теоретического изучения

деформаций и разрушения иерархически организованных материалов и сред, механическое поведение которых контролируется (или полностью определяется) деформационными характеристиками границ раздела их структурных элементов [633, 636].

Наиболее полно этот подход применён для изучения механических явлений и процессов в блочных геологических средах на различных масштабных уровнях [633, 640].

Кратко основные положения применённого подхода можно представить следующим образом [633, 640].

А. В рамках метода гибридных клеточных автоматов (ГКА) создана **связанная макроскопическая модель насыщенного жидкостью трещиновато-пористого хрупкого материала.** Модель учитывает взаимовлияние ряда процессов: деформирования твердофазного скелета, перераспределения жидкости в поровом пространстве и теплопереноса.

Б. Основу модели составляет декомпозиция решаемой задачи на три подзадачи:

1) описание механического поведения вмещающего твёрдого тела (каркаса);
2) описание переноса жидкости в фильтрационном объёме, представленном системой взаимосвязанных каналов, пор, трещин и так далее;
3) описание теплопереноса.

В. Для описания механического поведения вмещающего тела используется метод подвижных клеточных автоматов (ПКА) [633, 634, 636]. В зависимости от задачи размеры автоматов могут значительно превышать линейные размеры несплошностей объекта, быть сопоставимыми с ними или меньшими. В породе предполагается наличие «микропор» в каркасе и «макропор»; при этом под «макропорой» (полостью) в данной модели понимается пора, размер которой больше размера подвижного клеточного автомата (дискретного элемента твёрдого каркаса – смотри **рис. 6.5.6**). Влияние «микропор» твёрдого каркаса (то есть пор, каналов и других несплошностей, характерный размер которых меньше размера автомата) на механические свойства и отклик подвижного клеточного автомата учитывается неявно.

Также в рамках этого метода моделируется фильтрационный перенос жидкости в связанной сети «микропор», находящейся в твёрдом теле. В то же время, вычисление массопереноса жидкости между «микропорами» и «макропорами» (которые представляют собой области между пространственно разнесёнными и невзаимодействующими автоматами) (смотри **рис. 6.5.6**) осуществляется на более мелкой сетке,

«вмороженной» в лабораторную систему координат. Эта же сетка используется и для расчёта объёмов «макропор».

Расчёт переноса жидкости между «макропорами» и граничащими с ними подвижными клеточными автоматами, содержащими в своём объёме «микропоры», осуществляется на основе традиционного уравнения параболического типа [640].

Г. В работах [633, 640] дана математическая формулировка модели взаимодействия твёрдого каркаса и жидкого флюида в «микропоровом» пространстве, реализованная в рамках метода гибридных клеточных автоматов.

Д. При описании переноса жидкости в связанной сети «микроскопических» несплошностей используются следующие приближения [633]:

1) жидкость может занимать объем пор как полностью, так и частично;
2) жидкость считается сжимаемой;
3) адсорбция жидкости на стенках пор, капиллярные эффекты и эффект адсорбционного понижения прочности проницаемого твёрдого тела не учитываются;
4) распределение «микропор» (то есть связанных между собой несплошностей в объёме подвижных клеточных автоматов) по размерам не учитывается.

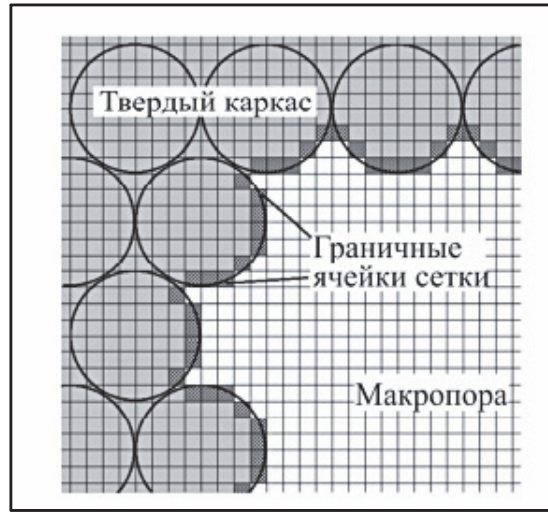


Рис. 6.5.6. Ячейки сетки на границе твёрдого каркаса и макропоры [640]

Е. В рамках последнего приближения трещинно-поровое пространство дискретного элемента описывается двумя параметрами: величиной

открытой «микропористости» и характерным диаметром фильтрационного канала **d.** Величина **d** в общем случае равна не среднему поперечному размеру несплошностей, но размеру наименьших сужений в поровом пространстве, определяющих скорость фильтрации жидкости через проницаемый объем дискретного элемента.

Ж. Плотность сжимаемой жидкости линейно зависит от разности давления при температуре T и атмосферного давления, причём, как в «макропорах» (учитываемых явным образом как области между поверхностями несвязанных дискретных элементов), так и «микропорах» в объёме дискретных элементов.

З. Гравитационные эффекты не учитываются. Уравнение фильтрации в «микропоровом» пространстве твёрдого тела записано как традиционное уравнение параболического типа с коэффициентом проницаемости твёрдого каркаса; в данной модели он вычисляется через квадрат характерного диаметра фильтрационного канала **d**; это уравнение решается на сетке дискретных элементов тем или иным способом.

И. Для моделирования деформирования и разрушения твердофазного каркаса используется вариант метода ПКА, который относится к группе методов однородно деформируемых дискретных элементов (simply deformable discrete element method), основанных на **приближении однородного распределения напряжений и деформаций в объёме отдельного элемента [636]**.

К. Для моделирования отклика трещиновато-пористых хрупких материалов в рамках метода ПКА применяется модель пластичности горных пород В.Н. Николаевского. Особенностью этой модели является постулируемая линейная связь между скоростями объёмной и сдвиговой составляющих пластической деформации; коэффициент пропорциональности называется **коэффициентом дилатансии**.

Л. Решение упругой задачи на ансамбле автоматов сводится к определению приращений центральной и тангенциальной компонент силы упругого отклика подвижного клеточного автомата **i** на воздействие со стороны соседнего автомата **j**. **Соответствующие выражения записываются на основе обобщённого закона Гука в гипоупругой форме, в том числе и в случае изучения термоупругих напряжений.**

М. Разрушение моделируется разрывом (с учётом выбранного критерия разрушения [640]) имеющейся связи в парах взаимодействующих дискретных элементов: потерей либо сцепления, либо химической связи.

Н. При описании процессов теплопереноса полагается, что выравнивание температур флюида и твердофазного скелета в объёме автомата осуществляется за шаг по времени. Кондуктивный теплоперенос через насыщенный флюидом каркас моделируется путём решения линейного уравнения теплопроводности на ансамбле подвижных клеточных

автоматов. Конвективный механизм, связанный с переносом тепла фильтрующейся жидкостью учитывается путём расчёта перераспределения количества тепловой энергии между автоматами, определяемого по количеству жидкости, перетекающей из объёма одного автомата в объём другого.

С использованием развитой связанной модели проведено изучение механического отклика образцов упруго-хрупкого материала, поровое пространство которых насыщено водой, при одноосном сжатии [640]. Показано, что эффективная прочность таких образцов определяется не только прочностными свойствами «сухого» (ненаполненного жидкостью) материала и давлением жидкости в порах, но в значительной степени – соотношением геометрических размеров образцов, скоростью деформирования и характеристиками пористости материала.

6.5.3.6. Выводы по материалу раздела 6.5.3

Весьма краткие сведения о некоторых подходах к решению механических (и вообще физических) задач методами дискретной математики (дискретных элементов, подвижных и гибридных клеточных автоматов) **позволяют предположить, что их применение может оказаться весьма перспективным для построения механической модели такого объекта, как БС, отличающегося сильной иерархической пространственной неоднородностью по всем параметрам. Кроме того, такой подход может позволить более корректно теоретически исследовать процесс ГРП, теплового растрескивания в породах БС при их разработке.** Методы дискретной математики позволяют гибко учесть многие особенности БС: её иерархическую неоднородность, наличие природных трещин, значительный разброс диаметров пор и соединяющих их каналов, раскрытости трещин, наличие закрытых пор и изолированных полостей (участков трещин, изолированных отложениями кальцита, доломита, органического вещества и так далее, и тому подобное).

При этом представляется что наиболее адекватная механическая модель БС может быть построена путём представления БС как композита, состоящего из отдельных элементов пространственной неоднородности различного уровня. Для параметризации элементов такого композита достаточно успешным может оказаться применение методов теории эффективных сред – для определения параметров отельных элементов неоднородности; это уже достигнуто для микронеоднородности; но, вероятно, имеет перспективу и для более высоких уровней.

Для моделирования появления и распространения трещин в таком композите, образованных при различных воздействиях (ГРП, высокотемпературный нагрев и тому подобное), скорее всего, целесообразно использовать методы дискретной математики.

6.5.4. Некоторые подходы к созданию взаимоувязанных механической и фильтрационной моделей

Приведённые в **пп. 3.1—3.7** данные, на наш взгляд, неоспоримо свидетельствуют о том, что **любая система программного обеспечения для моделирования разработки БС должна предоставлять исследователю возможность моделировать различные виды природных трещин.** При этом моделирование трещин представляется важным не только с точки зрения моделирования фильтрации флюидов, но и механических свойств пород БС, и процессов, происходящих при разработке.

При моделировании с механической точки зрения природных трещинных систем следует учитывать не только систему сообщающихся трещин, обеспечивающую основную часть фильтрации флюидов, но и трещин, запечатанных отложениями различных минералов и ОВ, представляющих собой полости сложной конфигурации. Такие трещины не участвуют в фильтрации флюидов, но существенны для возникновения и распространения искусственных трещин при разработке этого объекта.

Наиболее сложную задачу представляет собой моделирование динамического отклика системы таких нарушений на различные внешние воздействия (ГРП, нагрев), сопровождающихся появлением искусственных трещин [600]. Подобная реакция зависит не только от существующего в породе распределения напряжений и порового давления, но также и от ориентации таких трещинных неоднородностей, коэффициента трения их стенок. А фильтрационные свойства существующих в породе трещин (пористость, проницаемость, гидропроводность) определяются не только напряжениями и поровым давлением, но также их геометрией, литологией, морфологией [600]; смотри также **таблицу 4.2.6** в **п. 4.2.3**.

Этот вопрос исследовался и исследуется для макротрещин, возникающих при ГРП (например, работы [600, 602]). Насколько можно судить по опубликованным материалам, для трещин малого масштаба, он не рассматривался. При этом для практических приложений интерес представляет не только влияние природных трещин на возникновение и распространение искусственных трещин, но и возможная *активация системы природных трещин при таком воздействии (достаточно крупных – при ГРП, микротрещин – при нагреве)*. Это может обеспечить рост проницаемости

низкопроницаемых частей БС (и сходных с ней пород), что ведёт к росту коэффициента извлечения углеводородного сырья из таких объектов.

При этом взаимосвязь геомеханических и фильтрационных процессов является определяющей для моделирования реакции системы трещин на внешнее воздействие. В частности, часто используемая при моделировании классических объектов зависимость изменения проницаемости от изменения пористости оказывается явно недостаточной, – поскольку изменение проницаемости трещин может на порядки превосходить изменение проницаемости пористой матрицы.

Существует три подхода к решению этой проблемы: полная увязка фильтрационного и механического модулей; их итерационная увязка; учёт только влияния фильтрационных процессов на механические (one-way approach) [600]. Схемы реализации первых двух показаны на **рис. 6.5.7** и **6.5.8**.

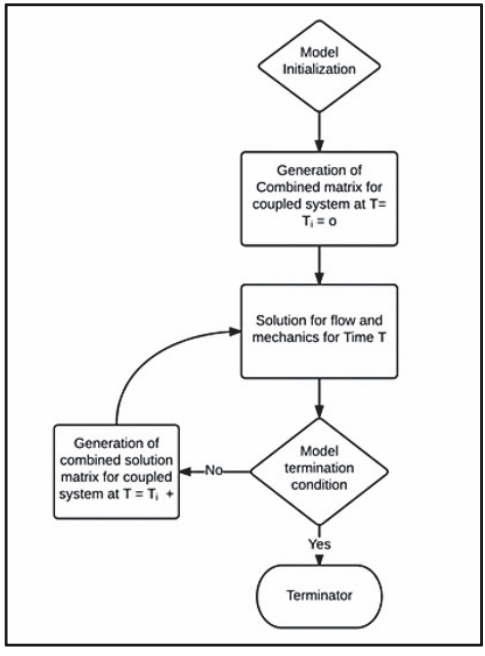


Рис.6.5.7. Схема реализации *полной* увязки механического и фильтрационного модулей [600]

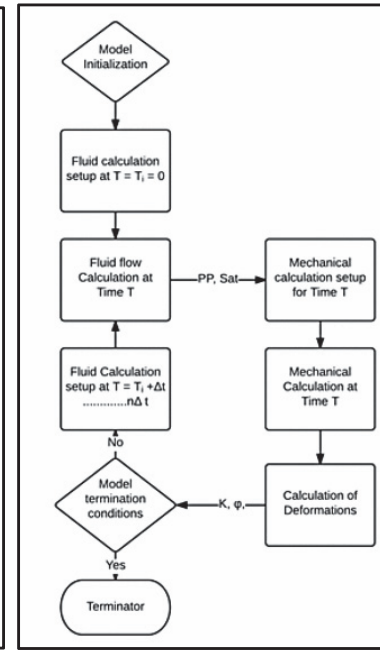


Рис. 6.5.8. Схема реализации *итерационной* увязки механического и фильтрационного модулей [600]

Наиболее распространённый подход к моделированию таких эффектов – это применение итерационно связанных модулей моделирования фильтрации и геомеханических явлений.

При первой схеме многофазная фильтрация и расчёт напряжений-деформаций осуществляются на основе численного решения одной системы уравнений, при одинаковой методике вычислений и единой пространственной и временной дискретизации. Такой подход наиболее внутренне согласован, и алгоритм оказывается наиболее устойчивым по сравнению с двумя остальными вариантами, обеспечивая сходимость второго порядка нелинейных итераций [600]. Однако этот подход требует крайне больших затрат вычислительного времени.

При итерационном способе увязки механического и фильтрационного модулей расчёты по ним производятся раздельно и последовательно [600, 796]. Обычно результаты расчётов увязываются итерационно на каждом шаге по времени, или через заранее определённое число шагов. Часто фильтрационный модуль бывает реализован с помощью конечно-разностных методов, а геомеханический – с помощью метода конечных элементов [600, 796]. Обмен результатами вычислений между модулями осуществляется с помощью специальной подпрограммы, контролирующей также и сходимость результатов итераций. Критерий сходимости обычно основан на величине изменений давлений или напряжений, полученных на двух последовательных итерациях. В результате итераций стараются добиться согласования наиболее интересующих исследователя параметров: изменений объёмов, величин проницаемости (зависящих от давления), характеристик прочности породы (зависящих от насыщения) и так далее.

В обзоре [600] приводятся ссылки на ряд уже разработанных и апробированных программных продуктов, реализующих указанные два подхода.

Третий метод увязки фильтрационного и механического модулей состоит в том, что учитывается влияние рассчитанного в фильтрационном модуле пластового давления на картину напряжений и растяжений в породе. Обратное влияние не рассматривается – то есть в фильтрационном модуле не учитывается влияние напряжений на петрофизические характеристики породы.

Чем выше степень связности этих двух модулей, тем больше затраты машинного времени, выше требования к количеству и качеству исходной информации и уровню подготовки исследователей [600]. Поэтому важно на самом начальном этапе определить, какая точность учёта взаимовлияния деформаций породы и фильтрационных процессов необходима для решения поставленной задачи.

Следует подчеркнуть, что, ввиду слабой сжимаемости трещин в БС (смотри **п. 3.9**) **взаимная увязка геомеханической и фильтрационной модели должна быть не слишком значима. По-видимому, в первом приближении, если отсутствуют значительные механические или**

тепловые воздействия (ГРП или ТГВ) на породы БС, эту увязку можно рассматривать в классическом приближении, пренебрегая изменением пористости и проницаемости при фильтрации флюидов. При ГРП или ТГВ такое упрощение, скорее всего, не оправдано (смотри **п. 4.2.5**).

6.5.5. Моделирование возникновения и распространения искусственных трещин с учётом природной трещиноватости пород БС

Одним из самых сложных вопросов при моделировании искусственных трещин (возникающих при ГРП или нагреве) является учёт взаимодействия этих возникающих искусственных трещин с уже существующими природными трещинами и обусловленное таким взаимодействием изменение траектории и динамики распространения искусственных трещин.

6.5.5.1. Взаимодействие искусственной и природной трещин

Одним из основных элементов моделирования **систем** искусственных и природных трещин является моделирование **индивидуального механизма взаимодействия одной искусственной и одной природной трещин**. **Очевидно, что такое взаимодействие существенно при пересечении искусственной и природной трещин близких пространственных масштабов.**

За последние несколько десятилетий изучению закономерностей взаимодействия искусственных и природных трещин посвящено огромное число теоретических, вычислительных и экспериментальных работ (смотри, например, библиографию работ [602, 604, 605]) – **главным образом, для макротрещин ГРП.**

Моделирование в явном виде трещин ГРП, взаимодействующих с проницаемыми природными трещинами макромасштаба, осложняется необходимостью учёта различных факторов, влияющих на их взаимодействие и определяющих границы различных характерных областей,
возникающих вдоль природной трещины. К таким факторам можно отнести следующие:

– падение давления вдоль природной трещины;
– фильтрацию жидкости в породу через стенки природной трещины;
– зависимость проницаемости природной трещины от давления;
– совокупность всех геометрических и физических характеристик природной трещины;
– механические свойства матрицы породы;
– характер распределения напряжений в породе;
– режим закачки при ГРП [604, 605].

Для БС и сходных с ней пород, очевидно, существенно и количество ОВ в скелете породы, и наличие аномально высокого давления (АВПД).

Когда трещина гидроразрыва (ГТ) пересекает природную трещину (ПТ), то возможны три варианта дальнейшей истории ГТ [602, 604]: она пересекает ПТ; открывает (расширяет) ПТ; распространение ГТ прекращается. Если ГТ пересекает ПТ, то в классической модели однородной среды она остаётся плоской, и при этом существует вероятность, что пересекаемая ею ПТ будет открыта. Если же ГТ не пересекает ПТ, то она может открыть ПТ и даже распространяться вдоль ПТ.

На **рис. 6.5.9** представлены возможные сценарии поведения трещины гидроразрыва при её контакте с природным разломом.

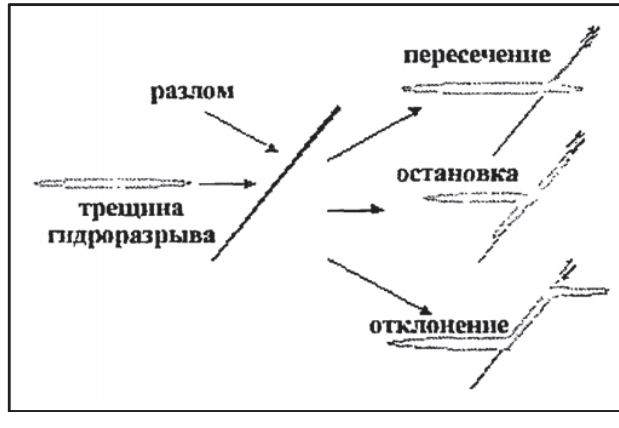


Рис. 6.5.9. Возможные сценарии поведения трещины гидроразрыва после достижения ею природного разлома [602]

В работе [602] для подобной ситуации создан ряд численных моделей:

- модель роста трещины гидроразрыва в непрерывном коллекторе, учитывающая взаимное влияние течения вязкой жидкости в трещине и упругого поведения породы;
- модель взаимодействия неподвижной трещины гидроразрыва, находящейся под давлением жидкости, с природным разломом, учитывающая упругую реакцию породы, механизмы трения, раскрытия и закрытия разлома;
- модель полного контакта трещины гидроразрыва с разломом и затекания жидкости в разлом.

В работе [608] в определённом смысле объединены случаи слоистого пласта, наличие в нём разлома и растущей трещины ГРП, направление которой ортогонально природному разлому. Разработана двумерная модель трещины гидроразрыва, что позволило одновременно моделировать и упругие

деформации породы, и течение жидкости, и скольжение с трением вдоль разлома.

В целом подобные ситуации встречаются и рассматриваются весьма часто, как в теории ГРП, так и в других областях геологии – в том числе в исследовании распространения макро- и мегатрещин в Земной коре (подробную библиографию смотри в [601, 602]).

При низкопроницаемой матрице породы (что характерно для БС и сходных с ней отложений) существенными становятся утечки закачиваемой при ГРП жидкости из искусственной трещины в систему активных или активируемых природных трещин, что может вызывать изменение режима закачки при ГРП и повлиять на его результат [604]. При этом проницаемость природных трещин различного масштаба может существенно возрастать по сравнению с начальным значением. Утечки за счёт раскрытия природных трещин и роста их проницаемости могут в 2—3 раза превосходить потери закачиваемой жидкости в отсутствие такого увеличения проницаемости породы [604].

В настоящее время сообщается о создании пакета «Нетрадиционная Модель Распространения Трещин» (UFM, Unconventional Fracture Model) [604]. Он позволяет моделировать распространение системы трещин ГРП в породе, в которой уже существуют природные трещины, в том числе и замкнутые; и в явном виде моделировать закачку жидкости в систему трещин со множественными распространяющимися ответвлениями.

Пакет UFM позволяет определить, пересечёт ли трещина ГРП встреченную природную трещину сравнимого масштаба или распространение трещины ГРП будет остановлено.

В UFM также обеспечивается моделирование распространения трещин ГРП, деформаций породы, фильтрации флюида по сложной системе трещин, образуемых при ГРП в породе с природными трещинами. Уравнения переноса решаются для каждого компонента закачиваемой жидкости, в том числе, пропанта.

Основные используемые в UFM допущения сводятся к следующему:

– порода содержит дискретный набор вертикальных природных трещин, которые первоначально закрыты – но в принципе могут стать проводящими из-за своих начальных апертур, шероховатости стенок и тому подобного;
– закрытые природные трещины (или те, в которые нет проникновения закачиваемого флюида) не влияют на направление распространения трещины ГРП, если она не пересекается с природной трещиной;
– при пересечения трещины ГРП с природной трещиной влияние на динамику трещины ГРП может оказываться даже в закрытых частях природной трещины за счёт сдвиговых деформаций, если они могут существовать;

– природные трещины имеют определённую пористость и в принципе проницаемы;
– пластовые флюиды (нефть, газ, вода) – ньютоновские и сжимаемые;
– закачиваемая жидкость ГРП может быть как сжимаемой, так и не сжимаемой, с ньютоновской реологией – или реологией, имеющей степенной характер;
– матрица породы проницаема и упруга;
– при пересечении трещины ГРП с природной, последняя может: а) оставаться закрытой, но в то же время способной принимать в свой объём закачиваемый флюид, или б) может открываться под воздействием давления закачки при ГРП;
– фильтрация в природной трещине одномерна;
– начальное давление флюида в природной трещине равно пластовому;
– закачанная в открытую природную трещину жидкость ГРП может двигаться вдоль неё до её конца; далее в соответствии с принятыми критериями разрушения породы может происходить появление и рост новой трещины возле конца начальной природной трещины (появление трещин в других точках начальной природной трещины не учитывается).

На **рис. 6.5.10** показаны различные участки природной трещины, возникающие при её пересечении с трещиной ГРП и моделируемые в UFM.

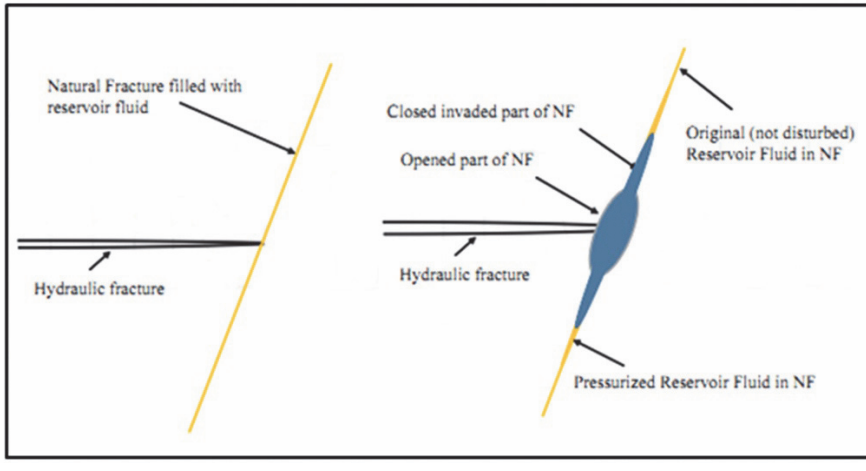


Рис. 6.5.10. Различные участки природной трещины, возникающие при её пересечении с трещиной ГРП и моделируемые в UFM[604]

В работе [769] также отмечается, что крупномасштабные природные трещины могут изменить направление распространения трещины ГРП и привести к формированию сложной трещиноватой структуры. Раскрытие же большого количества микромасштабных трещин может существенно

увеличить утечки, привести к перераспределению напряжений в окрестности трещины и в конечном итоге повлиять на характер её распространения.

Насколько можно судить по опубликованным данным, применительно к породам БС детальных исследований, подобных тем, что кратко рассмотрены в п.6.5.5, не проводилось.

6.6. Укрупнение масштаба при моделировании химических реакций термолиза и окисления ОВ

Наиболее сложным и наименее разработанным представляется вопрос о совместном моделировании фильтрации пластовых флюидов и реакций термолиза, окисления ОВ. В работах, в которых вообще моделировался метод ТГВ в БС [46, 48, 54, 58, 123, 151, 153, 281, 300, 489, 657], использовалась классическая схема, созданная несколько десятилетий назад для моделирования внутрипластового горения – смотри обзор [69]. При создании такой схемы явно или неявно сделан ряд допущений, которые или несправедливы, или частично не выполняются в БС:

– порода достаточно фильтрационно однородна, закачиваемый воздух движется более-менее одним фронтом, окисляя и вытесняя нефть;
– пористость породы в основном межгранулярная, а трещинная пористость отсутствует;
– УВ система в порах породы одинакова, представляя собой жидкую нефть, и примерно одинакового состава во всём рассматриваемом пласте.

Для БС это – не так, по крайней мере частично. Согласно материалам, приведённым в **Части III**, в баженовской свите следует ожидать наличия трещин различного пространственного масштаба, во всяком случае – в некоторых областях и частях пласта. А по данным **п. 5.6.4.5** наличие фильтрационной неоднородности приводит к конусообразной форме фронта окисления (горения) – в случае одной крупной трещины, изрезанный вид – в случае системы трещин. Иными словами, в пределах одной крупной расчётной ячейки распределение закачиваемого воздуха и локализация химических реакций будет иметь сложную пространственную топологию вместо предполагаемого в классическом случае простого тонкого фронта.

Кроме того, даже если отвлечься от фильтрационной неоднородности, топливо для окисления (горения) в БС будет неоднородно (согласно соображениям, приведённым в **п. 6.1.2**). Оно включает в себя:

а) часть нефти, которая не претерпела изменений при термолизе перед фронтом окисления,
б) часть продуктов термолиза нефти, которые не ушли к добывающей скважине из места генерации,

в) часть продуктов термолиза твёрдого ОВ (керогена), которые не ушли к добывающей скважине из места генерации,

г) та часть углеродистого остатка от предшествующих преобразований нефти и керогена, которая имеет контакт с воздухом,

д) неизменённый кероген.

Каждому из этих реагентов в принципе соответствует своя система реакций термолиза и окисления, что, строго говоря, должно учитываться при моделировании.

Вопросы эти практически не разработаны. В зарубежной литературе вопрос применения ТГВ (HPAI) для разработки месторождений «сланцевой нефти» или горючих сланцев не рассматривается. В отечественных исследованиях пока принята классическая схема без должного обоснования.

Тем не менее, проблема совмещения моделирования фильтрации и химических реакций в пласте существует и для ВПГ.

При моделировании реакции горения с использованием стандартных симуляторов уравнения сохранения массы и энергии решаются на крупномасштабной расчётной сетке, а кинетика химических реакций горения и термолиза рассчитывается по формуле Аррениуса, с использованием усреднённых по каждой крупномасштабной ячейке входных параметров реакций, в первую очередь – температур и концентраций реагирующих веществ [815, 817].

Этот подход, применённый в известных симуляторах STARS [67] и ECLIPSE [63], схематически показан на **рис. 6.6.1** [817].

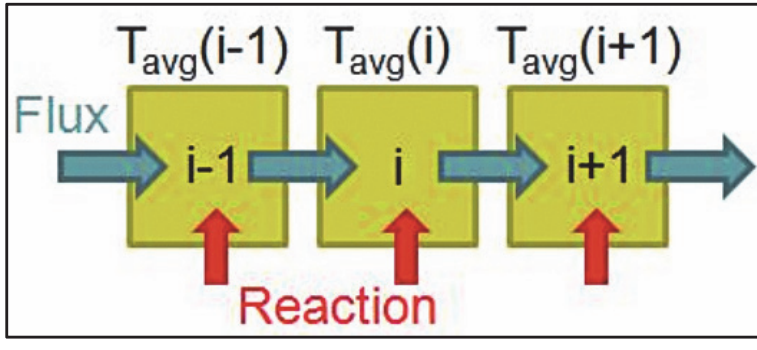


Рис. 6.6.1. Классическая схема моделирования химических реакций при ТГВ или ВПГ [817]; расчёт результата реакций для каждой пространственной ячейки на каждом временном шаге на основе усреднённых по ячейке параметров породы и реагентов

Одна из трудностей при таком моделировании горения ОВ заключается в том, что результаты сильно зависят от размера расчётных ячеек [817, 820]. Причина в том, что при расчёте методом конечных разностей или конечных элементов все данные усредняются по объёму ячейки [817, 820]. Если размер

расчётных ячеек превосходит линейные размеры фронта горения (или окисления), то в пределах ячейки имеет место резкий перепад температуры, усреднение которой по объёму приводит к использованию заниженной температуры при моделировании реакций. Поэтому расчётная скорость перемещения фронта окисления или горения оказывается ниже реальной [817, 820]. Кроме того, поскольку увеличивается время прогрева отдельного блока, растёт вероятность образования твёрдого углеродистого остатка (смотри **п. 5.6.3.7**). Иными словами, укрупнение блока смещает характер реакций в сторону полимеризации и конденсации реагентов (смотри **п. 5.6.3.7**), что приводит к снижению расчётного выхода жидких продуктов термолиза ОВ по сравнению с его реальным значением [817].

Согласно некоторым оценкам [820], для того, чтобы получить более-менее корректные результаты при моделировании ВПГ, расчётные ячейки должны иметь размер по латерали порядка 0,5 м (!).

Кроме того, значительную сложность при моделировании реакций горения ОВ представляет и различие временных масштабов моделируемых процессов: химических реакций (минуты или в крайнем случае часы) и фильтрации флюидов через малопроницаемую породу при разработке (годы и десятилетия) [815—817].

Поскольку и пространственные, и временной масштабы зоны интенсивных химических реакций много меньше, чем аналогичные величины для процессов фильтрации, крайне сложно моделировать оба процесса на одной сетке. Именно это вызывает необходимость разработки специальных методов рассмотрения химических реакций в более крупном масштабе, то есть необходимость укрупнения масштаба (апскейлинга) по химическим реакциям [815—817].

Чтобы обойти эти сложности, предложено несколько упрощённых подходов к моделированию ВПГ (и ТГВ), основанных просто на уравнениях материального баланса, а также на предположении о величине скорости перемещения фронта, в том числе – и о её постоянстве (смотри краткий обзор таких подходов в работе [817], стр. 16—18). Детали химических реакций при этом практически не учитываются. Однако получаемые результаты, разумеется, являются весьма неточными и могут использоваться лишь для качественных оценок процесса.

В работе [820] предложено напрямую устанавливать зависимость кинетических параметров от размера блока и использовать её в дальнейшем для выбора оптимального размера ячеек расчётной сетки.

Иной подход, математически намного более строгий, – это применение адаптивных сеток (AMR, structured-grid adaptive mesh refinement, [818] – смотри краткий обзор работ до 2009 года в статье [818]). Однако применение этого метода требует уменьшения размера ячеек в области фронта горения (окисления), что, согласно работе [817] приводит к необходимости уменьшения и временного шага, так что время счёта значительно возрастает.

Полуэмпирический подход, требующий меньшего времени счёта, чем AMR, развит в работах [731, 815—817] для случая ВПГ. Он основан на использовании:

1) системы уравнений химических реакций, полученных в экспериментах на кернах или равных им по размеру химических экспериментальных ячейках (kinetic cell experiment),
2) данных экспериментов на небольших химических реакторах – «трубах горения» (combustion tube experiment), обычно длиной порядка 1—2,5 м [731, 815—817] и диаметром 7—15 см [819, 821]. Трубы горения наполняют смесью песка (или сланца), глины, воды и нефти [819, 821].

Авторы данного подхода исходят из того, что при ВПГ часть нефти сгорает в зоне, имеющей небольшие пространственные масштабы (в экспериментах на трубах горения – в несколько сантиметров), а остальная часть проталкивается к добывающей скважине [731, 815—817]. Основные результаты химических реакций заключаются в следующем: некоторое количество нефти сгорает; потребляется какое-то количество кислорода; в результате термолиза образуются лёгкие УВ, тепло, газы горения; непрореагировавшая часть нефти проталкивается по пласту далее. Идея подхода состоит в том, чтобы не усреднять, не «размазывать» все эти величины по ячейке и не рассчитывать результат реакций, используя кинетику по Аррениусу, а на основании имеющихся экспериментальных данных **конструировать некоторую новую кинетику, не по Аррениусу**, – но которая обеспечит в крупной расчётной ячейке более корректные оценки количеств образовавшихся и прореагировавших веществ. Иными словами, фронт горения, его движение и производимый им результат рассматриваются как явления более мелкого пространственного масштаба, чем размер расчётной ячейки (sub-grid cell phenomena [731,815—817]).

Методика основана на следующей последовательности действий [731, 815—817].

1. Проводятся эксперименты на малоразмерной ячейке, с размерами, равными размерам керна, и на трубе горения. Наполнение этих экспериментальных объёмов – смесь песка, глины, нефти и воды. На первой определяются модели реакций, стехиометрические и кинетические коэффициенты.
2. Составляется расчётная модель фильтрации и горения, с расчётными ячейками малого масштаба, и осуществляется адаптация модели к экспериментальным результатам на трубе горения. На этом этапе используются модели реакций и Аррениевские кинетические коэффициенты, определённые в экспериментах на малоразмерной ячейке (kinetic cell experiment).
3. С помощью адаптированной модели выполняются расчёты для протяжённого участка пласта, с длиной порядка 5—10 м.

4. На основании проведённых в различных работах исследований, в том числе и в [731, 815—817], при более-менее однородном заполнении трубы горения скорость перемещения фронта практически постоянна; потребляется примерно одинаковое количество кислорода в единицу времени, то есть практически одинаковое количество горючего на единицу объёма пласта. Эти величины уточняются по результатам экспериментов для рассматриваемого случая, и результаты (в первую очередь, объёмы потреблённого топлива на единицу объёма пласта) сводятся в таблицу.
5. Данные таблицы рассчитываются для различных вариантов начальных насыщенностей и давлений, граничных условий, величины расхода воздуха и петрофизических условий объекта. Под последними понимается тип поровой среды, содержание различных минералов и глины. При этом по данным расчёта табулируется не только общее количество прореагировавшего ОВ, но и доля различных фракций ОВ, израсходованная в реакции окисления или горения.
6. На каждом временном шаге отмечаются ячейки, в которых существует фронт горения. В каждой такой ячейке, на основании исследований, выполненных на этапах 1—5, определяется ещё не израсходованное количество горючего и на его основе конструируется эквивалентная система реакций, соответствующая расходу воздуха и не израсходованному количеству горючего. Если в ячейке израсходовано всё доступное с начала горючее, то она исключается из рассмотрения. Если горение начинается в новой ячейке, то она включается в совокупность рассматриваемых «реагирующих» ячеек.
7. Таким образом, **на каждом временном шаге основной величиной является количество горючего для реакции горения**. По нему оцениваются эффективные характеристики реакций, определяющие члены источников в системе дифференциальных уравнений сохранения массы и энергии и контролирующие теплоотдачу.
8. Величины фазовых проницаемостей также определяются, исходя из величины насыщенности той нефтью, которая не израсходована при горении.

В одном из тестовых примеров в работе [817] система реакций после kinetic cell experiment система реакций имела вид:

$$\mathbf{Oil} + \mathbf{O_2} \rightarrow \mathbf{C_{oke1}} \qquad \text{(пиролиз)}$$

$$\mathbf{C_{oke1}} + \mathbf{O_2} \rightarrow \mathbf{C_{oke2}} + \mathbf{CO} + \mathbf{CO_2} + \mathbf{H_2O} \qquad \text{(LTO)}$$

$$\mathbf{C_{oke2}} + \mathbf{O_2} \rightarrow \mathbf{CO} + \mathbf{CO_2} + \mathbf{H_2O}\,, \qquad \text{(HTO)}$$

где $\mathbf{C_{oke1}}$ и $\mathbf{C_{oke2}}$ – промежуточные продукты реакции, **LTO** (light tight oil) – лёгкая нефть низкопроницаемых пород, **HTO** (heavy tight oil) –

высоковязкая нефть низкопроницаемых пород. После процедуры укрупнения масштаба эта система трансформировалась в следующую систему:

1. $\mathbf{1{,}0\ Oil_1 \rightarrow (1{,}0 - x)\ Oil_{2(inert)} + x\ C_{oke}}$ (в начале моделирования)

2. $\mathbf{C_{oke} + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O}$, (во время моделирования),

где $\mathbf{Oil_2}$ – количество нефти, которая не вступает ни в какие реакции (инертна); величина **x,** как указано выше, определена на основании экспериментально-расчётных данных до начала моделирования.

Подчеркнём, что данный подход базируется на факте, что фронт горения представляет собой крайне узкую зону, толщиной буквально в первые десятки сантиметров, и кроме того, после начала горения в более-менее однородной среде скорость перемещения фронта горения примерно постоянна в пространстве и времени.

В БС, и, особенно, при ТГВ всё это может быть далеко не так. Даже в классических породах зона окисления при ТГВ может иметь гораздо бо̀льшие размеры, чем зона горения при ВПГ. **Поэтому в работе [817] специально подчёркнуто, что при ТГВ (HPAI) обсуждаемый метод напрямую не применим.**

Кроме того, как уже указывалось выше, при разработке этого подхода предполагалось, что порода представляет собой среду с одной пористостью. Согласно материалам, приведённым в **Части III**, породы БС могут иметь различные типы трещиноватости, различного масштаба. А согласно данным **п. 5.6.4.5**, при сильной фильтрационной неоднородности зона реакций окисления увеличивается, приобретает конусообразный характер, причём максимальная температура в зоне реакций снижается. Эти явления могут привести вообще к исчезновению устойчивого фронта реакций.

Следует отметить и то, что эксперименты выполняются на насыпных, более-менее однородных средах. В этом случае величина удельной поверхности породы много выше, чем в самой породе, и условия для реакции окисления намного более благоприятные. Проницаемость такой среды составляет единицы Дарси, так что продукты реакции практически свободно удаляются от места генерации. Как следует из материалов, приведённых в **п. 5.6.13**, это существенно влияет на характер, кинетику и результаты реакций термолиза ОВ. Поэтому применение получаемых таким образом данных для моделирования сплошной среды мало обосновано.

Таким образом приходится констатировать, что вопрос об укрупнении пространственного масштаба моделирования химических реакций при ТГВ, в столь неоднородной среде, как породы БС, пока не решён и мало исследован, в том числе, и в зарубежной литературе. В отечественной литературе вопрос этот практически не освещён.

На сегодняшний день, видимо, единственным способом комплексного моделирования фильтрационных процессов и реакций окисления и термолиза ОВ является применение адаптивных сеток и мощных суперкомпьютеров. Однако как это сочетать с моделированием трещин различного масштаба, которые, согласно данным Части III, должны существовать хотя бы в некоторых частях пласта, пока не ясно. Устранения этой трудности можно ожидать только в результате дальнейших исследований способов моделирования методов ВПГ и ТГВ.

6.7. Выводы по материалам Части VI.

1. Из материалов **Части III** следует, что в вопросе о наличии трещиноватости и её роли при разработке, как и практически во всех иных связанных с баженовской свитой вопросах, однозначного мнения у специалистов не сложилось. Но и данных, которые позволили бы без колебаний отбросить наличие трещиноватости – также нет.

Поэтому создателям инструментов для компьютерного моделирования разработки БС необходимо предусматривать в программных продуктах широкий спектр опций, предоставляющих исследователю возможность использовать различные гипотезы о строении и параметрах БС, а именно учитывать:

А) возможное наличие трещин и мега-, и мезо- , и микро-масштаба; существование частей (зон) БС с трещинами любого из этих типов или их разных комбинаций, а в пределах разных зон – наличие различной густоты трещин;

Б) наличие не трещинных частей (зон) БС различного пространственного масштаба (в том числе и окружённых или рассечённых крупными трещинами), характеризующихся разными величинами поровой, порово-кавернозной пустотности, а также проницаемости;

В) наличие или отсутствие гидродинамического обмена между различными зонами или частями пласта;

Г) стохастический характер пространственной изменчивости геометрических размеров и расположения зон с разной трещиноватостью; густоты и проницаемости трещин; их длины, величин пористости и проницаемости не трещинных частей (зон) пласта различного пространственного масштаба.

2. Можно сказать, что при наличии таких опций **создаваемые программные продукты для моделирования разработки БС будут представлять собой реализацию «стохастической, иерархической модели**

объекта, сочетающей в себе описание части объекта, как сплошной среды, и с более детерминированным учётом иерархической трещиноватости».

Такая модель в наибольшей степени учитывает всё многообразие представлений о моделях коллекторов БС, развитых многими отечественными специалистами за долгие годы изучения БС, а также о механизмах возникновения различных типов пустотности в породах БС.

Разумеется, в зависимости от конкретных условий исследуемого месторождения, эта модель должна быть соответствующим образом упрощена. Одним из её частных случаев может служить модель, сформулированная С.Г. Вольпиным и И.Д. Умрихиным ещё в 1984 году (смотри [281, 678] и **рис. 3.5.1**). В общих чертах предложенная ими модель представляет собой высокопроницаемые трещинно-кавернозные или трещинно-кавернозно-пористые слои или разветвлённые пропластки, окружённые прерывистыми слабо- или непроницаемыми глинами; между всеми компонентами этой системы существует гидродинамическая связь.

3. Для моделирования механических свойств пород БС на микроуровне в иерархической модели пород БС существует основанная на применении теории эффективных сред методика, которая разрабатывается достаточно много лет, хорошо апробирована на многих типах пород, сходных с БС, и даёт достаточно хорошо совпадающие с экспериментальными данными результаты.

Представляется, что наиболее адекватная механическая модель БС может быть построена путём представления БС как композита, состоящего из отдельных элементов пространственной неоднородности различного уровня. Для параметризации элементов такого композита достаточно успешным может быть применение методов теории эффективных сред – для определения параметров отдельных элементов неоднородности, в первую очередь – микроуровня.

Данный подход необходимо всемерно развивать в направлении его обобщения на случай среды с иерархической структурой неоднородности, состоящей на каждом пространственном уровне из неоднородных элементов меньшего масштаба.

К ограничениям этого подхода для БС можно отнести то, что он не нацелен на моделирование нарушений сплошности породы, то есть её искусственного растрескивания при гидравлическом или тепловом воздействии. **Для БС этот вопрос достаточно важен, ибо разработка объекта предполагается либо с помощью ГРП, либо ТГВ, при котором происходит образование искусственно генерируемых трещин в породе при её нагреве.**

4. Моделирование появления и распространения трещин в таком композите при различных воздействиях, сопровождающихся искусственным растрескиванием породы (ГРП, высокотемпературный нагрев и тому подобное), скорее всего целесообразно осуществлять численными методами дискретной механики деформируемого твёрдого тела, основанных на концепции дискретного представления среды (методы дискретных элементов, подвижных клеточных автоматов и другие).

При этом численное моделирование методами дискретной механики может служить непосредственным методом моделирования разработки в макромасштабе, но, скорее, **быть эффективным инструментом изучения физики растрескивания пород БС при нагреве или механических воздействиях с учётом сильной иерархической пространственной неоднородности пород БС. Результатом такого численного моделирования может быть формулировка некоторых эмпирических зависимостей величин проницаемости и пористости, их пространственного распределения и внутренней структуры от температуры и иных факторов воздействия.**

Эти полученные в результате цикла многовариантных вычислений зависимости после калибровки в нескольких опорных экспериментах уже могут быть использованы при моделировании разработки БС.

5. Вопрос взаимодействия искусственных трещин, возникающих в БС при ГРП, нагреве, мощных гидроударах, с существующими природными трещинами разного пространственного масштаба конкретно для БС практически не рассматривался; исследования в этом направлении совершенно необходимы в дальнейшем. При этом наиболее перспективным представляется подход с изучением этого взаимодействия путём численного моделирования стохастической системы природных трещин, существующих в породе до воздействия.

6. Разумеется, конкретная геометрия трещин в отдельных элементах такой модели никогда не может быть описана при моделировании. Скорее всего, фильтрация флюидов будет описываться в кратко рассмотренных выше моделях двойной пористости или двойной проницаемости, одной пористости или DFN, кратко рассмотренных в **п. 6.4** и применяемых при моделировании фильтрации в породах, слагающих месторождения «сланцевого газа» (смотри **п. 6.4.3.4** и **6.4.3.5**). При этом в модель могут быть включены различные адсорбционные и десорбционные эффекты [570], а расчёт обмена между поровой матрицей и трещинами, в зависимости от параметров двух сред, может рассматриваться и как полностью нестационарный, и как псевдостационарный; могут быть использованы и аналитические и полуаналитические упрощения [570, 807].

Конечно, при неадекватности такой модели придётся пользоваться более сложными подходами, не основанными на регулярной структуре трещиноватости – например, аналогично работам [782, 783].

7. Иерархическая фильтрационная и механическая модель трещинно-порового или трещинно-порово-кавернозного коллектора должна быть объединена с упомянутой в конце Части II иерархической моделью литологической неоднородности. В принципе на этой основе желательно получить единую стохастическую иерархическую модель пространственной изменчивости литологических, фильтрационных и механических характеристик пород БС на исследуемом месторождении.

При этом во многих случаях возможна корреляция составных элементов этих двух моделей. Например, слои доломитизированных радиоляритов заведомо характеризуются развитой трещиноватостью и заметной кавернозностью, но низкой пористостью матрицы пород.

Окружающие же кремнисто-глинисто-керогеновые породы в каких-то зонах БС могут трещин вообще не содержать – либо характеризоваться наличием литологических трещин сложной топологии и малого пространственного масштаба, и тому подобное.

Чисто карбонатные породы низов БС могут представлять собой трещинно-кавернозную среду, то есть классический случай модели двойной пористости; и даже, возможно, обмен между низкопористыми блоками и трещинами может в них вообще не учитываться в первом приближении.

8. Реализация изложенного подхода при моделировании пород БС требует проведения большого объёма специальных гидродинамических исследований – с целью получения исходных данных для моделирования разработки.

Следует отметить, что установление гидродинамических характеристик предполагаемых крупномасштабных нарушений на основании данных комплексирования различных видов гидродинамических, промысловых и геофизических исследований в должном объёме и с применением современных методик ГДИ на БС практически не проводится.

Необходимость таких комплексных работ только декларируется. В то же время методики таких исследований известны и хорошо апробированы.

В **п. 6.3.1** сформулирована схема комплесных гидродинамических исследований, применимая не только для определения фильтрационной значимости одного отдельного макронарушения, но и вообще для построения модели объекта, имеющего трещины различного пространственного масштаба; в том числе и при наличии в объекте дискретной системы трещин.

Проведение таких исследований на баженовской свите позволило бы гораздо более объективно оценить гидродинамическую роль крупных

дизъюнктивных нарушений, в том числе и малоамплитудных, выделяемых по сейсмическим и иным данным. И таким образом доказательно обосновать фильтрационную макроструктуру залежей баженовской свиты.

9. Для выделения трещиноватых интервалов по данным ГИС на баженовской свите весьма перспективной была бы возможность реализовать метод двух растворов, в том числе, с расширением ствола скважины (смотри **п. 6.3.2.1**). Ввиду сильной гидрофобности пород БС такие исследования можно было бы проводить при наличии органических электропроводящих жидкостей, обладающих гидрофобностью и невысокой вязкостью. Проведённый в **п. 6.3.2.1** краткий анализ показал, что предпосылки для синтеза таких жидкостей в настоящее время имеются. Проведение соответствующих лабораторных работ в этом направлении представляется весьма желательным.

10. Хорошо известно, что данные индикаторного (трассерного) метода исследования разрабатываемых залежей нефти и газа позволяют более детально оценить фильтрационную неоднородность разрабатываемого объекта, а также выявить наличие наиболее высокопроницаемых путей фильтрации пластового флюида. Поэтому можно предположить, что и при изучении баженовской свиты этот метод будет достаточно полезен.

Проведённый в **п. 6.3.3** краткий анализ показал, что для реализации таких возможностей с учётом специфических особенностей баженовской свиты необходимы:

а) лабораторные исследования по выбору соответствующих индикаторов, требования к которым сформулированы выше в данной части (наиболее перспективными на сегодняшний день представляются высокомолекулярные спирты и свободные стабильные радикалы);
б) создание отечественных компьютерных программ моделирования движения индикатора в трещиновато-пористой среде с разномасштабной трещиноватостью, на уровне уже созданных в зарубежных работах.

11. Из приведённого качественного рассмотрения некоторых особенностей извлечения получаемой при ТГВ дополнительной нефти (**п. 6.1.2**) следует, что все факторы, рассмотренные в предыдущих частях обзора – механические, фильтрационные, химические – должны моделироваться совместно и одновременно, ибо только их совокупное рассмотрение может обеспечить адекватное моделирование ТГВ и корректную оценку коэффициента извлечения дополнительной нефти.

12. Для оценки количества получаемой дополнительной нефти при ТГВ крайне существенными являются:

– процесс растрескивания пород БС при тепловом воздействии;
– активизация при нагреве фильтрационных каналов в БС, заблокированных смолистыми и асфальтеновыми пробками в сужениях фильтрационных каналов;
– адсорбция смолисто-асфальтеновых компонент поверхностью фильтрационных каналов, особенно, вновь возникающих за счёт растрескивании породы при нагреве.

Изучение этих процессов путём специальных экспериментальных исследований и численного моделирования представляется крайне необходимым.

Соответственно, результат ТГВ и количество получаемой нефти существенно определяются рядом факторов, определяющих растрескивание пород БС, и которым до настоящего времени не уделялось существенного внимания:
– прочность минеральных компонентов, окружающих линзы и включения ОВ;
– размеры линз и включений ОВ, определяющие количество возникающего газа и запас энергии для нарушения прочности окружающего минерального скелета;
– расстояния между линзами и от линз до существующих и образуемых при ТГВ фильтрационных каналов.

Необходима разработка методик, позволяющая характеризовать эти величины, и способов их учёта при оценке количества дополнительно добываемой нефти.

13. В породах типа баженовской свиты, имеющих высокую степень пространственной неоднородности, в разных её частях целесообразно выделить специальные опытные полигоны, на которых необходимо провести широкий комплекс современных методов исследования – на одной площади, по единой методике, одной и той же аппаратурой. И выяснить закономерности пространственного изменения тех параметров, без которых численное моделирование и прогноз процесса разработки невозможны.

Создание программы работ на таких полигонах должны стать предметом серьёзной междисциплинарной разработки.

14. Методология создания иерархических моделей БС (включающая моделирование механических и фильтрационных процессов, протекание реакций окисления и термолиза) и связанные с этим вопросы укрупнения пространственного масштаба для сокращения затрат времени на совместное моделирование проработаны достаточно слабо – и особенно в отечественной научной литературе. Этот пробел необходимо восполнить в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, на основании приведённых материалов, но не повторяя сделанных в различных разделах данного обзора положений и рекомендаций, можно сформулировать ряд основных выводов.

За 60 лет изучения баженовской свиты колоссальные интеллектуальные усилия огромного коллектива отечественных исследователей были направлены в основном на решение поисковых и разведочных задач, связанных с этим объектом. Намного меньше внимания уделено созданию научного (физического, химического и физико-химического) фундамента методов разработки БС.

В то же время отложения баженовской свиты (и доманиковых отложений в Поволжье) представляют собой крупный стратегический резерв нефтедобычи в России. Согласно имеющимся на сегодня оценкам, *ресурсы углеводородов* в этих отложениях оцениваются, как минимум, в 9 млрд т, а наиболее оптимистичные оценки – в несколько раз больше.

К сожалению, можно констатировать, что на сегодняшний день **научные основы методов разработки БС** развиты совершенно недостаточно. Причём это касается не только сложного и нового метода ТГВ, но и традиционного способа разработки БС на естественном режиме или с массовым применением многосекционного ГРП. Такая ситуация серьёзно препятствует созданию современных методов моделирования разработки БС, обоснованного предсказания её результатов – что в XXI веке совершенно недопустимо.

На сегодняшний день для нефтяных месторождений БС не до конца обосновано даже моделирование разработки и подсчёт извлекаемых запасов на естественном режиме или с применением ГРП. Для обоснованного же моделирования процесса разработки с применением ТГВ пока отсутствуют многие – крайне необходимые! – сведения о происходящих физико-химических и химических процессах и их параметрах, что и изложено в тексте обзора.

Следует отметить, что при ознакомлении с исследованиями по изучению *происходящих при разработке БС физических и иных процессов* складывается впечатление о некоторой хаотичности таких работ, отсутствии нацеленности на практический конечный результат. Безусловно, степень изученности объекта, обоснованности методов моделирования его разработки с течением времени повышаются, но скорее «диффузным» образом, то есть – недопустимо медленно.

Выше в ряде пунктов обзора сформулирован ряд конкретных направлений экспериментальных и теоретических исследований, проведение которых представляется необходимым для создания научного фундамента разработки БС и обоснования методики её численного моделирования (смотри **пп. 1.3, 2.8, 3.8.1.3, 3.8.2.4, 3.8.3.3, 3.8.5.4, 3.10.4, 3.11, 4.2.5.5, 4.4.2.8, 4.7, 5.3.5**, выводы к **пп. 5.6.3.15, 5.6.4.5, 5.9**, выводы к **пп. 6.3.2.2, 6.4.4, 6.5.2.1, 6.5.3.6, 6.7**).

В качестве основных нерешённых проблем можно указать следующие:

1. Не сформулированы **количественные закономерности** пространственной изменчивости состава минерального скелета, состава жидкой и твёрдой фаз органического вещества – что является основой для параметризации моделируемого объекта разработки, создания его механической, фильтрационной, тепловой, физико-химической и химической модели при любом способе разработки.

2. Не выяснены закономерности взаимодействия находящейся в пустотном пространстве породы жидкой фазы органического вещества с поверхностью минерального скелета.

Не оценена степень влияния этого фактора на появление нелинейного характера фильтрации жидкой фазы ОВ, не определены условия возникновения существенной нелинейности, не создана основа методики её прогнозирования и учёта при моделировании.

Не исследованы закономерности изменения характера взаимодействия жидкой фазы ОВ и скелета породы при нагреве, необходимость и способы учёта этого фактора.

3. Не формализована методика построения механической иерархической модели пород БС.

Не выяснены закономерности формирования траектории трещин **в сильно неоднородных отложениях БС**, особенно на микроуровне, в том числе при прогнозировании характера и параметров оперения трещин ГРП.

Не формализована методика учёта взаимодействия трещин ГРП и существующих природных трещин при прогнозе результатов ГРП.

4. Не выяснены **количественные закономерности** возникновения трещин при тепловом воздействии на породы БС – как за счёт термоупругих напряжений, так и за счёт термолиза ОВ.

Отсутствуют способы количественного прогнозирования изменений пористости и проницаемости пород БС при нагреве, и соответственно – методология их учёта при моделировании способов разработки БС с тепловым воздействием.

5. Не сформулирована корректная фильтрационная модель динамической пустотности пород БС на разных уровнях пространственной иерархии, учитывающая как сложную траекторию микротрещин, так и значительную изменчивость и широкий интервал вариаций диаметров устьев пор, самих пор и каверн, раскрытости трещин.

6. Реакции термолиза как твёрдой, так и жидкой фазы ОВ при ТГВ на количественном уровне исследованы для БС в минимальной степени; исследования в подавляющем большинстве выполнены только на качественном уровне.

Не оценена количественно степень влияния на результат термолиза ОВ в БС ряда важных факторов, оказывающихся существенными при тепловой переработке пород, сходных с БС, а именно:

– высокого пластового давления;
– величины и характера изменения со временем градиента температуры;
– минерального состава скелета породы;
– пространственной изменчивости состава жидкой и твёрдой фаз ОВ;
– характера распределения ОВ в скелете породы: в виде сплошной среды, отдельных изолированных скоплений, линз, прослойков и т.п.;
– топологии взаимного расположения включений твёрдого ОВ и динамической пустотности, существующей до воздействия на пласт БС.

7. Не выяснено **в полной мере** влияние фильтрационной неоднородности пород БС на процесс окисления твёрдой фазы ОВ (керогена) закачиваемым воздухом при ТГВ, в особенности – на количественном уровне.

Отсутствуют способы учёта этого влияния при моделировании разработки БС тепловыми методами и корректной оценки количества генерируемого тепла при окислении твёрдой фазы ОВ с учётом фильтрационной неоднородности.

8. Не выяснена роль, необходимость и методология учёта эффекта хроматографического разделения жидкой фазы ОВ сложного компонентного состава при её фильтрации по динамической пустотности пород БС.

9. Не полностью определён характер пространственной изменчивости тепловых параметров пород БС.

Не оценены степень, значимость и методология учёта такой изменчивости на результат моделирования ТГВ.

10. Не разработана методология укрупнения пространственного масштаба (upscaling) при численном моделировании разработки БС, в первую очередь – при наличии химических реакций термолиза и окисления.

При этом целью всех исследований, перечисленных в пунктах 1—10, должно являться обоснование максимально возможного упрощения физической и математической моделей происходящих при разработке явлений – в полном соответствии с известными словами Карла Поппера: «Science may be described as the art of systematic over simplification – the art of discerning what we may with advantage omit» («Науку можно определить как искусство систематического упрощения – искусство распознавать то, что мы с успехом можем опустить») [859].

***

Отсылая читателя к деталям различных предложений, содержащихся в тексте обзора, можно констатировать, что работы, предлагаемые для решения перечисленных проблем, весьма сложны, требуют для своего выполнения самых современных методик лабораторных и скважинных исследований, современных методов математики (в том числе – вычислительной) и фундаментального научного подхода.

Поэтому для создания научных основ разработки БС и её моделирования необходимо объединение и координация усилий специалистов различных подразделений Российской Академии Наук, Высшей школы – и отраслевых научно-исследовательских институтов, находящихся ныне в составе крупных нефтегазовых компаний.

Первые обладают научным подходом, наличием современного лабораторного оборудования и умением работать на нём – что необходимо для достижения указанной цели; но мало знакомы с задачами производственных организаций, условиями и возможностями их работы, требованиями к достоверности и оперативности используемой ими на практике информации.

Вторые, обладая профессиональными знаниями практической стороны дела, не всегда обладают в должной степени свойственным фундаментальной науке системным подходом, умением и опытом выполнения на мировом уровне крайне сложных лабораторных экспериментов с использованием современного оборудования, необходимыми знаниями современных математических методов исследования.

Необходимы новые формы объединения усилий и координации работы всех, кто может участвовать в создании научной базы освоения столь сложного и важного для страны объекта, как баженовская свита. Иными словами, должна быть создана определённая структура управления такими комплексными и коллективными научными исследованиями.

Вероятно, одним из возможных вариантов такой структуры может явиться организация государственно-частного венчурного фонда, целью которого должно стать создание научного фундамента разработки

баженовской свиты с доведением полученных результатов до уровня производственных методик.

Такие исследования можно назвать «фундаментальными исследованиями в прикладной области», и они будут представлять собой отсутствующее ныне промежуточное звено между чисто фундаментальной и прикладной отраслями науки.

Учредителями такого фонда могли бы стать как государство – в лице РАН, так и крупные отечественные частные нефтегазовые компании.

При управляющей компании этого фонда должен быть создан независимый научно-экспертный совет из представителей разных профессий, разных организаций, в том числе и производственных, состав которого должен утверждаться учредителями фонда. Этот совет и должен осуществлять научную координацию усилий привлечённых к конкретным исследованиям специалистов из разных организаций, утверждать планы и задания различных работ, осуществлять мониторинг их осуществления и приёмку результатов – на благо всех учредителей такого фонда.

Серьёзным препятствием на этом направлении является разобщённость информации об огромном по площади объекте, которая сосредоточена в руках нескольких крупных землепользователей, и которая по соображениям коммерческой тайны практически недоступна «сторонним» исследователям. Совершенно необходимо преодолеть эту информационную разобщённость и создать единые банки данных и знаний по баженовской свите, которым могли бы пользоваться все привлечённые фондом к её исследованию специалисты независимо от их места работы. Разумеется, при этом необходимо предусмотреть меры по соблюдению соответствующего уровня коммерческой тайны землепользователей.

Альтернативой такому подходу может стать организация и проведения нескольких десятков промышленных экспериментов на выделенных полигонах, набор статистики результатов, установление статистических связей между геолого-технологическими параметрами пород и основными показателями разработки. Такой подход был применён в 50-х – 60-х годах прошлого века на начальных этапах масштабного применения разработки заводнением. Но он весьма затратен, длителен и, ввиду сложности строения и свойств пород баженовской свиты, может не дать ожидаемых результатов. Скорее всего, оптимальным должно являться сочетание глубоких научных исследований с реализацией опытных работ **на небольшом числе** полигонных участков.

Как следует из материала обзора, моделирование разработки БС неизбежно должно опираться на огромную совокупность сведений о происходящих в объекте при его освоении сложных процессах и данных многочисленных экспериментальных и теоретических работ.

При этом должно и будет осуществляться множество различных упрощений, формулирование модельных представлений разной степени адекватности реальному строению и параметрам БС, характеру вызываемых в ней процессов при разработке. В силу этого любые предсказания величины извлекаемых запасов, динамики разработки, её экономических показателей с неизбежностью могут быть только вероятностными. Невозможно в столь сложном и неоднородном объекте, при наличии столь сложных физико-химических процессов предсказать, например, величину извлекаемых запасов с точностью, которая сейчас требуется ГКЗ (в частности, коэффициент извлечения нефти утверждается с точностью третьего знака после запятой). Все предсказываемые величины могут быть описаны только как вероятностные, с указанием вида и параметров распределения вероятности. Далее, на основании этих статистических оценок, инвестор сам сможет определить степень риска убыточности от реализации проекта и его приемлемость.

Такой подход отнюдь не нов; многие специалисты пытались его утвердить в ГКЗ ещё 40—30 лет тому назад. Но для традиционных коллекторов это, возможно, было не вполне оправдано. Для такого же неоднородного объекта, как баженовская свита, и такого сложного по физико-химическим основам метода, как ТГВ – видимо, только такой подход и может быть реален.

Разумеется, введение в практику оценки извлекаемых запасов подхода, столь отличного от применяющегося много десятилетий, требует серьёзной научной подготовки – например, пробных параллельных оценок извлекаемых запасов при различных предположениях о физико-химических процессах, происходящих при добыче нефти из баженовской свиты и иных, столь же сложных объектов.

Этот подход требует проведения большого объёма многовариантных вычислений, что может быть реализовано только применением мощных суперкомпьютеров. При этом быстродействие используемых вычислительные систем необходимо оценивать не по стандартному показателю FLOPS, а по величине эффективной скорости решения задачи, которая учитывает затраты времени и на вычисления, и на обмен информацией в процессе вычислений.

Рассмотрение различных вопросов, которые необходимо исследовать для создания методики численного моделирования ТГВ в баженовской свите, приводит к выводу, что на сегодняшний день применение данного метода на классических разрезах баженовской свиты с научной точки зрения недостаточно подготовлено. Сложность объекта как бы «умножается» на сложность метода, и практическая реализация такой конструкции требует опоры на серьёзную научную проработку, которая пока далека от завершения.

Поэтому нам представляется, что предлагаемые в обзоре научные исследования необходимо проводить, но с целью постепенной подготовки применения метода на классических разрезах баженовской свиты. На данный же момент же, видимо, целесообразней сосредоточить усилия по применению ТГВ на гораздо более простом объекте, но также весьма важном – **отложениях, слагающих аномальные разрезы баженовской свиты и вообще на низкопроницаемых песчано-глинистых ачимовских отложениях Западной Сибири**.

Они гораздо проще классических разрезов баженовской свиты: отсутствует твёрдое ОВ в составе скелета; практически очень слаба степень трещиноватости; гораздо меньше изменчивость литологического состава; нефти – гораздо ближе к традиционным нефтям, чем в классических разрезах БС. Кроме того, гораздо проще топология распределения жидкой нефти; нет вопросов, связанных с термолизом изолированных объёмов твёрдого ОВ; гораздо менее значим процесс адсорбции тяжёлых фракций нефти, поскольку в этих отложениях нефть мигрировала из других частей разреза, и большая часть тяжёлых фракций уже адсорбирована в процессе такой миграции за пределами рассматриваемых отложений. Поэтому содержание тяжёлых фракций в этих нефтях не столь велико, как в нефтях классических разрезов БС. Эти породы относятся к низкопроницаемым, но степень фильтрационной неоднородности намного меньше, чем в классических разрезах БС, поэтому процесс окисления нефти проще и легче моделируется. Метод ТГВ уже был опробован на разных песчано-глинистых отложениях (смотри обзор [68]).

В то же время ресурсы этих отложений весьма значительны, что показано и в первой части обзора.

Применение ТГВ на этих объектах позволит и повысить их нефтеотдачу, и сократить время разработки, но также будет усовершенствована и отработана методика применения и численного моделирования ТГВ на классических разрезах БС.

Следующий этап – переход на классические баженовские разрезы – может быть реализован, когда будут получены данные комплексных научных исследований проблем, не решённых на сегодняшний день.

Завершить же книгу автору хотелось бы крылатым латинским выражением: Feci quod potui faciant meliora potentes – «Я сделал все, что мог; кто может, пусть сделает лучше».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *BP Energy* Outlook 2035. January 2014
2. *Chefurka P*. World Energy and Population. 2007
3. *Золотухин А.Б.* Разговоры о возможности добычи ресурсов в высоких широтах Арктики слишком преждевременны // World Policy and Resources Research – аналитические материалы. 2011
4. *Шевелев Ю.А*. Возобновляемые источники энергии // Уголь Кузбасса. № 5, 2010
5. *Лавёров Н.П.* Топливно-энергетические ресурсы: состояние, динамика освоения, обеспеченность // World Policy and Resources Research – аналитические материалы. 2011
6. *Мастепанов А.М.* Топливно-энергетический комплекс России на рубеже веков: состояние, проблемы и пути решения. Том 1. – М.: ИАЦ «Энергия». 2009
7. *Нефтяная жила* Земли полностью пересохнет через 100—150 лет // Экология Севера. 26.09.2011
8. *Мазнева Е*. Плата за лидерство // «Ведомости».19.10.2010. № 197 (2715)
9. *Белонин М.Д., Подольский Ю.В*. Состояние сырьевой базы и прогноз возможных уровней добычи нефти в России до 2030 г. // Минеральные ресурсы России. №5, 2006
10. *Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А*. Динамика доли относительного содержания трудноизвлекаемых запасов нефти в общем балансе // Нефтегазовая геология. Теория и практика. №2, 2007
11. *Научно-образовательный* центр поисков, разведки и разработки месторождений углеводородов МГУ имени М.В. Ломоносова
12. *Панов Р.С*. Создание системы федеральных полигонов по нетрадиционным и трудноизвлекаемым ресурсам. 2014
13. *Боксерман А.А.* Нужны методы увеличения нефтеотдачи // Интернет-портал сообщества ТЭК «EnergyLand.info». 2010
14. *Боксерман А.А., Мищенко И.Т.* Пути преодоления негативных тенденций развития НГК России // Технологии ТЭК. № 4 (29), С. 30, 2006
15. *Спиридонов Ю.Л.* Роль государства в воспроизводстве сырьевой базы за счет увеличения степени извлечения нефти из недр // Российско-Канадский учебный центр нефтегазовых технологий. 2007
16. *USGS WPA 2000.* part 1 – A look at expected oil discoveries. – Posted by Rembrandt on November 30.2006 .The Oil Drum: Europe. 2006
17. *Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А*. Нетрадиционные ресурсы углеводородов – резерв для восполнения сырьевой базы нефти и газа в России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. № 4, 2009
18. *Золотухин А.Б.* Арктические ресурсы России // SPE Moscow. январь 2011
19. *Weimer P*. The petroleum industry in the next decade: an overview to the science, technology, and AAPG. 2012
20. *Крюков Д.* Нефтегазовые месторождения России в Арктике // РИА Новости, Инфографика. 2011
21. Бондаренко Л.А., Аполонский А.О., Цуневский А.Я. Арктическая зона России. Углеводородные ресурсы: проблемы и пути решения.-М.: ИАЦ «Энергия». 2009

22. *Thomas C. Boberg*. Thermal methods of oil recovery. An Exxon monograph. 1988

23. *Kokal S., Al-Kaabi A*. Enhanced oil recovery: challenges & opportunities //World Petroleum Council: Official Publication. 2010.

24. *Вольпин С.Г.,Юдин В.А., Кац Р.М., Афанаскин И.В., Галкин В.А*. Применение суперкомпьютерных технологий – ключ к решению проблем повышения нефтеотдачи на месторождениях России // С.-Петербургский научный форум «Наука и общество: Новые технологии для новой экономики России» (СПб., 30.09 – 04.10.2014): тез. докл .- СПб. 2014

25. *Enhanced oil* recovery (EOR) methods in Russia: time is of essence. Ernst and Yang. 2013

26. *Регтиен Д.М.* Распространение концепции интеллектуальных методов освоения месторождений в области методов повышения нефтеотдачи // SPE. Shell International Exploration and Production. 2011

27. *Боксерман А.А*. Востребованность современных МУН – обязательное условие преодоления падения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. № 10, 2004

28. *Partha S. Sarathi*. In-situ combustion hand book – principles and practices. Final Report. / PerformedUnderContract No. DE-AC22-94PC91008 (*Original Report Number NIPER/BDM-0374).* - BDM Petroleum Technologies. - BDM-Oklahoma Inc. –Bartlesville. - Oklahoma, National Petroleum Technology Office U. S. DEPARTMENT OF ENERGY.- Tulsa. - Oklahoma. November 1998

29. *Антониади Д.Г., Гарушев А.Р., Ишханов Б.Г*. Настольная книга по термическим методам добычи нефти.- Краснодар: «Советская Кубань». 2000.

30. *Thomas S.* Enhanced Oil Recovery – An Overview // Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP. Vol. 63. № 1. P. 9—19. 2008

31. *Боксерман А.А., Желтов Ю.П*. Внутрипластовое горение с заводнением при разработке нефтяныхместорождений // Сб. научн. тр. ВНИИнефть. М.: «Наука». Вып. 58. 1974

32. *Малофеев Г.Е., Мирсаетов О.М., Чоловская И.Д*. Нагнетание в пласт теплоносителей для интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи. М.-Ижевск: ИКИ НИЦ «Регулярная хаотическая динамика». 224 с. 2008

33. *Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М*. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. М.: «Недра». 1988

34. *Chieh Chu*. Petroleum Engineering Handbook, Chapter 46, Thermal Recovery

35. *Manrique E, Alvarado V*. Enhanced Oil Recovery:An Update Review // Energies. Vol. 3. P. 1529—1575. 2010

36. *Липаев А.А*. Разработка месторождений тяжёлых нефтей и природных битумов. М.-Ижевск: «Институт компьютерных исследований». 2013

37. *Николин И.В*. Методы разработки тяжёлых нефтей и природных битумов // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России. № 2, 2007

38. *Брехунцов А.М., Нестеров И.И.* Нефть битуминозно-глинистых и карбонатно-кремнисто-глинистых пород // Научно-практическая конференция им. Н.Н. Лисовского: «Инновационные технологии оценки, моделирования и разработки залежей нефти баженовской свиты». 28.09.2010

39. *Нестеров И.И.* Битуминозные глинистые породы – новый глобальный резерв топливно-энергетического сырья. 2013

40. *Батурин Ю.Е., Сонич В.П., Малышев А.Г., Кошелева А.А*. О возможном пути интенсификации нефтеизвлечения из отложений баженовской свиты // Сб. докл. Междунар. конференции «Освоение ресурсов трудноизвлекаемых и высоковязких нефтей». Краснодар. 1999

41. *Батурин Ю.Е., Сонич В.П., Малышев А.Г., Зарипов О.Г., Шеметило В.Г*. Проблемы и перспективы освоения баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. № 9. 2001

42. *Батурин Ю.Е., Сонич В.П., Малышев А.Г., Зарипов О.Г., Шеметило В.Г*. Оценка перспектив применения метода гидротермовоздействия в пласте $Ю_0$ месторождений ОАО «Сургутнефтегаз // Интервал. № 1(36). С. 17—36. 2002

43. *Афанасьев И.С.* Текущее состояние и планы освоения баженовской свиты по месторождениям ОАО «НК «Роснефть» // Научно-практическая конференция им. Н.Н. Лисовского: «Инновационные технологии оценки, моделирования и разработки залежей нефти баженовской свиты». 28.09.2010

44. *Боксерман А.А., Власов В.Н., Ушакова А.С., Кокорев В.И., Чубанов О.В*. Промысловые исследования внутрипластовых окислительных процессов при термогазовом воздействии на породы баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. №4. С. 2—6.; №5. С. 78—82. 2011

45. *Боксерман А.А., Ямбаев М.Ф*. Термогазовый метод повышения нефтеотдачи месторождений легкой нефти // Сб. научн. тр. ВНИИнефть. Вып. 129. Теория и практика разработки нефтяных месторождений. М.:изд. ВНИИ. С. 14—21. 2003

46. *Кокорев В.И*. Технико-технологические основы инновационных методов разработки месторождений с трудноизвлекаемыми и нетрадиционными запасами нефти // Диссер. на соиск. уч. степ. д. т. н. Москва. 2010

47. *Боксерман А.А., Савельев В.А., Джафаров И.С., Соломатин А.Г., Миронов Д.Т*. Термогазовое воздействие – инновационная технология разработки месторождений Сибири // Сб. докл. Международной конференции «Энеркон-2010». М. 2010

48. *Ямбаев М.Ф*. Основные особенности термогазового метода увеличения нефтеотдачи применительно к условиям сложнопостроенных коллекторов (на основе численного моделирования) // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2006.

49. *Афанаскин И.В*. Повышение технологической эффективности метода направленной закачки воздуха в нефтяные пласты на основе численного моделирования и результатов гидродинамических исследований скважин // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2013

50. *Плынин В.В*. Термогазовый метод и баженовская свита // Интернет-портал сообщества ТЭК «EnergyLand.info». 2010

51. *Соломатин А*. Термогазовое воздействие и месторождения Сибири// Интернет-портал сообщества ТЭК «EnergyLand.info». 2010

52. *Боксерман А.А., Грайфер В.И., Кокорев В.И., Чубанов О.В.* Термогазовый метод увеличения нефтеотдачи // Интервал. № 7. С. 6—33. 2008

53. *Боксерман А.А., Бернштейн А.М и др*. Внутрипластовые окислительные процессы и их применение на месторождениях маловязких нефтей с повышенными пластовыми температурами // Практические аспекты комплексного освоения нефтегазовых ресурсов. XIII Губкинские чтения. Сб. тр. ГАНГ. М.: изд. ГАНГ. С. 187—200. 1996

54. *Боксерман А.А., Ямбаев М.Ф*. Термогазовый метод повышения нефтеотдачи месторождений легкой нефти // Теория и практика разработки нефтяных месторождений. Сб. науч. тр. ВНИИнефть. - М.: изд. ВНИИ. Вып. 129. С. 14—21. 2003

55. *Боксерман А.А., Ямбаев М.Ф.* Метод закачки и внутрипластовой трансформации нефти на месторождениях легкой нефти //Труды 12-го Европейского симпозиума«Повышение нефтеотдачи пластов» (Казань, 8—10.09.2003). Казань. С. 326—332. 2003

56. *Боксерман А.А.* Внутрипластовое горение с заводнением при разработке нефтяных месторождений. М.: «Недра». 168 с. 1974

57. *Грайфер В.И., Боксерман А.А., Николаев Н.М., Кокорев В.И., Чубанов О.В.* Интеграция тепловых и газовых методов увеличения нефтеотдачи – основа технико-технологического комплекса разработки месторождений нетрадиционных ресурсов и трудноизвлекаемых запасов нефти // Доклад на Международном форуме по нанотехнологиям «Rusnanotech». Москва. 2010.

58. *Кокорев В.И.* Основы управления термогазовым воздействием на породы баженовской свиты применительно к геологическим условиям Средне-Назымского и Галяновского месторождений //Нефтепромысловое дело. №6. С. 29—32. 2010

59. *Бетелин В.Б.* Экзафлопные вычисления и энергетическая безопасность США в период 2010—2020—2030 гг. // Энергия. № 3. 2011

60. *Бетелин В.Б.* «Цифровое месторождение» — путь к трудноизвлекаемым запасам углеводородов // Тезисы докл. Санкт-Петербургского научного форума «Наука и общество. Новые технологии для новой экономики России». СПб. 2013

61. *Бетелин В.Б., Боксерман А.А., Костюков В.Е., Савельев В.А.* Проблемы управления процессами повышения нефтеотдачи на основе моделирования на супер-ЭВМ // НефтеГазоПромысловый Инжиниринг. 3 кв. 2010

62. *Ананьев В.В., Смелков В.М., Пронин Н.В.* Прогнозная оценка ресурсной базы мендым-доманиковых отложений как основного источника углеводородного сырья центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // VIPStudio ИНФО. 2007

63. *ECLIPSE* TechnicalDescription. 2.2011

64. Tempest. Численное моделирование процессов разработки месторождений

65. Открытая платформа TimeZYX. Группа компаний «ТАЙМЗИКС»

66. *tNavigator 3.0* Техническое руководство. 2010

67. *CMG STARS* Users Guide. 2010

68. *Бетелин В.Б., Юдин В.А., Афанаскин И.В., Вольпин С.Г., Кац Р.М., Королёв А.В.* Создание отечественного термогидросимулятора – необходимый этап освоения нетрадиционных залежей углеводородов России. М.: ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН. 206 с. 2015

69. *Бетелин В.Б., Юдин В.А., Королёв А.В., Афанаскин И.В., Вольпин С.Г.* Моделирование химических реакций окисления и горения углеводородов при добыче нефти с закачкой в пласт воздуха.- М.: НИИСИ РАН. ISBN 978-5-93838-055-4. 161 с. 2015

70. *Билибин С.И., Бачин С.И., Валова Л.Н. и др.* К оценке запасов и ресурсов сланцевой нефти// Недропользование XXI век. №1. 2015

71. *Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources*: An Assessment of 137 Shale formations in 41 Countries Outside the United States// U.S. Energy Information Administration. June 2013

72. *Щеколдин К.А.* Исследование возможностей регулирования технологии термогазового воздействия на залежи баженовской свиты //Территория нефтегаз. №9. 2012

73. *Zolotukhin A., Bokserman A., Kokorev V., Shchekoldin K.* New Upstream and DownstreamTechnologies for Extra Heavy Oils // SPE Heavy Oil Conference, Calgary, Alberta, Canada. 2012

74. *Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Белохин В.С., Хамидуллин Р.А., Корост Д.В.* Кремнистые коллекторы баженовского горизонта Средне-Назымского месторождения и структура их пустотного пространства // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. Том 4. № 2. С. 35—43. 2014

75. *Хамидуллин Р.А., Калмыков Г.А., Корост Д.В., Балушкина Н.С., Бакай А.И.* Фильтрационно-емкостные свойства пород баженовской свиты //Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. № 5. С. 57—64. 2013

76. *Афанасьев И.С., Гаврилова Е.В, Бирун Е.М., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С.* Баженовская свита. Общий обзор, нерешенные проблемы //Russian oil and gas technologies. 25.05.2011

77. *КозловаЕ.В., Калмыков Г.А., Ганичев Д.И., Балушкина Н.С.* Формы нахождения углеводородов в породах баженовской свиты//Геофизика. №3. С.15—22. 2015

78. *Эдер В.Г., Замирайлова А.Г., Занин Ю.Н.* Особенности литологического строения баженовской свиты в различных районах Западно-Сибирской геосинеклизы // ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ. Том 2. № 1. 2012

79. *Кирюхина Т.А.,Коробова Н.И., Корост Д.В., Соболева Е.В., Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Хамидуллин Р.А., Шарданова Т.А, Балушкина Н.С., Калмыков Г.А.* Закономерности строения баженовского горизонта и верхов абалакской свиты в связи с перспективами добычи нефти из них // Геология нефти и газа. № 3. С. 48—60. 2013

80. *Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Хамидуллин Р.А., Белохин В.С., Коробова Н.И., Петракова Н.Н., Бакай А.И.* Комплексная литофизическая типизация пород баженовской свиты по данным керна и комплексу ГИС //SPE-171168-RU. 2014

81. *Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Афанасьев И.С., Гаврилова Е.В., Бирун Е.М.* Баженовская свита. Общий обзор, нерешенные проблемы //Российские нефегазовые технологии. № 25. С. 24—36. 2011

82. *Хамидуллин Р.А., Калмыков Г.А., Корост Д.В., Балушкина Н.С., Бакай А.И.* Емкостные свойства пород Баженовской свиты //Российская техническая нефтегазовая конференция и выставка SPE. 2012

83. *Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Белонин В.С., Билибин С.И., Дьяконова Т.Ф., Исакова Т.Г.* Пустотное пространство пород баженовской свиты и насыщающие его флюиды // Недропользование XXI век. №1. 2015

84. *Тимофеев П.П., Алексеев М.Н., Софиано Т.А.* Англо-русский геологический словарь. М.: «Руссо». 1997

85. *Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И.* Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео». 254 с. 2005

86. *Лобусев А.В., Лобусев М.А., Вертиевец Ю.А., Кулик Л.С.* Баженовская свита – дополнительный источник углеводородного сырья в Западной Сибири // Территория НЕФТЕГАЗ. № 3. 2011

87. *Алексеев А.Д.* Природные резервуары нефти в отложениях баженовской свиты на западе Широтного Приобья // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2009.

88. *Балушкина Н.С.* Литофизическая типизация и нефтеносность пород баженовского горизонта в зоне сочленения Сургутского и Красноленинского сводов // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. - Москва. 2012

89. *Блинкова Е. Ю.* Особенности формирования пород-коллекторов в отложениях баженовской свиты (на примере Салымского месторождения Западной Сибири). //Диссер .на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Ленинград. 1990

90. *Важенина О.А.* Стратиграфия и условия формирования абалакской и баженовской свит Широтного Приобья (Западная Сибирь) // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Томск. 2011

91. *Вертиевец Ю.А*. Геологическое обоснование освоения трудноизвлекаемых запасов нефти кероген-глинисто-силицитовых пород баженовской свиты района Красноленинского свода // Диссер. на соиск. уч. степ. к.г.-м. н. Москва. 2011

92. *Замирайлова А.Г*. Литология баженовской и георгиевской свит центральной и северной частей Западно-Сибирской плиты // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Новосибирск. 2004

93. *Коровина Т.А*. Закономерности формирования и распространения коллекторов в битуминозных отложениях баженовской свиты для оценки перспектив нефтегазоносности западного склона Сургутского свода // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Санкт-Петербург. 2004

94. *Осыка А.В*. Геологические модели строения титон-берриасс-валанжинских отложений («аномальных» разрезов баженовской свиты) в связи с подготовкой нетрадиционных объектов для поиска залежей нефти на территории деятельности предприятия «Когалымнефтегаз» // на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Тюмень. 2006

95. *Чирков В.Л., Сонич В.П.* Степень геологической изученности баженовской свиты территории деятельности ОАО «Сургутнефтегаз» // Презентация. 2010

96. *Самойленко В.В*. Геохимия органического вещества баженовской свиты юго-востока Западной Сибири и генетически связанных с ним флюидов // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Томск. 2011

97. *Курасов И.А.* Условия формирования и перспективы нефтегазоносности юрских отложений северной части Западной Сибири и прилегающей акватории Карского моря // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2015

98. *Аверьянова О.Ю*. Нефтегазовые системы сланцевых материнских формаций //автореферат диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Санкт-Петербург. 2015

99. *Цветков Л.Д., Цветкова Н.Л*. Сланцевые углеводороды (Библиографический обзор). Ярославль: ОАО «НПЦ «Недра». 2012

100. *Жарков А.М*. Оценка потенциала сланцевых углеводородов России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. № 3. 2011

101. *Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Занин Ю.Н. и др*. Литология, органическая геохимия и условия формирования основных типов пород баженовской свиты // Геология и геофизика. Т. 39. № 11. С. 1477—1491. 1998

102. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П*. Геохимия черных сланцев. Л.: «Наука». 272 с. 1988

103. *В Росгеологии* обсудили проекты по созданию полигонов по отработке передовых технологий добычи углеводородного сырья//Neftegaz.ru. 26.12.2015

104. *Ананьев В.В., Смелков В.М., Пронин Н.В*. Прогнозная оценка ресурсной базы мендым-доманиковых отложений как основного источника углеводородного сырья

центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции//Геология нефти и газа. №1. 2007

105. *Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е.*. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд. МГУ. 2000

106. *Юдович Я.Э*. Курс геохимии осадочных пород (избранные главы), Учебное пособие. Сыктывкар: Изд-во Сыктывкарского ун-та. 284 с. 2001

107. *Брадучан Ю.В., Захаров В.А., Месежников М.С*. Стратиграфия и условия образования битуминозных отложений верхней юры – неокома Европейской части СССР и Западной Сибири // Осадочная оболочка Земли в пространстве и времени. Стратиграфия и палеонтология. М.: «Наука». 1989

108. *Куляпин П.С., Соколова Т.Ф.* Использование статистического моделирования при интерпретации данных ГИС в нефтематеринских породах баженовской свиты Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции //Технологии сейсморазведки. № 3. С. 28—42. 2013

109. *Калмыков Г.А., Корост Д.В., Хамидуллин Р.А., Блинова В.Н., Гаврилова Е.В., Ганичев Д.И., Балушкина Н.С., Белохин В.С*. Новые подходы к изучению разрезов баженовской свиты // Доклад на конференции «Геология и разработка месторождений с трудноизвлекаемыми запасами». Геленджик. 2012

110. *Кузьмин Ю.А., Судат Н.В*. Особенности геологического строения, оценки и учета в госбалансе запасов углеводородов в отложениях Баженовской свиты месторождений Ханты-Мансийского автономного округа-Югры // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. № 24. 2011

111. *Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю*. К обсуждению понятийных понятий нетрадиционных источников нефти и газа – сланцевых толщ // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 8. №3. 2013

112. *Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю. и др*. Нефть и газ низкопроницаемых сланцевых толщ – резерв сырьевой базы углеводородов России. СПб.: ФГУП «ВНИГРИ». 323 с. 2014

113. *Нестеров Н.И*. Новый тип коллекторов нефти и газа // Геология нефти и газа. № 10. С. 26—29. 1979

114. *Гурари Ф.Г*. Глинистые битуминозные толщи – новый тип коллектора нефти и газа // Сб. «Коллекторы и флюидоупоры». Новосибирск: «Наука», Сибирское отделение. 1982

115. *Вассоевич Н.Б. и др*. О содержании углеродного органического вещества в континентальном секторе осадочного блока Земли // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. №1. 1973

116. *Соколов Б.А*. Новые идеи в геологии нефти и газа (избранные труды). М.: Изд. МГУ. 2001

117. *Строение и нефтеносность* баженитов Западной Сибири // Сборник научных трудов под ред. И.И. Нестерова. Тюмень: ЗапСибНИГНИ. 1985

118. *Федорцов В.К. и др*. Обоснование модели пласта и режима залежи в отложениях баженовской свиты Салымского месторождения и пробной эксплуатации скважин. // Труды ЗапСибНИГНИ. Вып. 127. Тюмень. С. 17—33. 1978

119. *Сонич В.П. и др*. Модель пласта $Ю_0$ баженовской свиты // Сб. «Нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири». М.: ИГиРГИ. С. 57—67. 1980

120. *Добрынин В.М*. Проблемы коллектора нефти в битуминозных глинистых породах баженовской свиты // Известия АН СССР, Серия Геологическая. № 3. С. 120—127. 1982

121. *Халимов Э.М., Мелик-Пашаев В.С.* О поисках промышленных скоплений нефти в баженовской свите // Геология нефти и газа. № 6. С. 1—10. 1980

122. *Корж М.В. и др*. Нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири. М.: ИГиРГИ. 205 с. 1980

123. *Умрихин И.Д., Вольпин С.Г. и др*. Определение гидродинамической модели залежи и типа коллектора Салымского месторождения // Нефтяное хозяйство. № 6. С. 33—38. 1984

124. *Желтов Ю.В., Хавкин А.Я.* О системном подходе к геолого-промысловому изучению залежи нефти в баженовской свите Салымского месторождения // Труды ВНИИ. Вып. 102. С. 13—16. 1988

125. *Белкин В.И. и др*. Строение и нефтеносность баженовского резервуара// Литология и полезные ископаемые. № 2. С. 108—123. 1985

126. *Усманов И.Ш. и др*. Нефтенасыщенные известняки баженовской свиты // Доклады IX Конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО». Ханты-Мансийск: Издательский дом «ИздатНаукаСервис». 2006

127. *Бондаренко П.М., Зубков М.Ю. и др*. Прогноз зон природной трещиноватости в продуктивных отложениях Западно-Урьевской площади по данным сейсморазведки и тектонофизического моделирования // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. № 14. 2004

128. *Готье Д.Л.* Игл Форд и Баккен: геология и ресурсы нефти и газа // IX Международный технологический симпозиум «Отечественный и мировой опыт освоения месторождений трудноизвлекаемых и «нетрадиционных» запасов нефти и газа». М.: Институт нефтегазового бизнеса. 19—20.03.2014

129. *Коллекторы* нефти баженовской свиты Западной Сибири (Труды ВНИГРИ) / (под ред. Дорофеевой Т.В) Ленинград: «Недра». 131 С. 1983

130. *Дякун А.Я*. Роль нетрадиционных углеводородов в мировой системе энергообеспечения // Трофимуковские чтения. Материалы Всероссийской конференции молодых учёных. Новосибирск. С. 208. 11—17.10.2015

131. *Ермаков В.И., Кирсанов А.Н., Кирсанов Н.Н и др*. Геологические модели нефтегазоконденсатных месторождений Тюменского Севера. М.: Недра. 464 с. 1995

132. *Нестеров И.И. и др*. Особенности подсчёта извлекаемых запасов нефти в залежах баженовского типа // Труды ЗапСибНИГНИ. Вып. 193. Промыслово-геофизические исследования залежей нефти баженовского типа. С. 4—25. Тюмень. 1985

133. *Захаров В.А*. Условия формирования волжско-берриасской высокоуглеродистой баженовской свиты Западной Сибири по данным палеоэкологии // В сб. «Эволюция биосферы и биоразнообразия. К 70-летию А.Ю.Розанова». М.: Т-во научных изданий КМК. 600 с. 2006

134. *Немова В.Д*. Литология и коллекторские свойства отложений баженовского горизонта на западе Широтного Приобья // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2012

135. *Батурин Ю.Е., Сонич В.П., Ахапкин М.Ю. и др*. Основные итоги и перспективы разработки баженовской свиты Салымского месторождения // Геофизика. №4. С. 211—218. 2007

136. *Фурсов А.Я., Вендельштейн Б.Ю., Постников А.В., Постников Е.В. и др*. Разработка методики, подсчет геологических и оценка извлекаемых запасов нефти и газа

Салымского месторождения (пласт $ЮС_0$). Геологический отчёт ООО «Квант» / Геологический фонд по Ханты-Мансийскому округу. 2002

137. *Славкин В.С., Алексеев А.Д., Колосков В.Н.* Некоторые аспекты геологического строения и перспектив нефтеносности баженовской свиты на западе Широтного Приобья // Нефтяное хозяйство. № 8. С. 100—105. 2007

138. *Немова В.Д.* Условия формирования коллекторов в отложениях баженовского горизонта в районе сочленения Красноленинского свода и Фроловской мегавпадины // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 7. № 2. 2012

139. *Выгон Г., Рубцов А., Белова М., Ли Дж. и др*. Нетрадиционная нефть: станет ли бажен вторым Баккеном. Сколково: Энергетический центр Московской школы управления Сколково, 10.2013

140. *Дмитриевский А.Н.* Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения. // Специальная российская сессия 21 Мирового нефтяного конгресса «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения». Москва, 15—19.06.2014

141. *Конторович А.Э. и др.* Баженовская свита – главный источник ресурсов нетрадиционной нефти в России // Специальная российская сессия 21 Мирового нефтяного конгресса «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения». Москва, 15—19.06.2014

142. *Варламов А.И., Афанасенков А.П., Фортунатова Н.К., Дахнова М.В. и др.* Перспективы наращивания минерально-сырьевой базы традиционных и трудноизвлекаемых углеводородов в России // Специальная российская сессия 21 Мирового нефтяного конгресса «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения». Москва, 15—19.06.2014

143. *Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю.* Понятийная база и первоочередные объекты нетрадиционного углеводородного сырья // Специальная российская сессия 21 Мирового нефтяного конгресса «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения». Москва, 15—19.06.2014

144. *Брехунцов А.М. и др.* Битуминозные глинистые отложения баженовского горизонта – приоритетный стратегический объект нефтедобычи в Западной Сибири // Специальная российская сессия 21 Мирового нефтяного конгресса «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения». Москва, 15—19.06.2014

145. *Смолин А.С.* Литологические особенности и нефтегазоносность баженовской свиты на территории Среднего Приобья // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2006.

146. *Билибин С.И., Дьяконова Т.Ф., Калмыков Г.А. и др.* Алгоритмы определения подсчётных параметров и методика оценки подвижных запасов V1 и ресурсов V2 и V3 баженовской свиты по Салымской группе месторождений // Геофизика. № 3. С. 37—50. 2015

147. *Билибин С.И., Дьяконова Т.Ф., Калмыков Г.А. и др.* Геолого-геофизические критерии выделения зон разной продуктивности баженовской свиты на примере Салымской группы месторождений // Геофизика. № 3. С. 51—58. 2015

148. *Билибин С.И., Калмыков Г.А., Ганичев Д.И., Балушкина Н.С.* Модель нефтесодержащих пород баженовской свиты // Геофизика. № 3. С. 5—14. 2015

149. *Лазеев А.Н., Кашик А.С., Билибин С.И., Калмыков Г.А., Дьяконова Т.Ф. и др.* Основные проблемы изучения отложений баженовской свиты // Геофизика. № 3. С. 2—4. 2015

150. *Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С. и др.* Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестник Моск. университета. Серия.4. Геология. № 5. 2015

151. *Диева Н.Н.* Гидродинамическое моделирование термохимического воздействия на пласты трудноизвлекаемых углеводородов// Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2015

152. *Коровина Т.А., Кропотова Е.П., Гультяев С.В., Крицкий И.Л., Шадрина С.В.* Генетические аспекты формирования баженовской свиты и критерии прогноза её промышленной продуктивности // Специальная российская сессия 21 Мирового нефтяного конгресса «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа России: проблемы и перспективы освоения».

153. *Хавкин А.Я.* Гидродинамические основы разработки залежей нефти с низкопроницаемыми коллекторами. М.: МО МАНПО. ISBN 5-89848-004-8. 525 с. 2000

154. *Хисамов Р.С.* Внедрение инновационных технологий разведки и разработки трудно извлекаемых запасов в ПАО «Татнефть» // Материалы международной конференции «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов». Казань. С. 9—20. 2—03.09. 2015

155. *Шпильман А.В.* Перспективы освоения баженовских отложений Западной Сибири // Материалы международной конференции «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов». Казань. С. 21—25. 2—03.09. 2015

156. *Панарин А.Т.* Скоро ль в России грянет сланцевая революция? // Материалы международной конференции «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов». Казань. С. 34—36. 2—03.09. 2015

157. *Ильменова О.Д.* Геолого-геохимические особенности доманиковых фаций девона Башкирского Приуралья и их влияние на формирование нефтяных залежей // Диссер.на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Уфа. 2002

158. *Мальчихина О.В.* Нефтегенерационные свойства керогена баженовской свиты на западной окраине Сургутского свода и формирование залежей нефти пласта $ЮС_0$ // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2005

159. *Кокорев В.И., Судобин Н.Г., Полищук А.М., Власов С.А., Горлов Е.Г.* Термодеструкция керогена битуминозных пород Гальяновского месторождения баженовской свиты // Материалы конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям». Москва. С. 261—266. 2008

160. *Кокорев В.И., Судобин Н.Г., Полищук А.М., Власов С.А., Горлов Е.Г.* Термодеструкция керогена битуминозных пород тутлеймской (баженовской) свиты месторождений Красноленинского района // Материалы II международного научного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». ОАО «ВНИИнефть им. Академика А.П. Крылова». Москва. Том 1. 2009

161. *Хант Д.* Геохимия и геология нефти и газа. М.:«Мир». 1982

162. *Бейко О.А., Головко А.К. и др.* Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: «Наука». 1988

163. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.:«Мир». 1981

164. *Эдер В.Г*. Вещественный состав и условия формирования баженовской и георгиевской свит верхней юры – нижнего мела Обь-Иртышского междуречья // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Новосибирск. 2004

165. *Лопатин Н.В., Емец Т.П*. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. М.: «Наука». 144 с. 1987

166. *Меленевский В.Н*. Методические рекомендации по применению пиролитического метода в органической геохимии. Новосибирск: СНИИГГиМС. 42 с. 1985

167. *Дахнова М.В., Назарова Е.С*. Геохимические методы в решении задач, связанных с освоением залежей нефти в баженовской свите на западе Широтного Приобья // Геология нефти и газа. № 6. С. 39—43. 2007

168. *Espitalie J., Deroo G. and Marquis F*. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Premiere partie // Revue de l'Institut Francais du Petrole. Vol. 40. № 5. P. 563—579. 1985a

169. *Espitalie J., Deroo G. and Marquis F*. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxieme partie // Revue de l'Institut Francais du Petrole.. - Vol. 40. № 6. P. 755—784. 1985b

170. *Espitalie J., Deroo G. and Marquis F*. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisieme partie // Revue de l'Institut Francais du Petrole. Vol. 41. № 1. P. 73—89. 1986

171. *Гончаров И.В., Харин В.С*. Использование пиролиза в инертной атмосфере при исследовании органического вещества пород. // Проблемы нефти и газа Тюмени. Вып. 56. С. 8—10. 1982

172. *McCarthy K., Niemann M., Palmowski D., Peters K., Stankieviz A*. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock-Evaluation // Oil field Review. Vol.23. № 2. 2011

173. *БаталинО.Ю., Вафина Н.Г*. Формы захвата свободных углеводородов керогеном // International Journal of Applied and Fundamental Research. № 10. 2013

174. *Peters K.E*. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. // AAPG Bulletin. Vol. 70. P. 318—329. 1986

175. *КонторовичА.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К., Сурков В.С., Трофимук А.А., Эрвье Ю.Г*. Геология нефти и газа Западной Сибири. М.:«Недра». 679 с. 1975

176. *Зубков М.Ю., Сонич В.П., Чухланцева В.Я.* Литолого-геохимические особенности баженовской свиты// В Сб. «Особенности подсчета запасов нефти в баженовских отложениях Западной Сибири». Тюмень: СибНИИНП. 1985

177. *Брадучан Ю.В., Гурари Ф.Г, Захаров В.А. и др.* Баженовский горизонт Западной Сибири. Новосибирск:«Наука». 216 с. 1986

178. *Предтеченская Е.А., Кроль Л.А., Гурари Ф.Г., Сапьяник В.В., Перозио Г.Н., Малюшко Л.Д*. О генезисе карбонатов в составе баженовской свиты центральных и юго-восточных районов Западно-Сибирской плиты. // Литосфера. № 4. С. 131—148. 2006

179. *Хабаров В.В., Барташевич О.В., Нелепченко О.М*. Геолого-геофизическая характеристика и нефтеносность битуминозных пород баженовской свиты Западной Сибири. // Геология, методы поисков и разведки месторождений нефти и газа. М.-Л.:ВИЭМС. 1981

180. *Решение* 6-го межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений Западной Сибири. Новосибирск. 2003

181. *Нестеров И.И., Ушатинский И.Н*. Особенности терминологии и классификации битуминозных пород // Сб.«Строение и нефтегазоносность баженитов Западной Сибири». Тюмень: ЗапСибНИГНИ. С. 19—26. 1985

182. *Курчиков А.Р., Бородкин В.Н., Недосекин А.С., Лукашев А.В*. Фациальная зональность верхнеюрского палеобассейна Западной Сибири // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. № 2. С. 4—11. 2015

183. *Тарасов А.Г*. Нефтегазообразующие эвапоритовые экосистемы. М.: «Эдель-М». 2001

184. *Западно-Сибирская равнина*. История развития рельефа Сибири и Дальнего Востока. М.: «Наука». 280 с. 1970

185. *Палеоландшафты* Западной Сибири в юре, мелу и палеогене. М.: «Наука». 1968

186. *Гурари Ф.Г., Вайц Э.Я., Меленевский В.Н. и др*. Условия формирования и методика поиска залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты. М.: «Недра». 199 с. 1988

187. *Конторович А.Э., Данилова В.П., Костырева Е.А. и др*. Нефтематеринские формации Западной Сибири: старое и новое видение проблемы // Тезисы докладов научного совещания «Органическая геохимия нефтепроизводяших пород Западной Сибири». Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. С. 10—12. 1999

188. *Петров А.И., Шеин В.С*. Геодинамическая модель резервуара с кремнисто-глинистым коллектором (на примере баженовской свиты Салымского нефтяного месторождения Западной Сибири) // Геология нефти и газа. № 10. 1999

189. *Короновский Н.В*. Общая геология. М.: КДУ. 528 с. 2006

190. *Крашенинников Г. Ф*.Учение о фациях. М.: «Высшая школа». 368 с. 1971

191. *Гурари Ф.Г., Матвиенко Н.*И. Палеогеография баженовской свиты по распространению в ней урана // Труды СНИИГГиМС. Новосибирск. Вып. 275. С. 81—91. 1980

192. *Булынникова С.П., Гольберт А.В., Климова И.Г. и др*. Палеобиофации нефтегазоносных волжских и неокомских отложений Западно-Сибирской плиты. М.: «Недра». 87 с. 1978

193. *Ясович Г.С, Мясникова Г.П*. Новые данные о строении баженовской свиты Среднего Приобья в связи с нефтегазоносностью // Труды V Всесоюзнойконференции ВМО. Тюмень. 1979

194. *Брадучан Ю.В., Глушко Н.К., Комиссаренко В.К., Шатова Л.А., Гришкевич В.Ф., Касаткин В.Е., Предеин С.А., Теплоухова И.А., Торопов Э.С*. О возрасте отложений аномальных разрезов пограничных слоёв юры и мела по скважинам Северо-Конитлорского месторождения (предварительное сообщение) // Neftegaz.ru. 13.07.2009

195. *Нежданов А.А., Пономарев В.А., Туренков Н.А., Горбунов С.А*. Геология и нефтегазоносность ачимовской толщи Западной Сибири. М.: Издательство Академии горных наук. 247 с. 2000

196. *Ясович Г.С*. Перспективы нефтегазоносности зон развития аномальных разрезов баженовской свиты Среднего Приобъя // В сб. «Геолого-геохимические условия формирования зон нефтегазонакопления в мезозойских отложениях Западной Сибири. Труды ЗапСибНИГНИ». Вып. 166. С. 51—60. Тюмень. 1981

197. *Гурари Ф.Г*. Возможные типы коллекторов, связанные с доманикитами // Геология и геофизика. № 12. С. 3—8. 1981

198. *Нестеров И.И., Ушатинский И.Н. и др*. Аномальные разрезы баженовской и мегионской свит Западной Сибири // Геология нефти и газа. № 4. С. 23—28. 1986

199. *Мкртчян О.М., Трусов Л.А., Белкин И.М., Дёгтев В.А*. Сейсмологический анализ нефтегазоносных отложений Западной Сибири. М.: «Наука». 1987

200. *Федорцов К.В., Коровина Т.А., Кропотова Е.П., Романов Е.А., Муравенкова М.Г.* Закономерности формирования и распространения зон аномальных разрезов баженовской свиты на Сургутском своде // VI научно-практическая конференция «Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО». Ханты-Мансийск. С. 238—245. 2003

201. *Филиппович Ю.В.* Типы и механизмы формирования аномальных разрезов баженовского горизонта и ачимовской толщи // Вестник недропользователя ХМАО. № 4. С. 30—34. 1999

202. *Шевяков В.А.* Механизм формирования аномальных разрезов баженовской свиты // Тезисы докладов XVI Губкинских чтений «Развитие нефтегазовой геологии – основа укрепления минерально-сырьевой базы». С. 202—203. М. 2002

203. *Соколовский А.П., Соколовский Р.А.* Аномальные типы разрезов баженовской и тутлеймской свит в Западной Сибири // Материалы V научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО» / Вестник недропользователя ХМАО. № 11. С. 64—69. 2002

204. *Соколовский А.П., Соколовская О.А., Соколовский Р.А.* Литолого-фациальное моделирование песчаных тел верхней юры в пределах южных районов Тюменской области в свете оценки перспектив их нефтегазоносности // Вестник недропользователя ХМАО. № 8. С. 44—50. 2001

205. *Плавник Г.И., Олейник Е.В.* Неокомские оползневые явления на Урьевской и Поточной площадях Среднего Приобья // Вестник недропользователя ХМАО. № 10. 2003

206. *Бембель С.Р., Цепляева А.И.* Геологическое строение и некоторые особенности формирования аномальных разрезов баженовской свиты в Западной Сибири // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. № 10. С. 7—17. 2014

207. *Нежданов А.А.* Сейсмогеологический анализ нефтегазоносных отложений Западной Сибири для целей прогноза и картирования неантиклинальных ловушек и залежей УВ // автореф. диссер. на соиск. уч. степ. д. г.-м. н. Тюмень. 36 с. 2004

208. *Зарипов О.Г., Сонич В.П.* Новый тип разреза баженовской свиты и перспективы увеличения извлекаемых запасов на территории деятельности ОАО «Сургутнефтегаз» // Материалы IV научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО». С. 143–153. Ханты-Мансийск. 2001

209. *Гутман И.С, Кузнецова Г.П., Марьина А.В. и др.* Особенности формирования клиноформ в ачимовской толще Западной Сибири по данным бурения и сейсмических исследований // Территория НЕФТЕГАЗ. № 8. С. 19—27. 2011

210. *Кузовкова В.Ю.* Особенности генезиса и распределения аномального разреза баженовской свиты Западно-Сибирской плиты // Геология, география, глобальная энергия. №3. С. 86—88. 2011

211. *Грунис Е.Е., Барков С.Л., Филина С.И.* Уточнение геологической модели пограничных слоёв юры и мела Западной Сибири // Геология нефти и газа. №5. С. 2—4. 2003

212. *Карагодин Ю.Н., Ершов С.В. и др.* Приобская нефтеносная зона Западной Сибири. Системно-литмологический аспект. Новосибирск: изд. СО РАН НИЦ ОИГГМ. 1996

213. *Гришкевич В.Ф.* Макет стратиграфической схемы мезозойских отложений центральных районов Западно-Сибирской равнины и его теоретическое обоснование // Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского А.О. Ханты-Мансийск. С 130—142. 2001

214. *Бордюг М.А., Славкин В.С. и др*. Особенности строения и формирования аномального разреза баженовской свиты на примере Северо-Конитлорского месторождения // Геология нефти и газа. № 1. С. 32—40. 2010

215. *Судакова В.В*. Аномальные разрезы баженовской свиты на примере Федоровского месторождения нефти и газа. Модель их формирования и нефтеносность // Известия вузов. Нефть и газ. № 6. С. 14—16. 1997

216. *Кучерявенко Д.С*. Геологическое строение и нефтеносность Ачимовского клиноформного комплекса в пределах Среднеобской нефтегазоносной области // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2007

217. Абдрахимов Ю.Р., Федосов А.В., Апликаева В.М. Перспективы освоения аномальных зон баженовской свиты месторождений Ханты-Мансийского Автономного Округа-Югры // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». № 4. 2015

218. *Ушатинский И.Н*. Литология и перспективы нефтеносности юрско-неокомских битуминозных отложений Западной Сибири // Советская геология. № 2. С. 11—22. 1981

219. *Ушатинский И.Н., Харин В.С*. Типы и состав пород баженовской свиты Западной Сибири. Тюмень: ЗапСибНИГНИ. С. 54—64. 1985

220. *Нестеров И.И*. Нефтеносность глинистых битуминозных пород//В сб. «Строение и нефтеносность баженитов Западной Сибири». С. 3—19. Тюмень. 1985

221. *Зубков М.Ю., Мормышев В.В*. Вещественный состав и условия образования баженовской свиты Салымского месторождения // Литология и полезные ископаемые. № 2. С. 73—80. 1987

222. *Нестеров И.И., Ушатинский И.Н*. Нефтегазоносность глинистых пород Западной Сибири. М.: «Недра». 1987.

223. *Теодорович Г.И*. К вопросу об изучении нефтепроизводящих формаций (материнских пород) // Бюлл. МОИП. Т. XXIX. С. 59—66. 1954

224. *Захаров В.А*. Палеобиогеография и биостратиграфия юры и мела Сибири. С. 5—55. М.: «Наука». 1983

225. *Сонич В.П*. Перспективы разработки отложений Баженовской свиты на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз». М. 2002

226. *Сонич В.П., Санин В.П., Плеханова В.Л., Кос И.М., Медведев Н.Я.* Особенности строения и нефтеносности отложений баженовской свиты на территории деятельности ОАО «Сургутнефтегаз» // «Нефтяное хозяйство». 1997

227. *Коровина Т.А., Кропотова Е.П., Федорцов И.В*. Особенности вещественного состава пород баженовской свиты Ай-Пимского месторождения // Нефтяное хозяйство. № 6. С. 18—21. 2001

228. *Минченков Н.Н., Кропотова Е.П. и др.* Сейсмостратиграфическая модель опесчаненных разрезов баженовской свиты на Сургутском своде // V научно-практическая конференция«Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО». Ханты-Мансийск. 2002

229. *Даненберг Е.Е., Белозеров В.Б., Брылина Н.А*. Геологическое строение и нефтегазоносность верхнеюрско-нижнемеловых отложений юго-востока Западно-Сибирской плиты (Томская область). Томск: Изд-во ТПУ. 291 с. 2006

230. *Перозио Г.Н*. Эпигенез терригенных осадочных пород юры и мела центральной и юго-восточной частей Западно-Сибирской низменности // Труды СНИИГиМС. М.: «Наука». 160 с. 1971

231. *Справочник* по литологии. Под ред. Н. Б. Вассоевич, В. Л. Либровича, Н. В. Логвиненко, В. И. Марченко. М.: «Недра». 509 с. 1983

232. *Прошляков Б.К., Кузнецов Г.С*. Литология. М: «Недра». 444 с. 1991

233. *Столбова Н.Ф.*Основы седиментогенеза. Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 197 с. 2013

234. *Конторович В.А*. Тектоника и нефтегазоносность мезозойско-кайнозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО». 253 с. 2002

235. *Кузнецов В.Г*. Литология. Осадочные горные породы и их изучение. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». 511 с. 2007

236. *Лебедев Б.А., Дорофеева Т.В. и др*. Вещественный состав и природа ёмкости глинисто-сапропелево-кремнистых нефтеносных отложений баженовской свиты (верхняя юра) Западной Сибири // Литология и полезные ископаемые. №2. С. 90—101. 1979

237. *Полякова И. Д., Кроль Л. А., Перозио Г. Н., Предтеченская Е. А*. Литолого-геохимическая классификация разрезов и седиментационная модель баженовской свиты // Геология и геофизика. Т. 43. № 3. С. 240—251. 2002

238. *Стрижнев К.В., Литвин В.Т.*Возможность применения технологии интенсификации добычи нефти для коллекторов баженовской свиты // Электронный журнал «Георесурсы. Геоэнергетика.Геополитика». Вып. 10. 12.2014

239. *Ступакова А.В.,. Фадеева Н.П, Калмыков Г.А., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И. и др*. Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Электронный журнал «Георесурсы». Вып. 2(61). С. 77—86. 2015

240. *Федорова Т.А., Бочко Р.А*. Водно-растворимые соли баженовской свиты как критерий выделения зон коллекторов // Геология нефти и газа. № 2. С. 23—26. 1991

241. *Федорова Т.А., Дзюбенко Е.М*. О природе аномалий собственной поляризации в баженовской свите // Геология нефти и газа. № 2. С. 23—26. 1991

242. *Лебедев Б.А*. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: «Недра». 239 с. 1992

243. *Немова В.Д*. Создание качественных геологических моделей строения баженовской свиты на основе изучения керна с привлечением данных сейсморазведки // Материалы ВНИГНИ. 2014

244. *Гурова Т.И., Казаринов В.П*. Литология и палеогеография Западно-Сибирской низменности в связи с нефтеносностью. М.: Гостоптехиздат. 350 с. 1962

245. *Зарипов О.Г., Нестеров И.И*. Закономерности размещения коллекторов в глинистых отложениях баженовской свиты и её возрастных аналогов в Западной Сибири // Советская геология. № 3. С. 19—25. 1977

246. *Таруц Г.М., Гайдебурова Е.А*. Строение нефтеносных отложений баженовской свиты Западно-Сибирской плиты в связи с особенностями тектоники верхнеюрского бассейна осадконакопления (на примере Салымского района) // В сб. «Цикличность осадконакопления нефтегазоносных бассейнов и закономерности размещения залежей». С. 80—98. Новосибирск: ИГ и Г СО АН СССР. 1970

247. *Гайдебурова Е.А*. Типы разрезов доманикитов Западной Сибири // В сб. «Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности». С. 23—32. Новосибирск: СНИИГГиМС. 1982

248. *Зубков М.Ю., Мулявин К.М., Чуйко А.И.* Литолого-стартиграфическая характеристика отложений баженовской и абалакской свит центральной части Красноленинского свода // Основные направления научно-исследовательских работ в нефтяной промышленности Западной Сибири. С. 138—158. Тюмень: СибНИНП. 1998

249. *Эдер В. Г., Замирайлова А. Г., Занин Ю. Н., Хабаров Е. М., Ян П. А.* Особенности формирования баженовской свиты при переходе от юры к мелу в центральной части Западной Сибири // ЛИТОСФЕРА. № 3. С. 17—32. 2015

250. *Никульшин И.А.* Условия формирования и прогноз нефтеносности отложений баженовской свиты на примере Сахалинской и Восточно-Сахалинской площадей // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2008

251. *Мормышев В.В., Завьялец А.Н.* Схема строения и обоснование режима разработки пласта $Ю_0$ Салымского месторождения // В сб. «Особенности подсчёта запасов нефти в баженовских отложениях Западной Сибири». Тюмень: СибНИИНП. 1985

252. *Калмыков Г.А.* Методика определения минерально-компонентного состава терригенных пород в разрезах нефтегазовых скважин по данным комплекса ГИС, включающего спектрометрический ГК // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2001

253. *Юканова Е.А., Калмыков Г.А., Исакова Т.Г., Дьяконова Т.Ф., Ганичев Д.И.* Настройка петрофизической модели по отложениям баженовской свиты по скважинам с расширенным комплексом ГИС // Геофизика. № 3. С. 28—36. 2015

254. *Павлова М.А., Эдер В.Г., Замирайлова А.Г. и др.* Интерпретация материалов геофизических исследований скважин Широтного Приобья из интервалов баженовской свиты: строение разрезов, литотипы и их физические параметры // Материалы Всероссийского совещания, посвящённого 100-летию со дня рождения Л.Б. Рухина. Т. II. С. 138—140. СПб.: изд. СПбГУ. 2012

255. *Павлова М.А., Сухорукова К.В., Глинских В.Н., Казаненков В.А.* Интерпретация материалов геофизических исследований скважин нефтеносного разреза Баженовской свиты: литотипы и их физические параметры // Сборник материалов VIII Международного конгресса «Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2012».Т. I. № 2. Новосибирск: СГУГиТ. 2012

256. *Трофимук А.А., Карогодин Ю.Н.* Баженовская свита - уникальный природный резервуар нефти // Электронный журнал «Нефтегаз». 24. 10.2008

257. *Лобусев А.В., Кулик Л.С., Вертиевец Ю.А.* Литологические особенности формирования природных резервуаров нефти в отложениях баженовской свиты // Технология нефти и газа. № 4. С. 17—21. 2011

258. *Бочкарев В.С.* Проблемы тектоники Западной Сибири // В сб. «Тектоника Западной Сибири». С. 5—30. Тюмень: ЗапСибНИГНИ. 1987

259. *Лопатин Н.В., Емец Т.П.* Баженовская свита Западно-Сибирского бассейна. Нефтегенерационные свойства и катагенетическая зрелость // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. № 7. С. 2—17. 1999

260. *Панченко И.В., Немова В.Д.* Обоснование границ абалакско-баженовского комплекса на основании исследований новых керновых данных // Конференция «Вопросы геологоразведки и разработки месторождений нефти и газа. Геомодель – 2015». Геленджик. 7—10.09.2015

261. *Клубова Т.Т., Халимов Э.М.* Нефтеносность отложений баженовской свиты Салымского месторождения. М.:ВНИИОЭНГ. 1995

262. *Чунусов П.К., Егорова Д.А*. Геостатобарическая модель образования трещинных коллекторов баженовской свиты // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. № 12. С. 34—36. 2002

263. *Сонич В.П., Каптелинин Н.Д., Ильин В.М и др*. О природе аномально высоких пластовых давлений в отложениях баженовской свиты Западной Сибири // В сб. «Коллекторы нефти и газа на больших глубинах». С. 206—209. М. 1978

264. *Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А*. О роли генерации углеводородов в формировании избыточных давлений в осадочном разрезе // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. № 12. С. 18—23. 2014

265. *Степанов А.И., Терещенко Ю.А*. Тип коллектора и условия формирования залежи нефти в отложениях баженовской свиты Салымского месторождения // В сб. « Нефтегазопромысловая геология залежей с трудноизвлекаемыми запасами». М.: ВНИИ. 1985

266. *Микуленко К.И*. Перспективы нефтегазоносности отложений баженовской свиты центральных и южных районов Западно-Сибирской плиты // Геология и нефтегазоносность Сибири. Труды СНИИГГиМС. Вып. 194. С. 37—41. М.: «Недра». 1974

267. *Крылов Н.А. и др*. Особенности размещения залежей нефти баженовской свиты в районах Среднего Приобья // В сб. «Закономерности формирования и размещения нефтяных и газовых месторождений». С. 44—54. М.: ИГиРГИ. 1978

268. *Зубков М.Ю., Портмейстер Я.А., Бондаренко П.М*. Прогноз трещинных коллекторов в отложениях баженовской и абалакской свит на основе результатов тектонофизического моделирования // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО (V научно-практическая конференция). Том 1. Ханты-Мансийск. 380 с. 2002

269. *Новиков Г.Р., Салманов Ф.К., Тян А.В*. Перспективы открытия крупных залежей нефти в трещиноватых аргиллитах баженовской свиты // Нефть и газ Тюмени. № 7. 1970

270. *Костенко О.В*. Блокирующий характер распределения высокомолекулярных соединений битумоида в поровой системе баженовской свиты (Западно-Сибирский бассейн) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 9. № 1. 2014

271. *Белоновская Л.Г., Булач М.Х., Гмид Л.П.* Роль трещиноватости в формировании ёмкостно-фильтрационного пространства сложных коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. № 2. 2007

272. *Некрасов В.И., Глебов А.В., Ширгазин Р.Г., Вахрушев В.В.* Гидроразрыв пласта: внедрение и результаты, проблемы и решения. Лангепас-Тюмень. 240 с. 2001

273. *Рац М.В., Чернышев С.Н*. Трещиноватость и свойства трещиноватых горных пород. М.: «Недра». 164 с. 1970

274. *Горная* энциклопедия. Том 5. М.: «Советская энциклопедия». 185 с. 1991

275. *Саранча А.В., Митрофанов Д.А., Саранча И.С., Овезова С.М*. Разработка баженовской свиты на Ай-Пимском месторождении // Электронный научный журнал «Современные проблемы науки и образования». Вып. 1. 2015

276. *Смолин А.С*. Состав, строение и нефтегазоносность баженовской свиты территории Среднего Приобья // Георесурсы. № 2 (19). 2006

277. *Хромова И. Ю*. Практическое сравнение методик прогноза трещиноватости по сейсмическим данным // Технология сейсморазведки. № 2. С. 62—69. 2010

278. *Твердохлёбов Д.Н.* Разработка методики выделения и использования сейсмических волн от дизъюнктивных нарушений с целью повышения надёжности и детальности их картирования // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2011.

279. *Кульпин Л.Г., Мясников Ю.А.* Гидродинамические методы исследования нефтегазоводоносных пластов. М.: «Недра». 200 с. 1974

280. *Разяпов Р.К., Сорокин А.С., Вольпин С.Г., Свалов А.В., Штейнберг Ю.М., Крыганов П.В.* Уточнение геологического строения Юрубчено-Тохомского месторождения по данным исследований скважин методом гидропрослушивания // Нефтяное хозяйство. № 8. С. 10—15. 2013

281. *Умрихин И.Д., Вольпин С.Г., Ломакина О.В., Погонищев В.И., Самардаков В.В.* Уточнение гидродинамической модели залежи и коллектора на Салымском месторождении // Геология нефти и газа. -№ 1. С. 52—57. 1988

282. *Прошляков Б.К., Гальянова Т.И., Пименов Ю.Г.* Коллекторские свойства осадочных пород на больших глубинах. М.: «Недра». 200 с. 1987

283. *Киркинская В. Н., Смехов Е.М.* Карбонатные породы – коллекторы нефти и газа. Л.: «Недра». 255 с. 1981

284. *Кривова Н.Р.* Разработка и исследование системы эксплуатации коллекторов многопластовых месторождений с разрывными нарушениями // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Тюмень. 2009

285. *Hunt, J. M.* Petroleum geochemistry and geology. New York: W.H. Freeman and Company. 1996

286. *Санин В.П., Сонич В.П., Ревнивых В.А., Шаравьева Г.Н.* Геолого-промысловый анализ материалов и перспективы промышленной нефтегазоносности отложений баженовской свиты месторождений АООТ «Сургутнефтегаз». Кн. 1. Тюмень. 223 с. 1997

287. *Кривошеева З.А., Соколов Б.А.* Образование нефтяных залежей в глинистых толщах в результате процессов разуплотнения // Геология нефти и газа. № 1. С. 26—29. 1980

288. *Куляпин П.С.* Разработка интерпретационной и петроупругой моделей пород-коллекторов многокомпонентного состава и сложной структуры емкостного пространства // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Москва. 2016

289. *Passey, Q.R., Bohacs, K.M., Esch, W.L., Klimentidis, R., and Sinha, S.* From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir – geologic and petrophysical characterization of unconventional shale-gas reservoirs // SPE Conference Paper. №131350. 2010

290. *Guo Z.Q., Li X.Y., Chapman M., Liu C., Feng X.* A rock physics model for the characterization of kerogen content and maturity level in shales // 75 EAGE Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2013. London. 10—13.06.2013

291. *Rylander E., Jiang T., Singer Ph., Lewis R., Sinclair S.* Integration of Core and Log Data to Determine Producible Volume of Oil from the Eagle Ford Shale // SPE 164554. 2013

292. *Li Ying, Guo Zhi-Qi, Liu Cai, Li Xiang-Yang, Wang Gang*. A rock physics model for the characterization of organic-rich shale from elastic properties // Petroleum Science. Vol.12. Issue 2. P.264—272. June 2015

293. *Xin Gu*. Kerogen Porosity in Marcellus Shale Across a Maturation Gradient. Abstract // AAPG Search and Discovery Article #90199. AAPG Datapages / Search and Discovery / 2014. 2014

294. *Curtis M.E. Ambrose R.J., Sondergeld C.H., Rai C.S.* Investigating the Microstructure of Gas Shales by FIB/SEM Tomography & STEM Imaging // SPE 144370. 2011

295. *Schneider F., Laigle J.M., Monval L.K., Lemouzy P.* Basin Modeling – the Key for Unconventional Play Assessment // Search and Discovery Article #41216 (2013) from extended abstract at AAPG International Conference and Exhibition, Cartagena. 2013

296. *Малышева С.В.* Региональное моделирование бассейнов различных геодинамических типов в связи с прогнозом их нефтегазоносности // Диссер. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Санкт-Петербург. 2015

297. *Loucks R.G., Reed R.M., Ruppel S.C., Jarvie D.M.* Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scalepores in siliceous mudstones of the Missisipian BarnettShale // J. Sedim. Res.Vol. 79. P. 848—861. 2009

298. *Jiang P.,Cheadle B.* Pore Morphometrics and Thermal Evolution of Organic-Matter Microporosity, Colorado Group, Western Canada Sedimentary Basin // Geo Convention 2012: Vision. 2012

299. Nelson P.H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales // AAPG Bulletin. Vol. 93. № 3. P. 329—340. 03.2009

300. *Хавкин А.Я.* Нанотехнологии в добыче нефти и газа. М.: «Нефть и газ». 171 с. 2008

301. *Aguilera R.* Geologic and Engineering Aspects of Naturally Fractured Reservoirs // Publications of Canadian Society of Exploration Geophysicists. Vol. 28. #02. Feb. 2003

302. *Jarvie D.M., Jarvie B.M., Weldon W.D., Maende A.* Components and Processes Impacting Production Success from Unconventional Shale Resource Systems // AAPG Datapages / Seach and Discovery / 2012

303. *Гиматудинов Ш. К.* Физика нефтяного и газового пласта. М.: «Недра». 312 с. 1971

304. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: «Химия». 320 с. 1982

305. *Белоновская Л.Г., Булач М.Х., Гмид Л.П.* Роль трещиноватости в формировании ёмкостно-фильтрационного пространства сложных коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. № 2. 2007

306. *Клубова Т.Т.* Глинистые коллектора нефти и газа. М.: «Недра». 157 с. 1988

307. *Шейдеггер А.Э.* Физика течения жидкостей через пористые среды. М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 254 с. 2008

308. Ромм Е.С. Фильтрационные свойства трещиноватых горных пород. М.: «Недра». 283 с. 1966

309. *Клубова Т.Т., КоролевЮ.М., РезниковаА.П., КасьяноваН.М., Конышева Р.А., Костикова В.В., Метлова И.Ф., Чухрова В.Ф.* Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрышек. М.: «Наука». 95 с. 1986

310. *Лукин А.Е.* Природа сланцевого газа в контексте проблем нефтегазовой литологии // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. № 3. С. 70—85. 2011

311. *Васильев А.Л., Пичкур Е.Б., Михуткин А.А., Спасенных М.Ю., Богданович Н.Н., Балушкина Н.С., Калмыков Г.А.* Исследования морфологии пустотного пространства керогена баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. № 10. С. 28—31. 2015

312. *Конторович А.Э.* Феномен баженовской свиты: литология, органическая геохимия, палеогеография, постседиментационная эволюция, потенциал генерации аккумуляции нефти и газа // VIII Всероссийское литологическое совещание. Москва. 27.10.2015

313. *Кудин Е.В.* Обзор взглядов, исследований изучения формирования скоплений и особенностей геологического строения залежей нефти в глинистых коллекторах Восточного Предкавказья // Молодой ученый. № 6. С. 261—268. 2013

314. *Литвин В.Т., Стрижнев К.В., Рощин П.В.* Особенности строения и интенсификации притоков нефти в сложных коллекторах баженовской свиты Пальяновского месторождения // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 10. № 3. 2015

315. *Хабаров В.В., Нелепченко О.М. Первухина Т.В.* Выделение проницаемых интервалов в породах баженовской свиты Салымского нефтяного месторождения // Геология нефти и газа. № 8. С. 15—18. 1978

316. *Вендельштейн Б.Ю., Царева Н.В., Соколова Т.Ф., Костерина В.А., Форманова Н.В., Абдрахманова Л.Г., Беляков М.А.* Оценка фильтрационно-емкостных свойств сложных коллекторов баженовской свиты методами ГИС. Геофизика. № 4, С. 49—55. 2001

317. *Сиротенко Л.В., Сиротенко О.И.* Геологические факторы нефтегазоносности глинистых толщ на больших глубинах // Геология нефти и газа. № 5. 2001

318. *Fundamentals* of Gas Shale Reservoirs / Reza Rezaee, editor. Chapter 16. Wettability of Gas Shale Reservoirs. John Wiley & Sons. 2015

319. *Gao Z.,Hu Q.* Wettability of Mississippian Barnett Shale samples at different depths: Investigations from directional spontaneous imbibitions // AAPG Bulletin. Aug. 2016

320. *Белкин В.И., Ефремов Е.П., Каптелинин Н.Д.* Строение и нефтеносность баженовского резервуара // Литология и полезные ископаемые. № 2. С. 108—123. 1985

321. *Ермилов М.О.* Природная и техногенная гидрофобизация пород-коллекторов газоконденсатных месторождений // диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2014

322. *Злобин А.А., Юшков И.Р.* О механизме гидрофобизации поверхности пород-коллекторов нефти и газа // Вестник Пермского Университета. Вып. 3 (24). С. 68—79. 2014

323. *Мархасин И.Л.* Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: «Недра». 1977

324. *Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С.* Геологические факторы смачиваемости пород-коллекторов нефти и газа // Neftegaz.ru. Наука и технологии. Разведка и разработка. 27.04.2016

325. *Михайлов Н.Н., Семенова Н.А., Сечина Л.С.* Условия формирования микроструктурной смачиваемости и их влияние на фильтрационно-ёмкостные свойства продуктивных пластов // Электронный научный журнал «Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика». Вып. 1. 2009

326. *Михайлов Н.Н., Ермилов М.О., Сечина Л.С.* Экспериментальное исследование смачиваемости и анализ её влияния на фильтрационно-ёмкостные свойства продуктивных коллекторов неокомской залежи Ново-Уренгойского и Ямбургского месторождений. Новосибирск: Изд. СО РАН. 58 с. 2012

327. *Михайлов Н.Н., Сечина Л.С., Моторова К.*А. Роль глинистых минералов в образовании адсорбционно-связанной нефти в породах-коллекторах углеводородного сырья // Электронный научный журнал «Георесурсы.Геоэнергетика.Геополитика». 2010

328. *Назина Л.А., Скляр Ю.Г.* Корреляция содержания физически связанной воды и ёмкостных свойств массивных образцов пород баженовской свиты // Геология нефти и газа. № 8. С. 15—19. 1991

329. *Peng S., Zhang T., Ellis G.S., Lewan M.D.* Variation of Wettability of Organic-Rich Shales With Thermal Maturity and the Implications for Oil and Gas Distributions // AAPG Annual Convention and Exhibition. Denver. 2015

330. *Punase A., Zou A., Elputranto R.* How Do Thermal Recovery Methods Affect Wettability Alteration? // Journal of Petroleum Engineering. Vol.2014. Article ID 538021. 2014

331. *Зубков М.Ю.* Способ определения нижней границы необратимой гидрофобизации поверхности нефтеводонасыщенных пород-коллекторов: авторское свидетельство СССР. SU № 1711037 A1. Бюллетень №5. Опубликовано 07.02.1992

332. *Al Sayari S.S.* The Influence of Wettability and Carbon Dioxide Injection on Hydrocarbon Recovery // PhD Dissertation . Imperial College. London. 2009

333. *Хиразов Э.Р.* Экспериментальное исследование капиллярных явлений при смешивающемся вытеснении нефти // Диссер.на соиск. уч. степ. к. т. н. Уфа. 2008

334. *Zhou X., Morrow N.R., Ma Sh.* Interrelationship of Wettability, Initial Water Saturation, Aging Time and Oil Recovery by Spontaneous Imbibition and Water Flooding // SPE Journal. Vol.5. № 2. P. 199—207.

335. *ОСТ 39–180–85. Нефть*. Метод определения смачиваемости углеводородсодержащих пород. М.: Издательство Миннефтепрома». 14 С. 1985

336. *Беляков М.А., Мельников И.Г., Соколова Т.Ф.* Возможности определения физически и химически связанной воды в породах баженовской свиты и её влияние на показания методов ГИС // Развитие геофизических исследований на нефть и газ в Западной Сибири. Тюмень. 1985

337. *Беляков М.А., Соколова Т.Ф., Мельников И.Г., Моисеенко А.С.* О связи содержания кристаллизационной воды и физических свойств пород баженовской свиты // Известия ВУЗов. Серия «Геология и разведка». № 5. С. 43—46. 1987

338. *Галеев Р.Г.* Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья. М.: «КУбК-а». 352 с. 1997

339. *Хисамутдинов Н.И. и др.* Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами. М.: «ВНИИОЭНГ». 181 с. 2001

340. *Ребиндер П.А.* Развитие физико-химической механики материалов как новой пограничной области знаний // Новые материалы в технике и науке: прошлое, настоящее, будущее. М.: «Наука». С. 17—37. 1966

341. *Ребиндер П.А.* О реологии тиксотропно-структурированных дисперсных систем // Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды. М.:«Наука». 542 с. 1979

342. *Мирзаджанзаде А.Х., Аметов И.М., Ковалев А.Г.* Физика нефтяного и газового пласта. М. :«Недра». 269 с. 1992

343. *Ентов В.М. и др.* Математическая теория целиков остаточной вязкопластичной нефти. Томск: Изд-во Томского университета. 196 с. 1989

344. *Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М.* Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.:«Недра». 1984

345. *Коллоидно-химические* основы нанонауки, под ред. акад. А.П. Шпака и проф. З.Р. Ульберг. Киев:«Академпериодика». 466 с. 2005

346. *Дубинин М.М.* Адсорбция в микропорах. М.: «Наука». 186 с. 1983

347. *Кокорев В.И, Полищук А.М., Власов С.А., Хлебников В.Н. и др.* Исследование гидротермального воздействия на дисперсную нефть и высокоглинистую породу баженовской свиты // Материалы конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям». С. 267 —272. Москва, 2008

348. *Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing* / Andrew P. Bunger editor. Chapter 40. The Fate of Injected Water in Shale Formations. John McLennan and Rob Jeffrey. 2013

349. *Edmondson T.A*. Effect of temperature on waterflooding // Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 4. # 4. Article ID PETSOC-65-04-09. P. 236—242. 1965

350. *Poston W., Ysreal S., Hossain A.K., Montgomery E.F., Ramey H.J., Jr.* The effect of temperature on irreducible water saturation and relative permeability of unconsolidated sands // Society of Petroleum Engineers Journal. Vol. 10. # 2. P. 171—180. 1970

351. *Habowski E.* The effect of large temperature changes on relative permeability ratio // M.S. thesis. The Pennsylvania State University. USA. 1966

352. *Sinnokrot A.A*. The effect of temperature on capillary pressure curves oflimestone and sandstones // Ph.D. dissertation. Stanford University. 1969

353. *Weinbrandt R.M., Ramey H.J., Casse F.J.* The effect of temperature on relative and absolute permeability of sandstones // Society of Petroleum Engineers Journal. Vol. 15. № 5. P. 376—384. 1975

354. *Wang W., Gupta A*. Investigation of the effect of temperature and pressure on wettability using modified pendant drop method // Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Dallas. USA. 1995

355. *Karyampudi R.S.* Evaluation of cyclic steam performance and mechanisms in a mobile heavy oil reservoir at Elk Point thermal pilot // Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 34. № 3. P. 48—56. 1995

356. *Blevins T.R., Duerksen J.H., Ault J.W*. Light-oil steam flooding – an emerging technology // Journal of Petroleum Technology. Vol. 36. № 8. P. 1115—1122. 1984

357. *Escrochi M., Nabipour M., Ayatollahi S.S., Mehranbod N*. Wettability alteration at elevated temperatures: the consequenses of asphaltene precipitation // Proceedings of the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Lafayette. USA. 2008

358. *Hjelmeland O.S., Larrondo L.E*. Experimental investigation of the effects of temperature, pressure, and crude oil composition on interfacial properties // SPE Reservoir Engineering. Vol. 1. № 4. Article ID SPE-12124-PA. P. 321—328. 1986

359. *Lichaa M., Alpuston H., Abdul J.H., Nofal W.A, AlHasan B.F*. Wettability evaluation of a carbonate reservoir rock // Proceedings of the European Core Analysis Symposium. Paris. France 1992.

360. *Rao D.N.* Wettability effects in thermal recovery operations // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. Vol. 2. # 5. P. 420—430. 1999

361. *Al-Hadhrami H.S., Blunt M.J*. Thermally induced wettability alteration to improve oil recovery in fractured reservoirs // Proceedings of the SPE / DOE Improved Oil Recovery Symposium. Vol. 2. № 5. P. 420—430. Tulsa. USA. 2001

362. *Combarnous M., Pavan J.* Deplacement par l'eau chaude d'huilesen place dans un milieu poreux // Me Colloque de I'ARTFP. Paper 37. P. 737—757. Pau, France/ 1968

363. *Hing Y., Lo Mungan N.* Effect of temperature on water-oil relative permeabilties in oil-wet and water-wet systems // SPE 4505. 1973

364. Sufi A.H., Ramey J.H., Brigham W.E. Temperature effects on relative permeabilities of oil-water systems // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans. USA. 1982

365. *Юдин В.А., Королёв А.В., Афанаскин И.В., Вольпин С.Г.* Теплоёмкость и теплопроводность пород и флюидов баженовской свиты – исходные данные для численного моделирования тепловых способов разработки. М.: ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН. 225 с. 2015

366. *Rajayi M. and Kantzas A.* Effect of temperature and pressure on contact angle and interfacial tension of quartz / water / bitumen system // Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 50. # 6. Article ID SPE-148631-PA. P. 61—67. 2009

367. *Болдушевская Л.Н.* Геохимические критерии прогноза нефтегазоносности мезозойских отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба и Северо-Востока Западно-Сибирской плиты // диссер. на соиск. уч. степ.к. г.-м. н. Красноярск. 2001

368. *Исаев В.П.* Геохимия нефти и газа: курс лекций. Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета. 197 с. 2010

369. *Палеобиофации* нефтегазоносных волжских и неокомских отложений Западно-Сибирской плиты // Труды СНИИГГ и МС. Вып. 248. М.: «Недра». 87 с. 1978

370. *Дешин А.А., Пономарёва Е.В.* Распределение органического углерода в баженовской свите по данным геофизических исследований скважин (Салымский район) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. № 2с. С. 99—104. 2014

371. *Фомин А.Н.* Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских (юра, триас) и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна // диссер. на соиск. уч. степ. д. г.-м. н. Новосибирск. 2005

372. *Сонич В.П., Боркун Ф.Я. и др.* Методика подсчёта запасов, обоснование параметров и оценка запасов нефти и растворенного газа баженовской свиты Салымского месторождения // Отчет СибНИИНП. Тюмень. 1985

373. *Арутюнов Т.В., Савенок О.В.*Исследование сланцевых пород и природы сланцевой нефтеносности баженовской свиты и формации Баккен // электронный научно-технический журнал «Нефть, газ, новации». № 4. 2015

374. *Стрижакова Ю.А.* Развитие и совершенствование переработки горючих сланцев с получением химических продуктов и компонентов моторных топлив // диссер. на соиск. уч. степ. д. т. н. Самара, 2011

375. *Филина С.И., Корж М.В., Зонн М.С.* Палеография и нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири. М.: «Наука». 1984

376. *Тараненко Е.И., Тарсис А.А., Хакимов М.Ю.* Строение главной зоны нефтеобразования по данным термолитического анализа керогена // Геология нефти и газа. № 4. 2000

377. *Доценко В.В.* Эмиграция нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета. 46 с. 2010

378. *Нестеров И.И.* Тайны происхождения нефти. М.: «Знание». 48 с. 1969

379. *Белецкая С.Н*. Механизмы и факторы первичной миграции нефти. Моделирование первичных миграционных процессов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. № 2. 2007

380. *Судо М.М*. Нефть и горючие газы в современном мире. М.: Недра. 185 С. 1984

381. *Геологический* словарь ВСЕГЕИ

382. *Супруненко О. И. ,Тугарова М.А*. Геохимия нафтидов: Учебное пособие. С.-Петербург: Издательство С.-Петербургского государственного Университета. 2009

383. *Кудаманов А.И*. Баженовская свита Западной Сибири. Мифы и заблуждения // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. № 8. С. 54—62. 2016

384. *Ященко И.Г*. Методология и результаты исследования пространственных и возрастных изменений некоторых физико-химических свойств нефтей Евразии (на примере Евразийского континента и Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна) // диссер. на соиск. уч.степ. к. г.-м. н. Томск. 2003

385. *Стасова О.Ф.и др*. Влияние температуры и давления на состав нефтей баженовской свиты Широтного Приобья // Геохимия. № 9. С. 996—1005. 2006

386. *Калмыков Г.А*. Строение баженовского нефтегазоносного комплекса как основа прогноза дифференцированной нефтепродуктивности // диссер. на соиск. уч. степ. д. г.-м. н. Москва. 2016

387. *Зубков М.Ю., Зубарева А.Х*. Органическое вещество баженовской свиты Салымского месторождения // Геология нефти и газа. № 5. 1988

388. *Зубков М.Ю., Прямоносова И.А*. Нефте- и газогенерационный потенциал баженовской свиты // Геохимия. № 3. 1988

389. *Волков В.А., Олейник Е.В., Оксенойд Е.Е., Солопахина Л.А*. К вопросу о типе органического вещества пород баженовской свиты // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского округа. № 28. 2016

390. *Ушатинский И.Н., Ибрагимова Т.А*. Особенности литологического строения баженовской свиты (Большой Салым) // Нефтегазовая геология и геофизика. № 11. С. 12—13. 1982

391. *Барщевский М.М. и др*. Справочник по переработке горючих сланцев. Л.: Гостоптехиздат. 238 с. 1963.

392. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Л.: Недра. 248 с. 1983.

393. *Рудин М.Г., Серебрянников Н.Д*. Справочник сланцепереработчика. Л.: Химия. 256 с. 1988

394. *Зюба О.А., Глущенко О.Н*. Обзор современных термических методов переработки горючих сланцев и экологические аспекты их применения // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 7. № 4. 2012

395. *Freitag N.P., Vercoczy B*. Low-Temperature Oxidation of Oils in Terms of SARA Fractions Why Simple Reaction Models Don't Work // Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 44. № 2. P. 54—61. 2005

396. *Осипов А.М., Шендрик Т.Г., Грищук С.В., Бойко З.В*. Проблемы и перспективы использования горючих сланцев в Украине // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Горение твердого топлива». Новосибирск: Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. 2012

397. *Дорош Р*. Процесс «ENEFIT». Учебное пособие. Теоретические вопросы термической переработки сланца с твёрдым теплоносителем

398. *Allix P., Burnham A., Fowler T., Herron M., Kleinberg R., Symington B*. Coaxing Oil from Shale // Shlumberger Oil Field Review. P. 4—16. Winter 2010/2011

399. *Воробьев А.Е., Джимиева Р.Б. и др*. Современные природоохранные методы освоения месторождений горючего сланца и высоковязкой нефти // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. № 6. С. 47—56. 2009

400. *Морариу Д., Аверьянова О.Ю*. Некоторые аспекты нефтеносности сланцев: понятийная база, возможность оценки и поиск технологий извлечения нефти // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 8. № 1. 2013

401. *Хасхачих В.В., Бирюков Я.А*. Исследование технологических параметров процесса получения синтетической нефти из горючих сланцев с целью их оптимизации // Электронный научный журнал «Вопросы энергетики». №1. 2016

402. *Sharayeva G., Luik L., Luik H*. Effect of Different Temperature-Time Combinations in Kerogen Pyrolysis to Thermobitumen and Oil//Proc. of the Second International Conference on Advances in Applied Science and Environmental Engineering. ASEE. 2014

403. *Al-Ayed O., Suliman M.R., Al-Azzam S*. Pyrolysis of Ellajjun Oil Shale and Particle Size Effect on Product Components // International Renewable Energy Congress. Sousse Tunisia. November 5—7, 2009

404. *Sarati R*. Oil Shale Pyrolysis Modeling. Presentation // 28th Symposium Colorado School of Mines. Golden. Colorado. October 13—17, 2008

405. *Aboulkas A., El Harfi K*. Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen // Oil Shale. V. 25. № 4. P. 426—443. 2008

406. *Speight J.G*. Shale Oil Production Processes / Amsterdam: Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier. 2012

407. *Cook E.W*. Oil-shale technology in the USA // Fuel. V. 53. P. 146—151. 1974

408. *Syed S., Qudaih R., Talab I., Janajreh I*. Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data // Fuel. V. 90. P. 1631—1637. 2011

409. *Deo D.M., Tiwari P*. Kinetics of Oil Shale Pyrolysis and Oil Composition. 2012

410. *Salhi N., Bennouna Ch., Bitar H. et al*. An experimental design to optimize pyrolysis conditions of Timahdit (Morocco) oil shale // Fuel. V. 75. № 5. P. 633—640. 1996

411. *Burnham A.K*. Chemical Kinetics and Oil Shale Process Design // Lawrence Livermore National Laboratory Report. Preprint UCRL-JC-114129. 1993

412. *Burnham A.K., Braun R.L*. General Kinetic Model for Oil Shale Pyrolysis // Lawrence Livermore National Laboratory Report. Preprint UCRL-89805. 1984

413. *Koel M*. Estonian oil shale // Oil Shale. A Scientific-Technical Journal. Estonian Academy Publishers (Extra) 1999

414. *Kök M.V., Pamir M.R*. Non-Isothermal Pyrolysis and Kinetics of Oil Shales // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 56. №2. P. 953—958. 1999

415. *Braun R.L*. Results of Computer Simulation of In-situ Oil Shale Retorting // In Situ. Vol. 3. P.173—207. 1979

416. *Burnham A.K., Braun R.L*. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks // Organic Geochemistry. Vol. 16. №№ 1—3. P. 27—39. 1990

417. *Chang-Kan Huang, Deo M.D*. Evaluation of different in-situ recovery strategies by numerical simulation. Presentation

418. *Гремячкин В.М., Дудкин В.А., Рухин В.Б*. Изменение реакционной способности в воздухе образцов породы, содержащей кероген, при температурах 450—650°К // Физика горения и взрыва. Т. 47. № 6. С. 75—79. 2011

419. *Johannes I., Zaidentsal A*. Kinetics of low-temperature retorting of kukersite oil shale // Oil Shale, Vol. 25, № 4, P. 412—425. 2008

420. *Гончаров И.В*. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: «Недра». 181 с. 1987

421. *SaifT., Lin Q., Singh K., Bijeljic B., Blunt M.J*. Dynamic imaging of oil shale pyrolysis using synchrotron X-ray microtomography // Geophysical Research Letters. V. 43. № 13. July 16, 2016

422. *Tiwari P.*, *Deo M.*, *Lin C.*, *Miller J.D*. Characterization of oil shale pore structure before and after pyrolysis by using X-ray micro CT. Fuel. Vol. 10. P. 547—554. 2013

423. *Lin C.-L., Miller J.D*. Pore Scale Analysis of Oil Shale / Sands Pyrolysis. Salt Lake City, Utah, USA: University of Utah, Institute for Clean and Secure Energy. 2011

424. *Lewan M.D., Dolan M.P., Curtis J.B*. Effects of smectite on the oil-expulsion efficiency of the Kreyenhagen Shale, San Joaquin Basin, California, based on hydrous-pyrolysis experiments // AAPG Bulletin. Vol. 98. #6. P. 1091—1109. 2014

425. *Kang Z., Yang. D., Zhao Y., Hu Y*. Thermal cracking and corresponding permeability of Fushun oil shale // Oil Shale. Vol. 28. №2. 2011

426. *Yang L., Yang D., Zhao J., Liu Zh., Kang Zh*. Changes of oil shale pore structure and permeability at different temperatures // Oil Shale. Vol. 33 № 2. P. 101—110. 2016

427. *Reynolds J.G., Crawford R.W., BurnhamA.K*. Analysis of oil shale and petroleum source rock pyrolysis by triple quadrupole mass spectrometry: Comparisons of gas evolution at the heating rate of 10°C/min // Energy & Fuels ENERG FUEL. Vol. 5, № 3, P. 507—523. 2009

428. *Fletcher T.H., Pugmire R.J. et al*. Rates and Mechanisms of Oil Shale Pyrolysis: A Chemical Structure Approach. Salt Lake City: University of Utah. 2014.

429. *Razvigorova M., Budinova T., Petrova B, Tsyntsarski B., Ekinci E., Ferhat M.F*. Steam pyrolysis of Bulgarian oil shale kerogen // Oil Shale. Vol. 25. № 1. P. 27—36. 2008

430. *Volkov E., Gerasimov G., Ter-Oganesian G., Samuilov E*. Investigation of flash pyrolysis of kukersite oil shale // Oil Shale. Vol. 27. № 4. P. 281—296. 2010

431. *Tiwari P*. Oil shale pyrolysis: benchscale experimental studies and modeling // PhD thesis. Salt Lake City: University of Utah. 2012

432. *Ungerer Ph., Behar F., Villalba M., Heum O.R., Audibert A*. Kinetic modeling of oil cracking // Organic Geochemistry. Vol. 13. №№ 4—6. P. 857—868. 1988

433. *Han Hui, Zhong Ning-Ning, Huang Cai-Xia, Liu Yan, Luo Qing-Yong, Dai Na, Huang Xiao-Yan*. Numerical simulation of in situ conversion of continental oil shale in North East China // Oil Shale. Vol. 33. № 1. P. 45—57. 2016

434. *Skala D., Kopsen H. et al*. Modeling and simulation of shale pyrolysis // Fuel. Vol. 68. № 2. P. 168—173. 1989

435. *Orendt A.M., Pimienta I.S.O. et al*.Three-Dimensional Structure of the Siskin Green River Oil Shale Kerogen Model: A Comparison between Calculated and Observed Properties. Salt Lake City: University of Utah. 2012

436. *Burnham A.K., Singleton M.F.* High-pressure pyrolysis of Green River oil shale // in: F.P. Miknis, J.F. McKay (Eds.) Geochemistry and Chemistry of Oil Shales. P. 335—351. 1983

437. *Braun R.L., Burnham A.K.* Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion // Energy Fuels. № 4. P. 132—146. 1990

438. *Braun R.L., Burnham A.K.* PMOD: A flexible model of oil and gas generation, cracking and expulsion // Abstracts of 15th International Meeting on Organic Geochemistry. Manchester. 1991

439. *Parker J.C., Zhang F.* Efficient formulation of heat and mass transfer in oil shale retort models // in: 26th Oil Shale Symposium, Colorado School of Mines, 2006

440. *Lewan M.D., Ruble T.E.* Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and non-isothermal open system pyrolysis // Organic Geochemistry. Vol. 33. № 12. P. 1457—1475. 2002

441. *Wei Tao, Yan-Rong Zou,Yulan Cai, Jinzhong Liu, Zhiguang Song, Ping'an Peng*. Can pressure promote hydrocarbon generation from organic matter? – New experimental proof // Geochemical Journal. Vol. 43. P. 287—292. 2009

442. *Ekinci E.* Turkish oil shales potential for synthetic crude oil and carbon materials production // International Conference on Oil Shale: «Recent Trends in Oil Shale». Amman. Paper № rtos-A123. 2006

443. *Dieckmann V., Horsfield B., Schenk H.J.* Heating rate dependency of petroleum-forming reactions:implications for compositional kinetic predictions // Organic Geochemistry. Vol. 31. P. 1333—1348. 2000

444. *White J.A. , Burnham A.K. , Camp D.W.* A Thermoplasticity Model for Oil Shale // Rock Mechanics and Rock Engineering. P. 1—12. DOI: 10.1007/s00603-016-0947-7. 2016

445. *Duvall F.E.W., Hong Yong Sohn, Pitt Ch.H.* Physical behavior of oil shale at various temperatures and compressive loads: 1. Free thermal expansion // Fuel. Vol. 62. № 12. P. 1455—1461. 1983

446. *Duvall F.E.W., Hong Yong Sohn, Pitt Ch.H.* Physical behavior of oil shale at various temperatures and compressive loads: 2.Thermal expansion under various loads // Fuel. Vol. 64. № 2. P. 184—185. 1985

447. *Duvall F.E.W., Hong Yong Sohn, Pitt Ch.H.* Physical behavior of oil shale at various temperatures and compressive loads: 3. Structural failure under loads // Fuel. Vol. 64. P. 938—940. July1985

448. *Булыгин М.Г., Зайцева В.А., Сафиуллин Р.Х.* Химические реакции при внутрипластовом горении нефти // Сб. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений и обработка призабойных зон пласта. М.: ВНИИОЭНГ. С. 194—202. 1971

449. *Dembicki, H. J.* The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock-Eval pyrolysis // Org. Geochem. Vol. 18, № 4. P. 531—539. 1992

450. *Григорьева Г.Ф. Рыльков В.Ю., Фишбейн В.Ю.* Оценка тепловых эффектов в процессах преобразования органического вещества (результаты лабораторно-экспериментального моделирования) // В сб. «Использование геохимической информации при прогнозе нефтегазоносности». С. 47—62. Тюмень: ЗапСибНИГНИ. 1996

451. *Григорьева Г.Ф., Нестеров И.И., Фишбейн В.Ю., Рыльков А.В.* Геохимическая модель термодеструкции органического вещества в катагенезе // В сб. «Эволюция

нефтегазообразования в истории Земли. IV Всесоюзный семинар. Тезисы докладов». С. 226—229. Москва: МГУ. 1984

452. *Григорьева Г.Ф., Нестеров И.И., Фишбейн В.Ю., Рыльков А.В. Свентицких Л.Е.* Термодеструкция рассеянного органического вещества осадочных пород // В сб. «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. VII Всесоюзный семинар. Тезисы докладов». Ташкент: ИГиРГИ Узбекской ССР. С. 15—17. 1982

453. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: «Химия». 1982

454. *Киямова А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В.* Состав высокомолекулярных компонентов нефтей и битумсодержащих пород и продуктов их гидротермальных превращений // Нефтехимия. Т. 51. № 4. С. 243—253. 2011

455. *Киямова А.М.* Гидротермальные превращения высокомолекулярных компонентов нефте-и битумсодержащих пород // диссер. на соиск. уч. степ. к. х. н. Казань. 2009

456. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. Уфа: «Гилем». 672 с. 2002

457. *Магарил Р.З.*Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. Л.: «Химия». 280 с. 1985.

458. *Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М.* Основы химии нефти и газа: учебное пособие. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический Университет. 109 с. 2002

459. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // Успехи химии. Т.75. № 3. С. 203—216. 2006

460. *Липович В.Г., Калабин Г.А, Калечиц и др.* Химия и переработка угля. М.: «Химия». 336 с. 1988

461. *Стрижакова Ю.А., Усова Т.В., Ваничкина Т.Н., Жагфаров Ф.*Г. Термолиз кашпирских горючих сланцев // Башкирский химический журнал. Т. 16. № 3. С. 31—33. 2009

462. *Савельев В.В., Головко А.К., Камьянов В.Ф.* Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термолизе в среде воды // Известия Томского политехнического университета. Т. 323. № 3. С. 52—58. 2013

463. *Гончаров И.В., Самойленко В.В. и др.* Типы и катагенез органического вещества баженовской свиты и её возрастных аналогов // Нефтяное хозяйство. № 10. С. 20—25. 2016

464. *Вахин А.В., Онищенко Я.В. и др.* Термическое преобразование битумоида доманиковых отложений Татарстана // Нефтяное хозяйство. № 10. С. 32—34. 2016

465. *Белоусов М.В., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Тюшняков С.Н., Ракипов Д.Ф.* Термодинамика и кинетика процесса термической диссоциации доломита // Известия вузов. Цветная металлургия. № 2. С. 18—25. 2016

466. *Braun R.L.,Chin R.C.Y.* Computer model for in-situ oil shale retorting: effects of gas introduced into the retort // LLLN Report. № 94550. 1977

467. *Nuttall H. E., Guo Tian-Min, Schrader S., Thakur D.S.* Pyrolysis Kinetics of Several Key World Oil Shales // In: Miknis F.P., McKay J.F. (editors) Geochemistry and Chemistry of Oil Shales. Washington DC: American Chemical Society. P. 269—300. 1983

468. Hershkowitz F., Olmstead W.N., Rhodes R.P., Rose K.D. Molecular Mechanism of Oil Shale Pyrolysis in Nitrogen and Hydrogen Atmospheres // In: Miknis F.P., McKay J.F. (editors)

Geochemistry and Chemistry of Oil Shales. Washington DC: American Chemical Society. P. 301—316. 1983

469. *Tiwari P., Deo M.* Detailed Kinetic Analysis of Oil Shale Pyrolysis TGA Data // AIChE Journal. Vol. 58. № 2. P.505—515. 2012

470. *Hillier J.L.* Pyrolysis Kinetics and Chemical Structure Considerations of a Green River Oil Shale and its Derivatives // PhD Thesis. Brigham Young University. 2011

471. *Behar F., Kressnan S. et al.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking // Organic Geochemistry. Vol. 19. №№ 1—3. P. 173—189. 1992

472. Reynolds, J.G., Burnham A.K. Comparison of Kinetic Analysis of Source Rocks and Kerogen Concentrates // Organic Geochemistry. Vol. 23. № 1. P. 11—19. 1995

473. *Al-Ayed O.S., Sulieman Q.A.E.* Variable Activation Energy to Model Oil Shale Pyrolysis Kinetics // Thesis of 27th Oil Shale Symposium. Colorado: Colorado School of Mines. 2007

474. *Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И.* Применение кинетической модели с распределёнными параметрами для описания термодеструкции тяжёлых нефтяных остатков // Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. Т. 1. № 4. 2009

475. *Sütcü H., Pişkin S.* Pyrolysis kinetics of oil shale from Ulukişla, Turkey // Oil Shale. Vol. 26. № 4. P. 491—499. 2009

476. *Xiao J. et al.* Modeling for product distribution in thermal conversion of heavy oil // Pet. Sci. Technol. Vol. 20. P. 605—614. 2002

477. *Yasar M. et al.* Asphaltene and resid pyrolysis: Effect of reaction environment on pathways and selectivities // Energy Fuels. Vol. 15. P. 504—511. 2001

478. *Рихванов Л.П., Усольцев Д.Г., Ильенок С.С., Ежова А.В.* Минералого-геохимические особенности баженовской свиты Западной Сибири по данным ядерно-физических и электронно-микроскопических методов исследований // Известия Томского политехнического университета. Т. 326. № 1. С. 50—63. 2015

479. *McGowan Ch.W.* The analysis of the kerogen of Green River oil shale bycontrolled potential oxidation with perchloric acid // PhD thesis. Ames, Iowa: Iowa State University. 1979

480. *Kribii A., Lemee L., Chaouch A., Ambles A.* Structural study of the Moroccan Timahdit (Y-layer) oil shale kerogen using chemical degradations // Fuel. Vol. 80. № 5. P. 681—691. 2001

481. *Yeboah I.* Characterization and Thermal / Catalytic Upgrading of Kerogen in a Green River Oil Shale // MSc. Chemical Engineering thesis. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology. 2015

482. *Fang C., Li S., Ma G. et al.* Reaction mechanism and kinetics of pressurized pyrolysis of Chinese oil shale in the presence of water // Petroleum Science. Vol. 9. № 4. P. 532—534. 2012

483. *Савельев В.В.* Влияние природы органического вещества на состав продуктов термолиза керогена и асфальтита // диссер. на соиск. уч. степ. к. х. н. Томск. 2010

484. *Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В.* Изменения состава битумоида и химической структуры керогена при гидротермальном воздействии на породу // Геохимия. № 9. С. 819—833. 2013

485. *Камнева А.И., Платонов В.В.* Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия. 1990

486. *Galford J., Quirein J., Westacott D., Witkowsky J.* Quantifying organic porosity from logs // SPWLA 54th Annual Logging Symposium. 2013

489. *Щеколдин К.А.*Обоснование технологических режимов термогазового воздействия на залежи баженовской свиты // диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2016

490. Hazwan Azri M. Accessing the extent of kerogen / bitumen interactions on source rock maturation and hydrocarbon generation // PhD thesis. Nottingham: University of Nottingham. 2013

491. *Морозов Н.В., Беленькая И.Ю., Жуков В.В*. 3D моделирование углеводородных систем баженовской свиты: детализация прогноза физико-химических свойств углеводородов // PROнефть. Научно-технический журнал «Газпром нефти». № 1. 2016

492. *Missal P*. Extraction eines Colorado-Olschiefers mit Wasser in unter- und uberkritischer Phase. Dusseldorf: VDI-Verl. (Ill. – Fortschritt-Berichte. R.3, Verfahrenstechnik / Verein dt. Ing., ISSN 0178-9503; № 164). ISBN 3-18-146403-1. 1988

493. *Юдин Е.Я., Белов С.В., Баланцев С.К. и др*. Охрана труда в машиностроении: Учебник для машиностроительных ВУЗов. Москва: Машиностроение. 432 с. 1983

494. *Зуев Р.В., Ткачёв Е.Н*. Исследование пожаров, связанных с источником малой мощности (в виде тлеющего табачного изделия): Методическое пособие. Красноярск: СЭУ ФПС ИПЛ по Красноярскому краю. 13 с. 2014

495. *Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev N.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V*. Experimental Investigations of Hydrocarbon Fluid Recovery from Hydrothermally Treated Rocks of the Bazhenov Formation // Moscow University Geology Bulletin. Vol. 70. № 4. P. 299—304. 2015

496. *Дудкин В.А., Рухин В.Б., Гремячкин В.М., Власов С.А*. Экспериментальные исследования теплового воздействия на образцы керогена баженовской свиты. Москва: Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского. Препринт № 881. 2008

497. *Sennoune M*. Control of the smoldering front temperature in a carbon- and carbonate-containing porous medium in order to limit CO2 emissions // PhD thesis. Toulouse: Université de Toulouse. 2011

498. *Külaots I., Goldfarb J.L., Suuberg E.M*. Characterization of Chinese, American and Estonian oil shale semicokes and their sorptive potential // Fuel. Vol. 89. P. 3300—3306. 2010

499. *Martins M.F*. The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale: co-current configuration // PhD thesis. Toulouse: Université de Toulouse. 2008

500. *Hazwan M.A*. Accessing the extent of kerogen/bitumen interactions on source rock maturation and hydrocarbon generation // PhD thesis. Nottingham: University of Nottingham. 2013

501. *Kok M.V., Ozgur E*. Combustion performance and kinetics of oil shales // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. Vol. 38. № 8. P. 1039—1047. 2016

502. *Осянин В.А., Климочкин Ю.Н*. Окисление: учебно-методическое пособие. Самара: Самарский государственный технический университет. 90 с. 2014

503. *Субочева М.Ю., Ликсутина А.П., Колмакова М.А., Дегтярев А.А*. Химическая технология органических веществ: учебное пособие. Ч. 3. Тамбов: Тамбовский государственный технический университет. 80 с. 2009

504. *Эммануэль Н.М., Зайков Г.Е., Майзус З.К*. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. Москва: «Наука». 1973

505. *Tunio A.H*. To Investigate the Use of Air Injection to Improve Oil Recovery from Light Oil Reservoirs // PhD. Thesis, 2008

506. Shyamol Chandra Das. A study of oxidation reaction kinetics during an air injection process // Australian School of Petroleum Faculty of Engineering, Computer and Mathematical Science. The University of Adelaide, Australia. 2009

507. *Баратов А.Н., Андрианов Р.А. и др*. Пожарная опасность строительных материалов. М.: «Стройиздат». 1988

508. *Белоусов В.Н., Смородин С.Н., Смирнова О.С*. Топливо и теория горения. Ч.I. Топливо: учебное пособие. СПб.: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров. 84 с. 2011

509. *Хлебников В.Н., Зобов П.М., Антонов С.В., Рузанова Ю.Ф*. Исследование термогазового метода добычи нефти. Кинетические закономерности автоокисления нефти пластов юрского возраста // Башкирский химический журнал. Т. 15. № 4. С. 105—110. 2008

510. *Дьяченко А.Н., Шагалов В.В*. Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 102 с. 2014

511. *Бахтина Г.Д*. Диффузия. Кинетика гетерогенных процессов: Методические указания к лекциям по физической химии. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 28 с. 2011

512. *Эдер В.Г., Замирайлова А.Г., Жигульский И.А*. Литология баженовской свиты в районах Хантейской гемиантеклизы и Межовского мегамыса Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // Геология нефти и газа. № 6. С. 89—98. 2016

513. *Greninger N.B., Watson R.W., Sapko M.J*. Oil Shale Rubble Fires: Ignition and Extinguishment // Report of U.S. Department of the Interior. Bureau of Mines. Pittsburgh Research Center. 1985

514. *By Staff of U.S. Bureau of Mines*. Fire and Explosion Hazards of Oil Shale. Report of Investigations. № 9281. 1989

515. *Правила* устройства электроустановок. 2016

516. Новосёлов А.Г., Дужий А.Б., Голикова Е.Ю. Коэффициенты молекулярной диффузии диоксида углерода в воде // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. №2. 2014

517. *Франк-Каменецкий Д.А*. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография. 4-е издание. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 408 с. 2008

518. *Марголис Л.Я*. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. Москва: «Химия». 328 с. 1977

519. Shi G., Liu Y. Calculation Method for Ignition Temperature and Stable Combustion Temperature of the In-Situ Combustion Process // Advances in Petroleum Exploration and Development. Vol. 10. № 2. P. 117—119. 2015

520. *Рычковский А.А*. Обобщение опыта отечественных и зарубежных учёных в области механизма применения внутрипластового горения // Наука, техника и образование. Т .25. № 7. С. 35—38. 2016

521. *Pauner M.A., Bygbjerg H*. Spontaneous ignition in storage and production lines. Part 3: Investigation of protein powder HP500 // Danish Institute of fire and Security Technology Report. May 2005

522. *Tuomisaari M., Baroudi D., Latva R*. Extinguishing smouldering fires in silos // BRANDFORSK project 745—961. Technical Research Center of Finland, VTT Publications 339. Espoo 1988

523. *Гарднер У. мл., ред*. Химия горения. М.: «Мир». 1988

524. *Barzin Y., Moore R.G., Mehta S.A., Ursenbach M.G., Tabasinejad F.A* Comprehensive Kinetics Model for Light Oil Oxidation. Combustion Reactions under High Pressure Air Injection Process (HPAI). SPE 166483. 2013

525. *Lamribah A., Belkbir L., Jayaweera S.A.A*. Thermogravimetry and infrared spectroscopy of Moroccan oil shales in an oxidative dynamic atmosphere //

526. *Зацепин В.В*. Влияние физико-химических свойств нефти на эффективность разработки месторождений с закачкой воздуха в пласт // Нефтяное хозяйство. № 10. С. 86—89. 2016

527. *Pironi P*. Smouldering Combustion of Organic Liquids in Porous Media for Remediating NAPL-contaminated Soils. PhD thesis. Edinburgh: The University of Edinburgh. 2009

528. *Karimi Gh., Samimi A.Kh*. In-Situ Combustion Process, One of IOR Methods Livening the Reservoirs // Petroleum and Coal, 52(2), P. 139—147. 2010

529. *Sequera B., Moore R.G., Mehta S.A., Ursenbach M.G*. Numerical Simulation of In-Situ Combustion Experiments Operated Under Low Temperature Conditions // SPE-132486-PA. Journal of Canadian Petroleum Technology/ Vol. 49/ № 1, P. 55—64, 2010

530. *Ушакова А.С*. Построение модели реакций окисления нефти для внутрипластового горения по результатам исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Нефтяное хозяйство. № 1. 2014

531. *Хлебников В.Н., Мишин А.С., Зобов П.М. и др*. Моделирование химических стадий термогазового воздействия на вязкую нефть пластов ПК сеноманского горизонта // Башкирский химический журнал. Т. 19. № 3. С. 12—16. 2012

532. *Ушакова А.С*. Исследование окисления нефти на породе по результатам кинетических экспериментов для проектов закачки воздуха // Вестник кибернетики. № 4. С. 105—111. 2015

533. *Bai F., Sun Y., Liu Y. et. al*. Kinetic investigation on partially oxidized Huadian oil shale by thermogravimetric analysis // Oil Shale. Vol. 31. № 4. P. 377—393. 2014

534. *Хлебников В.Н., Зобов П.М., Антонов С.В., Бакулин Д.А., Боксерман А.А*. Исследование кинетических закономерностей автоокисления органического вещества породы баженовской свиты // Башкирский химический журнал. Т. 17. № 3. С. 111—116. 2010

535. *Полозов В.Ф*. Окисление керогена прибалтийских сланцев // Химия и технология продуктов переработки сланцев. Вып. 11. Ленинград: Гостоптехиздат. С. 5—14. 1954

536. *Mahinpey N., Ambalae A., Asghari K*. In Situ Combustion in Enhanced Oil Recovery (EOR): a Review // Chemical Engineering Communications. V. 194. № 8. P. 995—1021/ 2007

537. *Gutierrez D., Moore R.G., Ursenbach M.G., Mehta S.A*. The ABCs of In-Situ-Combustion Simulations: From Laboratory Experiments to Field Scale // SPE- 148754. 2012.

538. *Earnest C.M*. Comparative TG-DTG oxidative profiles of selected American and Australian oil shales. Thermochimica Acta. Vol. 60. P. 171—180. 1983

539. *Landais P., Michels R., Kister J., Dereppe Jean-Marie, Benkhedda* Z. Behavior of Oxidized Type-II Kerogen During Artificial Maturation // Energy and Fuels. Vol. 5. № 6. P. 860—866. 1991

540. *Vučelić D., Krsmanović V.D., Vučelić V. et al*. Partial thermal analysis of kerogen oxidation products // Journal of Thermal Analysis. Vol. 34. № 5. P. 1231—1239. 1988

541. *Wang T.F*. Differential thermal analysis of the reaction properties of raw and retorted oil shale with air // Symposium on Characterisation and Chemistry of Oil Shale / St. Louis: American Chemical Society. 1984

542. *Goldfarb J.L., D'Amico A., Culin Ch., Suuberg E.M., Kulaots I.*

Oxidation Kinetics of Oil Shale Semicokes: Reactivity as a Function of Pyrolysis Temperature and Shale Origin // Energy Fuels. Vol. 27. P. 666—672. 2013

543. *Subasinghe N.D., AkoIekar D.B., Bhargava S.K*. Study of Mineral Reactions of Oil Shale under Different Environmental Conditions using In-situ Hot-stage XRD Analyses // Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing. Vol.14. № 1/2. P.277—286. 2006

544. *Patterson J.H., Hurst H.J, Levy J.H. and Killingley J.S*. Mineral reactions in the processing of Australian oil shales. Fuel Vol. 6. № 9. P. 1119—1123. 1990

545. *Patterson J.H., Hurst H.J., Levy J.H*. Relevance of carbonate minerals in the oil shale processing. Fuel. Vol. 70. № 11. P. 1252—1259. 1991

546. *Zhao R., Liu H., Zhong X., Wang Z., Jin Z., Chen Y., Qiu J*. The Ignition Delay, Laminar Flame Speed and Adiabatic Temperature Characteristics of n-Pentane, n-Hexane and n-Heptane Under O2/CO2 Atmosphere // Qi H., Zhao B. (eds.), Cleaner Combustion and Sustainable World. Berlin: Springer-Verlag. P.57—63. 2013

547. *Cao Zh., Zhao Q.,Yang Q. et. al*. A study of oxidation technique of oil shale // Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil. Beijing. 1988

548. *LeeI. C., Sohn H. Y*. Intrinsic kinetics of low-temperature oxidation of oil shale kerogen // Fuel. V. 65. № 1. P. 129—132. 1986

549. *Premovic´ P.I., Bojic´ J.R., Tonsa I.R*. Kerogenization of Asphaltenes by Air Oxigen: The Heimar (bold Petroleum Seepage) Sandstone from the Dead Sea // Journal of Scientific and Industrial Research. Vol. 58. P. 443—449. 1999

550. *Coburn T.T., Ganesan P*. Air oxidation of Eastern oil shales of Kentucky. II. The effects of ambient autoxidation // Liquid Fuels Technology. 1983

551. *Zhongyang Luo, Kefa Cen*. Influence of Metal Additives on Pyrolysis Behavior of Bituminous Coal by TG-FTIR Analysis // Qi H., Zhao B. (eds.), Cleaner Combustion and Sustainable World. Berlin: Springer-Verlag. P. 57—63. 2013

552. *Fadaei H., Castanier L., Kamp A.M., Debenest G., Quintard M., Renard G*. Experimental and Numerical Analysis of In-Situ Combustion in a Fractured Core // SPE Journal. P. 358—373. June 2011

553. *Tingas J*. Numerical Simulation of Air Injection Processes in High Pressure Light and Medium Oil Reservoirs. PhD thesis. Bath, Somerset, U. K.: University of Bath. 2000

554. *Fadaei. H*. Etude de la récupération de bruts lourds en réservoir carbonaté fracturé par le procédé de combustion in situ (in English). PhD thesis. Toulouse: Université de Toulouse. 2009

555. *Schulte W.M., De Vries A.S*. In situ combustion in naturally fractured heavy oil reservoirs // Society of Petroleum Engineers Journal. Vol. 25. № 1. P. 67—77. 1985

556. *Greaves M., Javanmardi J., Field W*. In situ combustion in fractured heavy oil reservoir // The 6th IOR symposium. Stavanger, Norway. 1991

557. *Awoleke O.G*. An experimental investigation of in situ combustion in heterogeneous porous media // Master's thesis. Stanford: Stanford University. 2007

558. *Tabasinejad F., Karrat R., Vossoughi S*. Feasibility study of in situ combustion in naturally fractured heavy oil reservoirs // SPE – 103969-MS. 2006

559. *Craig F.F.Jr., Parrish D.R*. A multi-pilot evaluation of the COFCAW process // Journal of Petroleum Technology. P. 659—666. 1974

560. *Fadaei H., Quintard M., Debenest G., Kamp A.M., Renard G*. How the In-Situ Combustion Process Works in a Fractured System: Two-Dimensional, Core and Block Scale Simulation // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. DOI:10.2118/117645-MS. February 2010

561. *Premovic` P.I., Tonsa I.R., Pajovic` M.T., Lopez L., Monaco S.L.,Dordevic` D.M., Pavlovic` M.S*. Electron spin resonance study of the kerogen / asphaltene vanadyl porphyrins: air oxidation // Fuel. Vol. 80. P. 635—639. 2001

562. *Faure P., Landais P., Griffault L*. Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation // Fuel. Vol. 78. № 13. P. 1515—1525. 1999

563. *BP EnergyOutlook*. 01.2017

564. *Орёл А*. Разработка трудноизвлекаемых запасов связана с инвестиционными рисками // Нефть и жизнь. Т.108. № 8. 2016

565. *Блинов С.А*. Молекулярно-поверхностные явления в поровом пространстве нефтяных коллекторов и их влияние на фильтрационно-ёмкостные и физико-химические свойства // диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Уфа. 1999.

566. *Злочевская Р.И*. Связанная вода в глинистых грунтах. Москва: издательство МГУ. 176 с. 1969

567. *Кусаков М.М., Мекеницкая Л.И*. Исследования состояния связанной воды на моделях газовых и нефтяных коллекторов // Труды МИНХ и ГП. Ленинград: «Гостоптехиздат». Вып. 25. С. 302—314. 1959

568. *Тульбович Б.И*. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. Пермь: Пермское книжное издательство. 274 с. 1975

569. *Schlumberger*. Recent Advances in the Characterization of Unconventional Reservoirs with Wide-Azimuth Seismic Data // SPE Paper № 1580020. 2013

570. *Walton I., McLennan J*. The Role of Natural Fractures in Shale Gas Production // in Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing, Bunger A.P., McLennan J., Jeffrey R., editors: InTech. ISBN 978-953-51-1137-5. DOI: 10.5772/45724. 2013

571. *Спивак А.И., Попов А.Н*. Разрушение горных пород при бурении скважин. Учебник для вузов. Москва: «Недра». 208 с. 1986

572. *Кашников Ю.А., Ашихмин С.Г*. Механика горных пород при разработке месторождений углеводородного сырья. Москва: ООО «Недра-Бизнесцентр». 467 с. 2007

573. *Britt L.K. , Schoeffler J*. The Geomechanics Of A Shale Play: What Makes A Shale Prospective! // SPE Paper 125525. SPE Eastern Regional Meeting. Charleston, West Virginia, USA. 2009

574. *Patrusheva N., Pervukhina M., Lebedev M., Dautriat J.,Dewhurst D.N*. Changes in Microstructure and Elastic Properties of Mancos Shale after Pyrolysis // 76th EAGE Conference and Exhibition. 2014

575. *Zargari S*. Effect of thermal maturity on nanomechanical properties and porosity in organic rich shales (a Bakken shale case study) // PhD thesis. Colorado School of Mines. 2015

576. *Ищенко А.Н*. О перспективах развития ТЭК России // Недропользование – XXI век. № 1. С. 12—13. 2017

577. *Заграновская Д.Е., Коробов А.Д., Жуков В.В., Стрижнев К.В*. Определение генезиса нетрадиционных коллекторов с целью картирования перспективных площадей свободной нефти в отложениях баженовского горизонта на примере Пальяновской площади Красноленинского месторождения // Недропользование – XXI век. № 1. С. 24—35. 2017

578. *Fuyong Yan F., De-hua Han*. Measurement of elastic properties of kerogen // SEG Annual Meeting. Houston. 2013

579. *Alsinan S., Vanorio T*. Characterization of Green River Kerogen upon Induced Maturation // American Geophysical Union Fall Meeting. abstract № MR41C-2657. 2015

580. *Carcione J.M., Avseth P*. Rock-physics templates for hydrocarbon source rocks. Report for Tullow Oil plc. 2014

581. Xuan Qin, De-hua Han, Luanxiao Zhao. Rock Physics Modeling of Organic-rich Shales with Different Maturity Levels // SEG Denver Annual Meeting. 2014

582. *Zargari S., Prasad M*. Thermal Maturity and Elastic Properties of Kerogen-rich Rocks // 3-rd International Workshop on Rock Physics. Perth, Australia. 2015

583. *Uvarova Y.A.,Yuricov A., Lebedev M., Shulakova V., Chennel M.B., Dewhurst D.N*. Microstructural characterization of organic-rich shale before and after pyrolysis // Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal. P. 249—258. 2014

584. *Киреева Т.А., Казак Е.С*. Поровые растворы пород баженовской свиты Западной Сибири и их изменение в результате гидротермальной проработки // Геология нефти и газа. № 1. С. 83—91. 2017

585. *Зубков М.Ю*. Тектоногидротермальные процессы в юрских отложениях Западной Сибири // Геология нефти и газа. № 1. С. 64—80. 2017

586. *Luanxiao Zhao, Xuan Qin, De-Hua Han, Jianhua Geng, Zhifang Yang, Hong Cao*. Rock-physics modeling for the elastic properties of organic shaleat different maturity stages // Geophysics. Vol. 81. № 5. P. D527—D541. 2016

587. *Allan A.M., Clark A.C. , Vanorio T., Kanitpanyacharoen W., Wenk H.-R*. On the evolution of the elastic properties of organic-rich shale upon pyrolysis-induced thermal maturation // Geophysics. Vol. 81. № 3. P. D263—D281. 2016

588. *Hiroki Sone, Zoback M.D*. Mechanical properties of shale-gas reservoir rocks – Part 1:Static and dynamic elastic properties and anisotropy // Geophysics. Vol. 78. № 5. P. D381—D392. 2013

589. *Hiroki Sone, Zoback M.D*. Mechanical properties of shale-gas reservoir rocks — Part 2: Ductile creep, brittle strength, and their relation to the elastic modulus // Geophysics. V. 78. № 5. P. D393—D402. 2013

590. *Yi Yang , Zoback M.D*. The role of preexisting fractures and faults during multistage hydraulic fracturing in the Bakken Formation // Interpretation. Vol. 2. № 3. P. SG25—SG39. 2014

591. *Sonnenberg S.A., Appleby S.K., Sarg J.R*. Quantitative Mineralogy and Microfractures in the Middle Bakken Formation, Williston Basin, North Dakota // AAPG Annual Convention and Exhibition. Search and Discovery Article № 40628. 2010

592. *Spikes K*. Overview of Rock Property Relationships and Characterization methods for Selected Oil and Gas Shales in North America // Geohorizons (Journal of Society of Petroleum Geophysicists, India). Vol. 16. № 2. P. 18—26. 2012

593. *Buller D., Hughes S., Market J., Spain D., Odumosu T.* Petrophysical Evaluation for Enhancing Hydraulic Stimulation in Horizontal Shale Gas Wells. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Italy. SPE 132990 MS. P. 1—21. 2010

594. *Rickman R., Mullen M., Petre E., Grieser B., Kundert D.* A Practical Use of Shale Petrophysics for Stimulation Design Optimization: All Shale Plays Are Not Clones of the Barnett Shale. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, USA. SPE 115258. 2008

595. *Муратшин Д.Р.* Анализ эффективности геолого-технических мероприятий с учётом геомеханических и фильтрационных свойств породТарасовского месторождения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». № 1. С. 121—136. 2012

596. *Миклашевич И.А.* Траектория трещины в неоднородных средах при плоском нагружении // Механика композиционных материалов и конструкций. Т. 6. № 3. С. 408—418. 2000

597. *Миклашевич И.А.* Влияние структурной неоднородности на процессы стохастизации и регуляризации процессов деформирования и разрушения твёрдых сред // диссер. на соиск. уч. степ. д. ф.–м. н. Чебоксары. 2004

598. Латышев О.Г., Корнилков М.В. Направленное изменение фрактальных характеристик, свойств и состояния пород поверхностно-активными веществами в процессах горного производства. Екатеринбург: Уральский государственный горный университет. 407 с. 2016

599. *Oliver G.M., Ly C.V., Spence G., Rael H.* A new approach to measuring rock properties data from cores and cuttings for reservoir and completions characterization: an example from the Bakken Formation // Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions. Vol. 63. P. 563—568. 2013

600. *Shahid A.S.A., Fokker P.A., Rocca V.* A Review of Numerical Simulation Strategies for Hydraulic Fracturing, Natural Fracture Reactivation and Induced Microseismicity Prediction // The Open Petroleum Engineering Journal. Vol. 10. 2017

601. *Philipp S.L., Afşar F., Gudmundsson A.* Effects of mechanical layering on hydrofracture emplacement and fluid transport in reservoirs // Frontiers in Earth Science. Vol. 1. № 4. 2013

602. *Акулич А.В.* Взаимное влияние растущей трещины гидроразрыва и природного разлома коллектора пласта // диссер. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н. Москва: МГУ. 2011

603. *Байкин А.Н.* Динамика трещины гидроразрыва пласта в неоднородной пороупругой среде // диссер. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н. Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет. 2016

604. Kresse O., Xiaowei Weng. Hydraulic Fracturing in Formations with Permeable Natural Fractures // in Bunger A. P., McLennan J., Jeffrey R., ed. Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing: InTech. Chapter 14. 2013

605. *Yaghoubi A., Zoback M.* Hydraulic fracturing modeling using a discrete fracture network in the Barnett shale//Stanford University. Research. 2015

606. Есипов Д.В., Куранаков Д.С., Лапин В.Н., Чёрный С.Г. Математические модели гидроразрыва пласта // Вычислительные технологии. Т. 19. № 2. 2014

607. *ДуркинС.М., ХасановА.И.* Разработка трудноизвлекаемых запасов – основная задача будущего // Известия Коми научного центра Уральского отделения РАН. Т. 25. № 1. С. 74—79. 2016

608. *Zhang X., Jeffrey R.G, Thiercelin M.* Effects of Frictional Geological Discontinuities on Hydraulic Fracture Propagation // SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, Texas, U.S.A. Paper SPE 106111. 2007

609. *ПостниковА.В., Гутман И.С., Постникова О.В. и д*р. Разномасштабные исследования геологической неоднородности баженовской свиты как основа для оценки её углеводородного потенциала // Нефтяное хозяйство. №3. С. 8—11. 2017

610. *Борисенко С.А., Богданович Н.Н., Козлова Е.В., Спасенных М.Ю., Заграновская Д.Е*. Оценка лиофильности пород баженовской свиты методами адсорбции и ядерной магнитной релаксометрии // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 12—16. 2017

611. *Козлова Е.В., Спасенных М.Ю., Калмыков Г.А. и др*. Баланс углеводородных соединений нефтяного ряда в пиролизуемом органическом веществе баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 18—21. 2017

612. *Попов Ю.А.,Попов Е.Ю., Чехонин Е.М. и др*. Исследования баженовской свиты с применением непрерывного профилирования тепловых свойств на керне // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 22—27. 2017

613. *БондаренкоТ.М., Попов Е.Ю., Черемисин А.Н., Козлова Е.В. и др*. Лабораторное моделирование процесса закачки воздуха высокого давления на месторожденияхбаженовской свиты //Нефтяное хозяйство. № 3. С. 34—39. 2017

614. *Бондаренко Т.М., Мухаметдинова А.З., Попов Е.Ю., Черемисин А.Н., Калмыков А.Г., Карпов И.А*. Анализ изменения свойств пород баженовской свиты в результате закачки воздуха высокого давления на основе лабораторного моделирования // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 40—44. 2017

615. *Попов Е.Ю., Черемисин А.Н., Куликов Л.А., Карпов И.А*. Оценка изменения фильтрационно-ёмкостных свойств пород баженовской свиты в процессе моделирования гидротермального воздействия // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 44—49. 2017

616. *Никитина Е.А., Толоконский С.И., Гришин П.А*. Особенности теплового воздействия на керогенсодержащую породу баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. № 2. С. 68—71. 2017

617. *Eseme E., Urai J.L., Krooss B.M., Littke R*. Review of mechanical properties of oil shales: implications for exploitation and basin modeling // Oil Shale. Vol. 24. № 2. P. 159—174. 2007

618. *Eseme E*. Oil shales: Compaction, Petroleum Generation and Expulsion / /PhD thesis. Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. 2006

619. *Ахметов Р.Т., Мухаметшин В.В., Андреев А.В*. Интерпретация кривых капиллярного давления при смешанной смачиваемости // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. № 4. С. 40—43. 2017

620. *Авчан Г.М., Матвеенко А.А., Стефанкевич З.Б*. Петрофизика осадочных пород на больших глубинах. Москва: «Недра». 224 с. 1979

621. *Бёрч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г*. Справочник для геологов по физическим константам. Москва: Издательство иностранной литературы. 303 с. 1949

622. *Добынин В.М., Вендельштейн Б.Ю., Кожевников Д.А*. Петрофизика, Учебник для вузов. Москва: «Недра». 368 с. 1991

623. *Физические* свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика / под ред. Дортман Н.Б. Москва: «Недра». 455 с. 1984

624. *Макаров П.В.* Математическая многоуровневая модель упругопластического деформирования структурно-неоднородных сред // автореферат диссер. на соиск. уч. степ. д. т. н. Томск. 1995

625. *Паламарчук Т.А. и др.* Кластерно-иерархические структуры в массиве горных пород как одна из форм самоорганизации породного массива // Геотехническая механика. № 83. С. 91—104. 2009

626. *Баюк И.О.* Междисциплинарный подход к определению эффективных физических свойств коллекторов углеводородов // Технологии сейсморазведки. № 4. С. 75—82. 2011

627. *Баюк И.О., Постникова О.В., Рыжков В.И., Иванов И.С.* Математическое моделирование анизотропных эффективных упругих свойств карбонатных коллекторов сложного строения // Технологии сейсморазведки. № 3. С. 42—55. 2012

628. *Баюк И.О.* Основные принципы математического моделирования макроскопических физических свойств коллекторов углеводородов // Технологии сейсморазведки. № 4. С. 5—18. 2013

629. *Баюк И.О.* Междисциплинарный подход к прогнозированию макроскопических и фильтрационно-ёмкостных свойств коллекторов углеводородов //диссер. на соиск. уч. степ. д. ф.-м. н. Москва. 2013

630. *Баюк И.О.* Роль теории эффективных сред в современной разведочной геофизике // Презентация. EAGE. Школа «Петромодель». Петергоф. 2012

631. *Алхименков Ю.А.* Применение теории эффективных сред для моделирования эффективных упругих свойств коллекторов углеводородов.

632. *Шермегор Т.Д.* Теория упругости микронеоднородных сред. Москва: «Наука». 400 с. 1977

633. *Макаров П.В., Шилько Е.В. и др.* Изучение фундаментальных закономерностей развития неупругой деформации в геологических материалах и средах с иерархически организованной внутренней структурой вблизи критического состояния. Томск: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. 2015

634. *Псахье С.Г., Шилько Е.В., Смолин А.В. и др.* Развитие подхода к моделированию деформирования и разрушения иерархически организованных гетерогенных, в том числе контрастных, сред // Физическая мезомеханика. Т. 14. № 3. С. 27—54. 2011

635. *Шилько Е.В.* Персоналия. Лаборатория компьютерного конструирования материаловИнститута физики прочности и материаловедения СО РАН

636. *Шилько Е.В.* Развитие подхода клеточных автоматов дляописания процессов деформации и разрушенияхрупких материалов и сред со сложной структурой // диссер. на соиск. уч. степ. д. ф.-м. н. Томск. 2006.

637. *Аладьев В.З.* Классические однородные структуры. Клеточные автоматы: Fultus Publishing. ISBN I-59682-137-X. 2009

638. *Лобанов А.И.* Модели клеточных автоматов // Компьютерные исследования и моделирование. Т. 2. № 3. С. 273—293. 2010

639. *Шилько Е.В., Дмитриев А.И. и др.* Анализ прочностных характеристик лигнита на основе моделирования методом подвижных клеточных автоматов // Физическая мезомеханика. Т. 3. № 4. С. 63—69. 2000

640. *Димаки А.В, Шилько Е.В., Астафуров С.В., Коростелев С.Ю., Псахье С.Г*. Связанная модель флюидонасыщенных пористых материалов, основанная на совмещении дискретного и континуального подходов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. № 4. С. 68—101. DOI: 10.15593/perm.mech/2014.4.03. 2014

641. *Lisjak A., Grasselli G*. A review of discrete modeling techniques for fracturing processes in discontinuous rock masses // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. № 3. P. 1—14. 2014

642. *Зубко И.Ю*. Метод клеточных автоматов в математическом моделировании. Презентация. Пермь: Пермский государственный технический университет. 2013

643. *Шпильман А.В., Натчук Н.Ю*. Моделирование трещиноватых резервуаров с использованием технологий Французского института нефти (IFP) // Бурение и нефть. № 5. С. 22—24. 2012

644. *Брехунцов А.М., Нестеров И.И. (мл.), Нечипорук Л.А*. Современное состояние и перспективы освоения ресурсов нефти и газа юрских горизонтов Западной Сибири в свете прогнозов академика И.М. Губкина // Геология и геофизика. Т. 58. № 3—4. С. 445—454. 2017

645. *Полищук А.М., Власов С.А., Салганик Р.Л. и др*. Проблема интенсификации добычи нефти из коллекторов месторождений Западной Сибири // Бурение и нефть. № 10. С. 30—35. 2003

646. *Гришин П.А., Жидкова Е.В., Никитина Е.А., Толоконский С.И*. Кинетика окислительных процессов керогенсодержащих пород баженовской свиты при термическом воздействии // В сб. «Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений. Труды ОАО ВНИИнефть». Вып. 151**.** М.: ОАО «ВНИИнефть». 154 с. 2014

647. *Зубков М.Ю*. Кероген черных сланцев – источник вторичной пористости // В сб. «Геохимия сложнопостроенных месторождений нефти и газа. Труды ЗапСибНИГНИ». Тюмень: ЗапСибНИГНИ. С. 62—71. 1988

648. *Зубков М.Ю., Прямоносова И.А*. Особенности минерального состава битуминозных отложений баженовской свиты // В сб. «Проблемы геологии и нефтегазоносности верхнепалеозойских отложений Сибири». Новосибирск: СНИИГГИМС. С. 67—74. 1984

649. Зубков М.Ю. Процессы нефтегенерации и формирование пустотного пространства за счёт керогена Баженовской свиты // Горные ведомости. № 8.С.22—38. 2015

650. *Hu M., Cheng Z., Zhang M., Liu M*. Effect of Calcite, Kaolinite, Gypsum, and Montmorillonite on Huadian Oil Shale Kerogen Pyrolysis. Energy and Fuels. № 28. P. 1860—1867. 2014

651. *Фомкин А.В., Боксерман А.А., Гришин П.А., Толоконский С.И., Жидкова Е.В*. Роль пластового давления в процессах самовоспламенения при термогазовом воздействии // В сб. «Технологии повышения нефтеотдачи разрабатываемых месторождений. Труды ВНИИнефть». Вып. 150. Москва: ВНИИнефть. 142 с. 2014

652. *Калмыков А.Г., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А. и др*. Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации // Георесурсы. Т. 2. С. 165—172. 2017

653. *Гутман И.С., Потемкин Г.Н., Постников А.В., Постникова О.В., Козлова Е.А., Алексеев А.А., Карпов И.А*. Методические подходы к подсчёту запасов и оценке ресурсов баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 28—32. 2017

654. *Гутман И.С., Постников А.В., Постникова О.В. и др*. Методические подходы к выделению зональных интервалов в собственно баженовской свите в связи с подсчётом запасов и оценкой ресурсов // Недропользование XXI век. № 6. С. 80—87. 2016

655. *Elgmati M., Hao Zhang, Baojun Bai, Flori R., Qi Qu*. Submicron-Pore Characterization of Shale Gas Plays // SPE 144050. 2011.

656. *Методические* указания по комплексированию и этапности выполнения геофизических, гидродинамических и геохимических исследований нефтяных и нефтегазовых месторождений. РД 153-39.0-109-01. Москва: Минэнерго РФ. 2002

657. *Методическое* руководство по гидродинамическим исследованиям сложнопостроенных залежей. РД-39-0147035-234-88. Москва: Миннефтегазпром, ВНИИ. 1989

658. *Методическое* руководство по технологии проведения индикаторных исследований и интерпретации их результатов для регулирования и контроля процесса заводнения нефтяных залежей. РД 39-0147428-89. Грозный: СевКавНИПИнефть. 1989

659. *Юдин В.А*. Принципы количественной интерпретации данных индикаторного метода для простейшей модели заводнённого участка. М.: ВИНИТИ. № 6447 – 82. Деп. Год?

660. *Landa J.L., Horne R.N*. A Procedure to Integrate Well Test Data, Reservoir Performance History and 4-D Seismic Information into a Reservoir Description // Annual Technical Conference and Exhibition. San-Antonio. Texas. 1997

661. *Золоева Г.М., Фарманова Н.В., Царёва Н.В. и др*. Изучение карбонатных коллектров методами промысловой геофизики. – Москва: «Недра». 176 с. 1977

662. *Юдин В.А., Соколовский Э.В., Хозяинов М.С., Зайцев В.И*. Применение тритиевого индикатора для контроля за разработкой нефтяных месторождений в СССР. Москва: ВНИИОЭНГ. 1982

663. *Юдин В.А., Неретин В.Д., Петросян Л.Г*. Физические предпосылки использования управляемых воздействий при геофизических исследованиях скважин. Москва: ВИЭМС. 1977

664. *Берман Л.Б., Нейман В.С., Каргер М.Д., Юдин В.А. и др.* Промысловая геофизика при ускоренной разведке газовых месторождений. Москва: «Недра». 246 с. 1987

665. *Михайлов Н.Н*. Изменение физических свойств горных пород в околоскважинных зонах. Москва: «Недра». 151 с. 1987

666. *Юдин В.А*. Основы использования фильтрационных процессов в прискважинной зоне пласта при промыслово-геофизических исследованиях. Москва: ВИЭМС. 1980

667. *Журавлёв О.Е*. Влияние структуры парамагнитных ионных жидкостей на их физико-химические свойства // Диссер. на соиск. уч. степ. к. х. н. Тверь. 2010

668. *Бурмистр М.В., Свердликовская О.С., Бурмистр О.М., Феденко О.А*. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей //естник Удмуртского Университета. Физика. Химия. Вып. 1. С. 55—68. 2012

669. *Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С*. Синтез полимеров в ионных жидкостях // Рос.хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). Т. XLVIII, № 6. С. 40—50. 2004

670. *Измайлова М.Ю., Рычагов А.Ю., Деньщиков К.К. и др*. Электрический суперконденсатор на основе ионной жидкости // Электрохимия. Т. 45. № 8. С. 1014—1015. 2009

671. *Плешакова Н.В., Артемкина Ю.М., Седдон К.Р., Щербаков В.В*. Изучение электропроводности некоторых ионных жидкостей в широком интервале температур // Успехи в химии и химической технологии. Т. 21. № 3 (71). С. 33—36. 2007

672. *Каталог* ионных жидкостей, производимых компанией Sigma-Aldrich

673. *Мясникова Д.А*. Получение, свойства и применение для определения биологически активных органических соединений плёнок (целлюлоза – ионная жидкость) // Диссер. на соиск. уч. степ.к. х. н. Москва. 2015

674. *Жеренкова Л.В., Макеева И.В., Павлов А*.С. Структурные свойства ионных жидкостей. Теория интегральных уравнений. // Вестник Тверского государственного университета. Химия. № 8. С. 62—68. 2009

675. *Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В*. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // Российский химический журнал. Т. LII. № 2. С. 80—91. 2008

676. *Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.*А. Ионные жидкости как каталитические среды // Российский химический журнал. Т. XLVIII. № 6. С. 13—35. 2004

677. *Игнатьев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х*. Новые перспективные ионные жидкости // Российский химический журнал. Т. XLVIII. № 6. С. 36—39. 2004

678. *Вольпин С.Г., Ломакина О.В., Афанаскин И.В., Юдин В.А*. Особенности геологического строения и энергетического состояния залежи в отложениях баженовской свиты // Conference «Geopetrol 2014: Exploration and production of oil and natural gas reservoirs – new technologies, new challenges». Krakow. Papers. P. 85—95. 2014

679. *Bogatkov D*. Integrated Modeling of Fracture Network System of the Midale Field. MS thesis. Edmonton, Alberta, Canada: University of Alberta. 2008.

680. *Bourbiaux B., Basquet R., Cacas M.-Ch. et al*. An integrated Workflow to Account for Multi-Scale Fractures in Reservoir Simulation Models: Implementation and Benefits // SPE 78489. 2002

681. *Lange A., Bouzian J., Bourbiaux B*. Tracer-Test Simulation on Discrete Fracture Network Models for the Characterization of Fractured Reservoirs // SPE 94344. 2005

682. *Lange A., Basquet R., Bourbiaux B*. Hydraulic Characterization of Faults and Fractures Using a Dual Medium Discrete Fracture Network Simulator // SPE 88675. 2004

683. *Lange A., Fourno A. et. al*. Workflow and Analysis Tools for the Characterization of Fractured Reservoirs // AAPG International Conference and Exhibition, Cape Town, South Africa. Search and Discovery Article №40424. 2008

684. *Sarda S., Jeannin L., Basquet R., Bourbiaux B*. Hydraulic Characterization of Fractured Reservoirs: Simulation on Discrete Fracture Models // SPE 66398. 2001

685. *Чернокожев Д.А*. Совершенствование технологии индикаторных исследований для оценки фильтрационной неоднородности межскважинного пространства нефтяных пластов // Диссер. на соиск.уч. степ. к. т. н. Дубна. 2008

686. *Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.Л*. Трассерные методы изучения нефтегазовых пластов. Москва: «Недра». 157 с. 1986

687. *Zemel B*. Tracers in the oil field. Amsterdam. Elsevier Science. 487 P. 1995

688. *Хозяинов М.С., Соколовский Э.В., Чернокожев Д.А*. Индикаторные фильтрационные исследования нефтяных месторождений. Saarbrücken: Palmarium acad. publ., cop. 171 с. 2014

689. *Кривова Н.Р*. Разработка и исследование системы эксплуатации коллекторов многопластовых месторождений с разрывными нарушениями // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Тюмень. 2009

690. *Технология* полииндикаторного контроля фильтрации нагнетаемой в пласт воды с использованием индикаторов радикального типа. РД 39-0147716-206-87. Уфа: ВНИИнефтепромгеофизика. 1987

691. *Bjørnstrand T*. Yeavy Oil Reservoirs: Fluid Tracing Chellenges // Presentation. Kjeller, Norway. 2011

692. *Терновая С.В., Тарасов М.Г., Трунов Н.М. и др*. «Результаты индикаторных исследований на Зап.-Варьёганском нефтяном месторождении», Учёные записки геолого-географического факультета, Ростов н/Д, С. 156—168. 2004

693. *Федорчук М.Ю., Анисимов Л.А., Воронцова И.В., Валиуллина Н.В., Трунов Н.М*. Контроль за разработкой сложнопостроенных коллекторов комплексом гидродинамических и трассерных исследований скважин // Геология, география и глобальная энергия. Геология, поиски и разведка нефти и газа. № 3 (50). С. 68—79. 2013

694. *Анисимов Л.А., Воронцова И.В., Левченко В.С*. Исследование резервуаров с помощью трассеров на месторождениях ОАО «ЛУКОЙЛ» // Нефтяное хозяйство. № 3. С. 27—31. 2014

695. *Конев Д.А*. Исследование нефтяных пластов с помощью индикаторного метода // VI Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум». 2014

696. *Компания* ПНП-Сервис (Самара)

697. *Белорай Я.Л. и др*. Способ и устройство для магнитно-индикаторного трассирования нефтяных месторождений // Патент РФ RU 2352774

698. *Букин И.И., Ганиев Р.Р., Асанбаев Д.Н., Калмацкий СП*. Определение скорости и направления фильтрации по пласту нагнетаемой воды с помощью индикаторов // В сб. «Труды БашНИПИнефть». № 62. Уфа: БашНИПИнефть. С. 65—71. 1981

699. *Букин И.И*. Контроль за перемещением нагнетаемых в пласт жидкостей индикаторами радикального типа // Нефтяное хозяйство. № 10. 1981

700. *Abbaszadeh-Dehghani M., Brigham W.E*. Analysis of Unit Mobility Ratio Well-to-Well Tracer Flow to Determine Reservoir Heterogeneity. SUPRI Report No. 36. Stanford: Stanford University. 1982

701. *Астахов С.М*. Кинетические спектры реакций преобразования органического вещества нефтегазоматеринских отложений // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 11. № 1. 2016

702. *Чураев Н.В*. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. Москва: «Химия». 272 с. 1990

703. *Компания* «Системы для Микроскопии и Анализа» (СМА)

704. *Вахрушева И.А., Гильманов Я.И*. Новые подходы к изучению керна нефтематеринских пород. Комплексные исследования // В сб. «Технологии отбора и комплексные исследования керна баженовской и абалакской свит Западной Сибири». Ханты-Мансийск: НАЦРН им. В.И. Шпильмана. 2015

705. *Чугунов С.С., Казак А.В., Черемисин А.Н.* Комплексирование методов рентгеновской микротомографии и трёхмерной электронной микроскопии при исследовании пород баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. № 10. С. 44—49. 2015

706. *Ваэль Абдалла, Бакли Дж.С., Карнеги Э., Эдвардс Дж., Херольд Б. и др.* Основы смачиваемости // Нефтегазовое обозрение. 2007

707. *Алишаев М.Г., Розенберг М.Д., Теслюк Е.В.* Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений. Москва: «Недра». 271 с. 1985

708. *Алексеева К.О., Аксаков А.В.* Моделирование задач двухфазной неизотермической фильтрации на основе уравнения Рапопорта–Лиса // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. Т. 18. № 1 (62). С. 174—179. 2014

709. *Байгереев Д.Р.* Экономичные разностные схемы для задачи трёхфазной неизотермической фильтрации в переменных глобальное давление, насыщенность, температура // Диссер. на соиск. уч. степ. PhD. Республика Казахстан. Усть-Каменогорск. 2017

710. *Бочаров О.Б., Осокин А.Е.* Численное моделирование автомодельного режима термокапиллярной пропитки // Сибирский журнал индустриальной математики. Т. 1. № 2. С. 73—80. 1998

711. *Осокин А.Е.* Автомодельные задачи неизотермической двухфазной фильтрации и теплового пограничного слоя // Диссер. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н.: Горно-Алтайск, Новосибирск. 1998

712. *Титов А.П.* Повышение нефтеотдачи неоднородных по проницаемости пластов в условиях неизотермической фильтрации // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Уфа. 2008

713. *Ашмян К.Д., Юдин В.А., Королёв А.В., Миронов Д.Т., Афанскин И.В., Вольпин С.Г.* Проблемы и задачи изучения углеводородов баженовской свиты для применения метода термогазового воздействия // Труды НИИСИ РАН. Т. 6. № 1. 2016

714. *Попов Ю.А., Паршин А.В., Калмыков Г.А. и др.* Новые методы тепловой петрофизики как эффективный инструмент исследований пород баженовской свиты // «Геология разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами»: докл. Геленджик. 18—21.09 2012

715. *Аюнов Д.Е., Дучков А.Д., Соколова Л.С.* Теплопроводность пород баженовской свиты // Международный научный конгресс «Интерэкспо-Гео-Сибирь-2015». Новосибирск. 04.2015

716. *Чехонин Е., Паршин А., Писаренко Д., Попов Ю., Ромушкевич Р., Сафонов С., Спасенных М.*Теплофизические свойства пород-коллекторов // Нефтегазовое обозрение. Т. 24. № 3. осень 2012

717. *Паникаровский В.А.* Разработка методов исследования пород-коллекторов с целью повышения продуктивности скважин // Диссер. на соиск. уч. степ. д. т. н. Москва. 2004

718. *Гладков П.Д., Рогачёв М.К.* Особенности реализации систем заводнения в условиях продуктивных горизонтов неокомского комплекса Западной Сибири. «Нефтегазовая геология. Теория и практика». 2012

719. *Jin G., Patzek T.W. and Silin D.B.* Direct Prediction of Absolute Permeability of Unconsolidated and Consolidated Reservoir Rock. SPE № 90084. 2004

720. *Oren P.E., Bakke S. and Rueslatten H.G*. Digital Core Laboratory: Rock and Flow Properties Derived from Computer Generated Rocks // International Symposium of the Society of Core Analysts. Paper № SCA2006-21. Trondheim, Norway. 2006

721. *Бикулов Д.А*. Моделирование явлений переноса в пористых средах на гибридных суперкомпьютерных системах // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2015

722. *Пономарев А.А*.«Цифровая петрофизика» при изучении коллекторов трудноизвлекаемых запасов // В сб. «Проблемы геологии и освоения недр». Труды XX Международного симпозиума им. акад. М.А.Усова. Томск: Национальный исследовательскийТомскийуниверситет. 2016

723. *Tilke P*. Digital Petrophysics: Imaging, Modeling, and Experimental Challenges Related to Porous Media in Oil Fields // Handbook of Porous Media (Edition 3). Chapter 22: CRC Press. 2015

724. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д*. Порометрия. Москва: «Химия». 176 с. 1988

725. *Ромм Е.С*. Структурные модели порового пространства горных пород. Ленинград: «Недра». 240 с. 1985

726. *Джафаров И.С., Хафизов С.Ф., Сынгаевский П.Е*. Применение метода ЯМР для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. Москва: «Химия». 439 с. 2002

727. *Коатес Дж.Р и др*. Каротаж ЯМР, принципы и применение. Хьюстон: Халибуртон Энергджи Сервисез. 2001

728. *Аксельрод С.М*. Ядерно-магнитный каротаж в искусственном магнитном поле (по материалам американских геофизических журналов) // Каротажник. № 49. С. 46—63. 1998

729. *Акселърод С.М*. Петрофизическое обоснование ЯМК в поле постоянных магнитов. Методология и результаты лабораторных исследований ЯМР-свойств пород (по публикациям в американской геофизической печати) // Каротажник. № 59. С. 28—47. 1999

730. Аксельрод С.М.. Ядерно-магнитные методы при изучении фильтрационных и емкостных свойств карбонатных коллекторов (по материалам американских публикаций) // Каротажник. № 110. С. 8—37. 2003

731. *Bazargan M., Chen B., Cinar M.et al*. A Combined Experimental and Simulation Workflow to Improve Predictability of In Situ Combustion. SPE 144599. 2011

732. *Васильевский А.В., Никитина Е.А., Толоконский С.И., Чаруев С.А*. Комплексный подход к исследованию процесса закачки воздуха в пласт для повышения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. № 11. С. 102—104. 2016

733. *Рид С.Дж.Б*. Электронно-микрозондовый анализ и растровая электронная микроскопия в геологии. Москва: «Техносфера». 232 с. 2008

734. *Салтыков С.А*. Стереометрическая металлография. Москва: «Металлургия». 375 с. 1970

735. *Russ J.C., Dehoff R.T*. Practical Stereology. New York: Plenum Press. 307 P. 1999

736. *Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н*. Микроскопические методы исследования материалов. Москва: « Техносфера». 375 с. 2007

737. *Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я., Комаров В.Н*. Молекулярный транспорт в узких каналах // Российский химический журнал. Т. LII. № 5. С. 120—127. 2008

738. *Товбин Ю.К*. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. Москва: «Физматлит». 634 с. 2012

739. *Филиппов А.Н., Ханукаева Д.Ю. и др*. Течение жидкости внутри цилиндрического капилляра, стенки которого покрыты пористым слоем (гелем) // Коллоидный журнал. Т. 75. № 2. С. 237—249. 2013

740. *Байков В.А., Колонских А.В., Макатров А.К., Политов М.Е., Телин А.Г*. Нелинейная фильтрация в низкопроницаемых коллекторах. Лабораторные фильтрационные исследования керна Приобского месторождения // Научно-технический вестник ОАО «НК «РОСНЕФТЬ». №31. С. 4—7. 2013

741. *Байков В.А., Колонских А.В., Макатров А.К. и др*. Нелинейная фильтрация в низкопроницаемых коллекторах. Анализ и интерпретация результатов лабораторных исследований керна Приобского месторождения // Научно-технический вестник ОАО «НК «РОСНЕФТЬ». № 31. С. 8—12. 2013

742. *Байков В.А., Колонских А.В., Макатров А.К*.Фильтрация в низкопроницаемых коллекторах: нелинейность, эффективная вязкопластичность // Школа-семинар «Петромодель». 2012

743. *Абросимов А.А*. Разработка методик определения фильтрационно-ёмкостных свойств и остаточной водонасыщенности горных пород по данным рентгеновской томографии и численного моделирования // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2016

744. *Якушина О.А*. Методика и техника изучения природного и техногенного сырья методом рентгеновской томографии // Диссер. на соиск. уч. степ. д. т. н. Дубна. 2012

745. *Карсанина М.В*. Моделирование и реконструкция структуры и свойств пористых сред с помощью корреляционных функций// Диссер. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н. Москва. 2016

746. *Mehmani A., Prodanović M., Javadpour F*. Multiscale, Multiphysics Network Modeling of Shale Matrix Gas Flows//Transport in Porous Media. V. 99. № 2. P. 377—390. 2013

747. *Васильев Р.В., Герке К.М., Карсанина М.В. и др*. Моделирование газопроницаемости сланцев и отложений баженовской свиты в масштабе пор // Тезисы балтийской школы-семинара «Петромодель». 2013

748. *Pan W.X., Bao J., Tartakovsky A.M*. Smoothed particle hydrodynamics continuous boundary force method for Navier-Stokes equations subject to a Robin boundary condition. // Journal of Computational Physics. P. 242—259. 2014

749. *Демьянов А.Ю., Динариев О.Ю., Евсеев Н.В*. Основы метода функционала плотности в гидродинамике. Москва: «Физматлит». 312 с. 2009

750. *Первая* Всероссийская научная конференция «Практическая микротомография». Тезисы. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2012

751. *Материалы* второй Всероссийской научной конференции «Практическая микротомография». Москва: Почвенный Институт им. В.В. Докучаева. 2013

752. *Материалы* третьей Всероссийской научной конференции «Практическая томография». Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский университет. 2014

753. *Третья* Международная конференция «Рентгеновская и компьютерная томография». Тезисы. Москва: «Веста-Принт». 2015

754. *Хозяинов М.С, Вайнберг Э.И*. Вычислительная микротомография – новая информационная технология неразрушающего исследования внутренней

микроструктуры образцов геологических пород // Геоинформатика. № 1. С. 42—50. 1992

755. *Хозяинов М.С, Вайнберг Э.И*. Рентгеновский микротомограф как инструмент изучения образцов горных пород // Материалы международной научной конференции «Геофизика и современный мир». Москва: ВИНИТИ. С. 255. 1993

756. *Wellington, S.L*. X-ray computerized tomography / S.L. Wellington, H.J. Vinegar // Journal of Petroleum Technology. Vol. 39. P. 885—898. 1987

757. *Иванов М.К., Бурлин Ю.К,. Калмыков Г.А, Карнюшина Е.Е., Коробова Н.И*. Петрофизические методы исследования кернового материала (Терригенные отложения). Учебное пособие. Книга 1. Москва: Издательство МГУ. 2008

758. Мизгулин В.В., Штуркин Н.А., Нурканов Е.Ю., Кадушников Р.М., Сафонов С.С. Метод трёхмерного статистического анализа микроструктуры и порового пространства керна по теневым изображениям с рентгеновского микротомографа // Тезисы докладов III научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений». Москва: Изд-во «Нефтяное хозяйство». 2012

759. Oh W, Lindquist B. Image thresholding by indicator kriging // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. Vol. 21. № 7. P. 590—602. 1999

760. *Sergeev Y.M., Spivak G.V., Sasov A.Y., Osipov V.I., Sokolov V.N.,Rau E.I*. Quantitative morphological analysis in a SEM-microcomputer system-I. Quantitative shape analysis of single objects. // Journal of Microscopy. 135. P. 13—25. 1984

761. Schluter S., Weller U., Vogel H.J. Segmentation of X-ray microtomography images of soil using gradient masks // Computers and Geosciences. Vol. 36. P. 1246—1251. 2010

762. *Сырямкин В. И., Бородин В. А., Осипов А.В., Васильев А.В., Глушков Г.С*. Анализ изображений, формируемых рентгеновскими микротомографами // Известия ВУЗов. Приборостроение. Т. 55. № 2. С. 7—10. 2012

763. *Герке К.М., Васильев Р.В., Корост Д.В., Карсанина М.В*. Моделирование в масштабе пор по данным рентгеновской микротомографии // «Практическая томография». Материалы Всероссийской конференции. Москва. С. 23—27. 2013

764. *Щеголькова А.С*. Применение серой шкалы для сегментации результатов компьютерной рентгеновской томографии // Современные тенденции развития науки и технологий. Т. 10. № 1. С. 135—138. 2016

765. *Казанкова О.С., Казначеева А.О*. Возможности программных пакетов сегментации МР-томограмм для количественной оценки тканей // Альманах современной науки и образования. Т. 95. № 5. С. 75—77. 2015

766. *Григорьева Н.В*. Анализ основных существующих методов сегментации изображений компьютерной томографии // Труды VIII Международной конференции «Инновационные научные исследования: теория, методология, практика». Пенза: «Наука и человечество». С. 28—30. 2017

767. *Qingrong Xiong , Baychev T.G., Jivkov A.P*. Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterizations, network constructions and applications to reactive transport // Journal of Contaminant Hydrology. Vol.192. P. 101—117. 2016

768. *Valvatne P.H, Blunt M.J*. Predictive pore-scale modeling of two-phase flow in mixed wet media. // Water Resour Res. Vol. 40. W07406. 2004

769. *Мифтахов Р.Ф., Мясников А.В., Вершинин А.В., Чугунов С.С., Зингерман К.М.* О построении гидрогеомеханических моделей сланцевых формаций // Технологии сейсморазведки. № 4. С. 97—108. 2015

770. *Barenblatt G.I., Zheltov I.P., Kochina I.N.* Basic Concepts in the Theory of Seepage of Homogeneous Liquids in Fissured Rocks // Journal of Applied Mathematics and Mechanics. Vol. 24. P. 1286—1303. 1960

771. *Cushman J.H.* The Physics of Fluids in Hierarchical Porous Media: Angstroms to Miles // Series «Theory and Applications of Transport in Porous Media». Vol.10. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1997

772. *Eringen A.C.* Mechanics of Continua. NY: Academic Press. 2nd edition. 1980

773. *Bowen R.M.* Theory of Mixtures // in Eringen A.C., ed. Continuum Physics. Part 3. NY: Academic Press. 1976

774. *Edelen G.B.* Nonlocal Field Theories // in Eringen A.C., ed. Continuum Physics. Part 4. NY: Academic Press. 1976

775. *Hassanizadeh S.M.* Derivation of Basic Equations of Mass Transport in Porous Media. Part II: Generalized Darcy's and Fick's Laws // Advances in Water Resources. Vol. 9. № 4. P. 207—223. 1986

776. *Delaplace Ph., Lacroix S., Bourbiaux B., Lagalaye Y.* Simulation of Air Injection in Light-Oil Fractured Reservoirs – from the Matrix Block Scale to the Cross-Section Scale by Using a Dual-Porosity Model // 9th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery. Paper B015. Cannes. 2004

777. *Балашов В.А., Савенков Е.Б.* Применение квазигидродинамической системы уравнений для прямого моделирования течений в микрообразцах горных пород // Препринт ИПМ им. М.В.Келдыша. № 84. 20 с. 2015

778. *Shanley K.W., Cluff R.M., Robinson J.W.* Factors Controlling Prolific Gas Production from Low-Permeability Sandstone reservoirs: Implications for Resource Assessment, Prospect Development, and Risk Analysis // AAPG Bulletin. Vol. 88. № 8. P. 1083—1121. 2004

779. *Akkutlu I. Y., Efendiev Y., Vasilyeva M.* Multiscale model reduction for shale gas transport in fractured media // Computational Geosciences. Vol. 20. № 5. P.953—973. 2016

780. *Dentz M., Le Borgne T., Englert A., Bijeljic B.* Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review // Journal of Contaminant Hydrology. V. 120—121. P. 1—17. 2011

781. *Salari H.* Equivalent Reaction Rate Constant for Reactive Flow in Porous Media // PhD thesis. Calgary, Canada. 2013

782. *Oda M.* Permeability Tensor for Discontinuous Rock Masses // Geotechnique. Vol. 35. P. 483—495. 1985

783. *Sakhaee-Pour A.,Wheeler M.F.* Effective Flow Properties for Cells Containing Fractures of Arbitrary Geometry // SPE Journal. DOI: 10.2118/167183-PA. Aug. 2015

784. *Shabro V., Torres-Verdín C., Sepehrnoori K.* Forecasting Gas Production in Organic Shale with the Combined Numer Simulation of Gas Diffusion in Kerogen, Langmuir Desorption from Kerogen Surfaces, and Advection in Nanopores // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas. 2012

785. *Угаров А.* Карта месторождений сланцевой нефти в Татарстане // Нефть и жизнь. № 3 (11). С. 5—6. 2017

786. *Shiriyev J*. Discrete fracture network modeling in a carbon dioxide flooded heavy oil reservoir // MS thesis. Middle East technical university. Ankara. 2014

787. *Jing Y., Armstrong R.T., Ramandi H.L., Mostaghimi P*. Coal cleat reconstruction using micro-computed tomography imaging // Fuel. Vol. 181. P. 286—299. 2016

788. *Dershowitz W.S., La Pointe P.R., Doe T.W*. Advances in Discrete Fracture Network Modeling// in materials of U.S. EPA/NGWA Fractured Rock Conference: State of the Science and Measuring Success in Remediation. Portland, Main, U.S.A. P. 882—894. 2004

789. *Jambayev A.S*. Discrete Fracture Network Modeling for a Carbonate Reservoir // M.S. thesis. Colorado School of Mines, Golden, Colorado. 2013

790. *Dershowitz W. S., Einstein H.H*. Characterizing rock joint geometry with joint system models // Rock Mechanics and Rock Engineering. P. 21—51. Jan.-Mar. 1988

791. *Григорьев Б.А., Орлов Д.М. и др*. Исследование начальных градиентов давления при фильтрации через непроницаемые пласты-коллекторы // Вести газовой науки. № 1 (12). С. 119—125. 2013

792. *Swami V*. Development of a 'Quad Porosity' Numerical Flow Model for Shale Gas Reservoirs // M.S. thesis. University of Calgary, Canada. 2013

793. *Alfi M., Yan B., Cao Y., An C., Wang Y., He J., Killough J.E*. General Multi-Porosity simulation for fractured reservoir modeling // Journal of Natural Gas Science and Engineering . Vol. 33. P. 777—791. 2016

794. *Liu X. and Srinivasan S*. Geological Characterization of Naturally Fractured Reservoirs Using Multiple Point Geostatistics // Presented at the SPE / DOE Improved Oil Recovery Symposium. SPE-75246-MS. Tulsa, USA. 2002

795. *Liu X. and Srinivasan S*. Merging Outcrop Data and Geomechanical Information in Stochastic Models of Fractured Reservoirs // Presented at the SPE Annual Technical and Conference Exhibition. SPE-90643-MS. Houston, USA. 2004

796. *Hui Deng*. Modeling Stimulated Rock Volumes Using DPDK Approach Coupled With Rock Mechanics // PhD. thesis. University of Calgary. Canada. 2016

797. *Efendiev Y., Lee S., Li G., Yao J., Zhang N*. Hierarchical multiscale modeling for flows in fractured media using Generalized Multiscale Finite Element Method // International Journal of Geomathematics. Vol. 6. № 2. 2015

798. *Ding D.Y., Farah N., Bourbiaux B*. Simulation of Matrix-Fracture Interaction in Low-Permeability Fractured Unconventional Reservoirs // SPE -182608-MS. 2017

799. *Hao Sun, Adwait Chawathe, Hussein Hoteit, Xundan Shi, Lin Li*. Understanding Shale Gas Flow Behavior Using Numerical Simulation // SPE Journal. V.20. №1. 2015

800. *Guo C., Wei M., Chen H., He X., Bai* B. Improved Numerical Simulation for Shale Gas Reservoirs // Offshore Technology Conferences Asia. OTC-24913-MS. Kuala Lumpur, Malaysia. 2014

801. *Ахметсафина А.Р., Минниахметов И.Р., Пергамент А.Х*. Фильтрация в анизотропной трещиноватой среде // Вестник ЦКР Роснедра. № 3. С. 36—52. 2010

802. *Abu-Hassoun A.H*. Simulation of Fluid Flow Mechanisms in High PermeabilityZones (Super-K) in a Giant Naturally Fractured Carbonate Reservoir // MS thesis. Texas A&M University. 2007

803. *Ахметсафина А.Р., Минниахметов И.Р., Пергамент А.Х.* Стохастические методы в программе геологического моделирования // Вестник ЦКР «Роснедра». № 1. С. 36—45. 2010

804. *Van Lingen P., Sengul M., Daniel J.-M., Cosentino L.* Single Medium Simulation of Reservoirs with Conductive Faults and Fractures // SPE Middle East Oil Show. SPE 68165. Manama, Bahrain. 2001

805. *Cosentino L., Coury Y., DanielJ.M., ManceauE., Ravenne C., Van LingenP., ColeJ., Sengul M.* Integrated Study of a Fractured Middle East Reservoir with Stratiform Super-K Intervals – Part 2: Upscaling and Dual Media Simulation // SPE Middle East Oil Show. SPE 68184. Manama, Bahrain. 2001

806. *Voelker J., Caers J.* A Reservoir Characterization of Arab-D Super-K as a Discrete Fracture Network Flow System, Ghawar Field, Saudi Arabia // Paper SPE 81433. 2005

807. *Томин П.Ю.* Математическое моделирование процессов фильтрации в трещиноватых средах // Lиссер. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н. Москва. 2011

808. *Brandt A.R.* Converting Oil Shale to Liquid Fuels: Energy Inputs and Greenhouse Gas Emissions of the Shell in Situ Conversion Process // Environmental Science & Technology. Vol. 42. № 19. P.7489—7494. 2008

809. *Шандрыгин А.Н., Шпуров И.В., Браткова В.Г.* Состояние и перспективы разработки месторождений сланцевой нефти. // «Недропользование XXI век». Т. 51. № 1. С. 52—61. 2015

810. *Арутюнов Т.В., Арутюнов А.А.* Методы и технологии выработки запасов углеводородов из сланцевых месторождений // Научные труды Кубанского государственного технического университета. № 1. С. 1—24. 2015

811. *Symington W.A., Burns J.S. et.al.* Field Testing of Electrofrac Process Elements at ExxonMobil's Colony Mine // 29th Oil Shale Symposium. Golden, Colorado, USA. 2009

812. *Burnham A.K., Day R.L., Wallman P.H.* AMSO's Novel Approach to In-Situ Oil Shale Recovery // In Ogunsola O.I. et al. edit. «Oil Shale: A Solution to the Liquid Dilemma». Washington, DC: American Chemical Society (ACS Symposium Series). Vol. 1032. P. 149—160. 2010

813. *Каневская Р.Д.* Развитие гидродинамических методов моделирования разработки месторождений углеводородов, с применением гидравлического разрыва пласта // Диссер. на соиск. уч. степ. д. т. н. Москва. 1999

814. *Economides M.J., Nolte K.G. (editors)* Reservoir Simulation, Third Edition. New York: John Wiley & Sons, Ltd. 2000.

815. *Zhu Z., Bazargan M., Kovscek A.R.* Upscaling for Field-scale In-situ Combustion Simulation. SPE 144554. DOI: 10.2118/144554-MS. 2011

816. *Nissen A., Zhu Z., Kovscek A., Gerritsen M.* Upscaling Kinetics for Field-Scale In-Situ-Combustion Simulation. DOI: 10.2118/174093-PA. 2015

817. *Zhu Z.* Efficient Simulation of Thermal Enhanced Oil Recovery Processes // PhD thesis. Stanford, California, USA: Stanford University. 2011

818. *Pau G.S.H., Almgren A.S., Bell J.B., Lijewski M.J.* A parallel second-order adaptive mesh algorithm for incompressible flow in porous media // Philosophical Transactions of Royal Society A. Vol. 367. P. 4633—4654. DOI:10.1098/rsta.2009.0160. 2009

819. *Glatz G.* Towards Field Scale In-Situ Combustion Simulation // MS thesis. Stanford, California, USA: Stanford University. 2012

820. *Sadeghi M., Abedi J., Pooladi-Darvish M*. Upscaling of Kinetic Parameters for Simulation of Reactive In Situ Bitumen Recovery // 8th Canadian International Petroleum Conference. Paper № 2007-056. Calgary, Alberta, Canada. 2007

821. *Zheng H., Shi W., Ding D., Zhang Ch*. Numerical Simulation of In Situ Combustion of Oil Shale// Geofluids. Vol. 2017. Article ID 3028974. 2017

822. *Глухманчук Е.Д., Крупицкий В.В., Леонтьевский А.В*. Баженовская нефть – «сланцевые технологии» и отечественный опыт добычи // Недропользование XXI век. Вып. 7. С. 32—37. 2015

823. *Газизов А.А*. Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки. Москва: ООО «Недра-Бизнесцентр». 639 с. 2002

824. *Argillier J.-F., Coustet C., Hénaut I.* Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature // SPE – 79496- MS. 2002

825. *Хабибуллин З.А., Фасхутдинов Р.А., Хусаинов З.М*. Оптимизация режима работы малодебитных скважин на залежах аномальных нефтей. Уфа: Уфимский нефтяной институт. 70 с. 1989

826. *Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Приданников В.Г*. Экспериментальные и расчётные методы оценки реологических параметров аномально-вязких нефтей // В сб. «Рациональная технология и техника бурения скважин и нефтеотдачи». Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт. С. 91—95. 1982

827. *Zurlo J*. Latin American shale oil:promise or pipedream? // in «Petroleum Technology Quarterly: Processing Shale Feedstocks». Cunningham Ch. (editor). P. 7—15. 2016

828. *Sonnenfeld D.M., Canter L*. How Mobile is your Total Oil Saturation? SARA Analysis Implications for Bitumen Viscosity and UV Fluorescence in Niobrara Marl and Bakken Shale, Supported by FIB-SEM Observations of Kerogen, Bitumen and Residual Oil Saturations within Niobrara Marls and Chalks // AAPG Annual Convention & Exhibition. Search and Discovery Article #41903. Calgary, Alberta, Canada. 2016

829. *Saniere A., Hénaut I., Argillier J.F.* Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. Vol. 59. № 5, P. 455—466. 2004

830. *Turcotte D.L*. Fractals and chaos in geology and geophysics. Cambridge: Cambridge University Press. 2nd edition. 1997

831. *Barton Ch.C., La Pointe P.R., editors*. Fractals in petroleum geology and earth processes. 317 p. Spr. 1995

832. *Харитонов В.И.* Моделирование фрактальной структуры и геофлюидодинамики нефтегазовых залежей // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Новосибирск. 2000

833. *Петухов А.В., Шелепов И.В., Петухов А.А., Куклин А.И*. Степенной закон и принцип самоподобия при изучении трещиноватых нефтегазоносных коллекторов и гидродинамическом моделировании процесса разработки // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Т. 7. № 2. 2012

834. Meskalinerush

835. *Хисамутдинов Н.И., Хасанов Н.Н., Телин А.Г. , Ибрагимов Г.З., Латыпов А.Р., Потапов А.М*. Разработка нефтяных месторождений. Т. 1. Разработка нефтяных месторождений на поздней стадии. Москва: ВНИИОУЭНП. 240 с. 1994

836. *Запивалов Н.П., Смирнов Г.И*. О фрактальной структуре нефтегазовых месторождений. // Докл. РАН. Т. 341. № 1. С. 110—112. 1995

837. *Рочев А.Н*. Повышение информативности гидродинамических исследований скважин // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Ухта. 2004

838. *Целевая* классификация пород баженовской свиты (на примере месторождений центральной части Западной Сибири) // Газпромнефть. Научно-технический центр. Научные публикации. 15.04.2016

839. *Мангазеев В.П., Белозеров В.Б., Кошовкин И.Н., Рязанов А.В*. Методика отображения в цифровой геологической модели литолого-фациальных особенностей терригенного коллектора // Нефтяное хозяйство. № 5. С. 66—70. 2006

840. *Amaefule J.O., Altunbay M., Tiab D., Kersey D.G., Keelan D.K*. Enhanced Reservoir Description: Using Core and Log Datato Identify Hydraulic (Flow) Units and Predict Permeability inUncored Intervals / Wells // SPE 26436. 1993

841. *Баталин О.Ю., Вафина Н.Г*. Конденсационная модель образования залежей нефти и газа. Москва: «Наука». 248 с. 2008

842. *Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др*. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР: Геохимия элементов. Москва: «Наука». 238 с. 1987

843. *Бикулов Д.А*. Моделирование явлений переноса в пористых средах на гибридных суперкомпьютерных системах // Диссер. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н. Москва. 2015

844. Кадет В.В. Перколяционный анализ гидродинамических и электрокинетических процессов в пористых средах. Москва: «Инфра-М». 256 с. 2013

845. *Берч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г*. Справочник для геологов по физическим константам, ред. Виноградов А.П. Москва:
«Издательство иностранной литературы». 303 с. 1949

846. *Ржевский В.В., Новик Г.Я*. Основы физики горных пород: Учебник для вузов. Москва : «Недра». 359 с. 1984

847. *Malek Elgmati*. Shale gas rock characterization and 3D submicron pore network reconstruction // MS thesis. Rolla, Missouri, USA: Missouri University of Science and Technology. 2011

848. *Wang S., Pomerantz A.E., Xu W., Lukyanov A.A., Kleinberg R.L., Wu Y.-S*. The impact of kerogen properties on shale gas production: A reservoir simulation sensitivity analysis // Journal of Natural Gas Science & Engineering. 2017

849. *Aguilera R*. Flow units: from conventional to tight gas to shale gas reservoirs // Conference Paper SPE 132845. 2010

850. *Rangarajan R., Mazid M.A., Matsuura T. et al*. Permeation of pure gases under pressure through asymmetric porous membranes. Membrane characterization and prediction of performance // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. Vol. 23. № 1. P. 79—87. 1984

851. *Yao J., Sun H., Fan D., Wang C., Sun Z*. Numerical simulation of gas transport mechanisms in tight shale gas reservoirs // Petroleum Science. Vol. 10. P. 528—537. 2013

852. *Shi J., Zhang L., Li Y., Wei Y., Wang T*. Diffusion and Flow Mechanisms of Shale Gas through Matrix Pores and Gas Production Forecasting // Conference Paper SPE167226. 2013

853. *Никитин В.Ф*. Течение неньютоновской жидкости в канале прямоугольного сечения // Вестник кибернетики. №1 (25). С. 109—120. 2017

854. *Коротенко В.А., Кушакова Н.П., Забоева М.И., Александров М.А*. Зависимость физических параметров вязкопластичной нефти от термобарических условий и координат // Современные проблемы науки и образования. № 1(часть 1). 2015

855. *Моторова К.С*. Микроструктурная смачиваемость коллекторов нефти и газа // Диссер. на соиск. уч. степ. к. т. н. Москва. 2017

856. *Гиляметдинова Д.Р., Корост Д.В*. Трансформация пустотного пространства при моделировании генерации углеводородных флюидов на примере доманикового горизонта Южно-Татарского свода // Вестник МГУ, серия 4, Геология. № 5. С. 78—85. 2015

857. *Гафурова Д.Р., Корост Д.В., Козлова Е.В., Калмыков А.Г., Калмыков Г.А*. Изменение пустотного пространства различных литотипов керогенонасыщенных пород доманиковой формации прии разных скоростях нагрева // Георесурсы. Т. 19. № 3. С. 251—255. 2017

858. *Стросс-Леви К*. Первобытное мышление. Москва: «Республика». 306 с. 1994

859. *Sir Popper, Karl* .The Open Univers: An Argument for Indeterminism From the Postscript to the Logic of Scientific Discovery. London: Taylor&Francis. 212 p. 1992

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Некоторые специальные геологические, геохимические и химические термины

Абиссаль –

(*от греч.* abyssos – бездонный) – абиссальная зона морского дна, соответствующая ложу океана (глубина св. 3000 м), с относительно слабой подвижностью воды, постоянной температурой (ниже 2°С), почти полным отсутствием света. Животный мир сильно обеднён сравнительно с другими зонами.

Аллотигенный –

образовавшийся ранее данной горной породы, привнесённый извне. Аллотигенные остатки животных и растений – принесённые в осадок из других мест обитания (жизни, произрастания).

Альгинит –

(*от лат.* alga – морская трава, водоросль; *англ.* alginites, exinites; *нем.* Alginitklasse; *фр.* alginite; *ит.* exinita) – группа микрокомпонентов ископаемых углей, образовавшихся в результате преобразования низших растений и планктона. Подразделяется на *тальгинит* – колонии водорослей, имеющих определённую форму и размер, и *кальгинит* – бесструктурную сапропелевую массу, цементирующую форменные элементы и минеральные примеси. *Альгиниты* – типичная составная часть *Сапропелитов*

Аммониты –

вымерший подкласс головоногих моллюсков, существовавших с девона по мел. Подавляющее большинство аммонитов обладают мономорфной спирально-свёрнутой раковиной, закрученной в одной плоскости. Небольшая часть аммонитов имеет неправильно свёрнутые (гетероморфные) раковины – прямые, спирально-винтовые, клубкообразные, состоящие из нескольких прямых стволов. Своё название получили в честь древнеегипетского божества Амона с закрученными рогами. Аммониты вымерли в ходе мел-палеогенового вымирания.

Аноксия –

(*от греч.* an – отрицательная приставка и *новолат.* oxygenium – кислород) кислородное голодание, отсутствие кислорода в организме, отдельных органах, тканях или крови.

Апвеллинг –

(от *англ.* up – наверх и well – хлынуть), подъем вод из глубины в верхние слои океана (моря). Обычен на западных берегах континентов, где ветры отгоняют поверхностные воды от берега, а их место занимают богатые биогенными элементами холодные массы воды.

Апо –

(от греч. από (ὕπο) – от, из, после) приставка, указывающая, за счёт преобразования какой породы образовалась данная порода (например, апорадиоляритовый известняк)

Аридный климат –

в геоморфологической классификации климатов – сухой климат с высокими температурами воздуха и малым количеством атмосферных осадков; свойствен пустыням и полупустыням.

Аркозы –

обломочная осадочная порода типа песчаника, состоящая из зёрен кварца и ортоклаза. Размер зёрен – как у обычного песка. Образуется при разрушении подвергшихся выветриванию гранита, гнейса и других магматических пород зернистой структуры. В состав аркозов входят зёрна кварца, полевых шпатов и отчасти слюды, которые сцементированы глинистыми или слюдистыми минералами, кремнезёмом, гидроксидами железа.

Аутигенный (автигенный) –

образовавшийся на месте нахождения (in situ).

Белемниты

(от др.-греч. Βελεμνον – стрела, *лат*. – Belemnoidea) отряд вымерших десятируких головоногих моллюсков из подкласса Двужаберные; обитали в морях с каменноугольного по меловой период, наиболее широко распространились с триаса, вымерли в конце мезозоя. В качестве ископаемых остатков часто находят ростр белемнитов, похожий на наконечник стрелы – отсюда происходит их греческое название.

Биоморфы –

(*от греч*. bios – жизнь и morphe – форма) жизненные формы, определяемые систематическим положением видов, их формами роста и биологическими ритмами. Например – лишайники, мхи, папоротники; среди высших растений – деревья, кустарники, полукустарники, травы; в мире животных – птицы, рыбы, бегающие хищники, бегающие травоядные, прыгающие травоядные. Биоморфа включает и внешний облик животных или растений (как систематически близких, так и далёких), отражающий их приспособленность к условиям среды, характеризуется также общими чертами адаптации к среде, схожестью основных морфологических особенностей и поведенческих признаков.

Биотурбация –

перемешивание поверхностных слоёв морских и озёрных отложений (или почвы) организмами и микроорганизмами, происходящее естественным путём (например, с помощью червей) или благодаря действиям людей (например, при вспашке земли).

Битумоид –

часть рассеянного органического вещества, растворимая в органических растворителях.

Синбитумоид автохтонный (сингенетичный автохтонный) –

битумоид, закономерно входящий в состав любого рассеянного ОВ, синхронного осадку, и являющийся источником микронефти.

Парааутохтонный –

битумоид, являющийся подвижной частью сингенетичных битумоидов, оторвавшийся от первичного органоминерального комплекса и претерпевший лишь незначительное перемещение в пределах материнской для неё породы.

Эпибитумоид (эпигенетичный) –

битумоид, образованный при первичной миграции из других слоёв наиболее восстановленных компонентов ОВ, то есть лёгкая подвижная часть битумоида, отделившаяся от сингенетичных и переместившаяся за пределы материнского для неё пласта.

Смешанный (**миктобитумоид**) –

битумоид, в составе которого присутствуют и син- и эпибитумоиды.

Остаточный –

битумоид, утративший вследствие первичной миграции наиболее подвижные в данных геологических условиях компоненты (образующие микронефть).

Эпигенетичные остаточные –

часть эпигенетичных битумоидов, сорбированных породой в процессе их миграции по пласту.

Богхед –

(*от англ.* Boghead – шотландское местечко с таким названием; algalcoal, torbanite) – разновидность сапропелевых углей, образовавшихся из главным образом в результате преобразования остатков низких растений (водорослей). Представляют собой скопления остатков водорослей – таломоальгинит или колоальгинит (> 50%), распределённых более или менее равномерно в однородной сцементированной массе витринита (колинит, детринит), без минеральных примесей или с тонко дисперсными глинистыми веществами. Богхеды могут различаться по стадиям преобразования: матовые, полуматовые, светлые, тёмно-коричневые – на буроугольной стадии, серовато-чёрные – на каменноугольной; по свойствам характеризуются как однородные, монолитные, слом раковистый, очень крепкие, вязкие, теплота сгорания горючей массы 33,5—37,7 Мдж/кг. Богхеды залегают среди гумусового угля в виде прослоек небольшой ширины: 20—25 см (например, Подмосковный бассейн) и редко в виде самостоятельных пластов толщиной до 2 м (Иркутский бассейн). Известные месторождения – в Шотландии, Франции, Австралии, Бразилии, США, Украине (Львовско-Волынский бассейн, редко встречаются на Донбассе).

Бухии –

вид ископаемых двустворчатых моллюсков юрского периода.

Витринит –

гелифицированный компонент ископаемых углей, характеризующийся, в отличие от лигнититов, в поляризационном микроскопе красным цветом в проходящем свете и светло-серым в отражённом, а в отличие от ксилинитов – наличием g- и D-структуры. В этом понимании термин предложен И.Э. Вальц в 1955 году.

Гастроподы –

(*от древнегреч.* γαστήρ – «брюхо» и πούς – «нога», синонимы – брюхоногие или улитки) самый многочисленный класс в составе типа Mollusca, который включает около 110 тысяч видов, в России – 1620 видов. Моллюски, которые, как правило, строят спиральные раковины и передвигаются при помощи широкой ноги: улитки, морские ушки, голожаберные моллюски.

Гемипелагические осадки –

глубоководные осадки примыкающих к материкам периферических районов океана, образующиеся на средних океанских глубинах; продукты разрушения горных пород, снесённые в море и отложенные на материковом склоне на глубинах от 200 до 1000 м.

Гумидный климат –

(*от лат*. humidus – влажный) в геоморфологической классификации климат областей с избыточным увлажнением, когда осадки превышают сумму влаги, идущей на испарение и просачивание в почву, а избыток влаги удаляется речным стоком.

Гуминовые кислоты –

группа тёмноокрашенных гумусовых кислот, растворимых в щелочах и нерастворимых в кислотах. Сложная смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их последующего биохимического превращения продуктов разложения органических остатков в гумус при участии микроорганизмов, воды и кислорода. Молекулярная масса может достигать величины 2500. Гуминовые кислоты в воде практически не растворяются, за исключением фульвокислот.

Гумолиты –

(Ю.А. Жемчужников, 1935) — группа ископаемых углей, образовавшихся из остатков высших растений. Неодинаковость исходного материала и различия в процессах его разложения и превращения обусловили разнообразие *гумолитов*, проявляющееся в различном блеске, цвете, плотности, микрокомпонентном составе и микроструктуре. *Гумолиты* ранее разделялись на *гумиты* и *липтобиолиты*. В настоящее время большинством исследователей они делятся на классы: *гелитолиты, фюзенолиты, микстогумолиты* и *липоидолиты*. Обычно считают, что разные классы углей этой группы образуются в неодинаковых условиях: *гелитолиты* в сильно обводненных топяных болотах низинного типа, *фюзенолиты* в сухих лесных болотах или заболоченных лесах, *микстогумолиты* и *липоидолиты* в проточных и пойменных болотах.

Дайка –

(*от англ*. dike, dyke — стенка из камня или дёрна) — пластинообразное, вертикальное или крутопадающее геологическое тело, ограниченное параллельными стенками и имеющее большую протяжённость по простиранию и падению при относительно небольшой мощности.

Дайки осадочные (экзодайки) –

выполненные осадочным материалом трещины, секущие слоистость вмещающих горных пород в перпендикулярном или близком к нему направлении. Термин *«дайки осадочные»* близок понятиям *«дайки кластические»* и *«дайки нептунические»*, но в точном значении первое название применимо к трещинам, выполненным обломочным материалом, а второе – к трещинам, возникшим *в морских осадках.*

Дайки нептунические –

дайкоподобные трещины или удлинённые полости, возникшие в морских осадках, сложенные песком, галечником, щебнем, алевролитом, глиной, известковым веществом и любым другим незатвердевшим и подвергающимся деформации материалом, который может заполнить трещину или полость и затвердеть, образуя подобную дайку.

Дебриты –

отложения обломочных потоков, состоят из осадков смешанного литологического состава, который может изменяться: от глин, содержащих незначительное количество обломков песчаной и валунной размерности, до валунных масс с небольшой примесью глинистого материала.

Иллит (синонимы: **гидромусковит**, **монотермит**, **грундит**, **гешвитцит**)

минерал из группы гидрослюд, структурного типа *листовые силикаты*, класса *силикаты*. В большинстве случаев иллит — а) продукт частичного гидролиза мусковита, в ряде случаев при этом появляются смешаннослойные иллит-мусковитовые образования, к которым в большинстве случаев и применяется название гидромусковит, б) в некоторых случаях – продукт

изменения при превращении полевых шпатов в каолинит. Выделяется в составе глин, обычно в смеси с каолинитом и другими минералами.

Инертинит –

микрокомпонент ископаемых углей, характеризующийся наиболее высоким содержанием углерода и имеющий наибольшую плотность(1,48—1,50 г/см); при коксовании *инертинит* даёт, независимо от степени метаморфизма угля, около 20% летучих веществ, состоящих из газа, богатого содержанием CO и CO_2 и с очень малым содержанием смол; при повышении содержания в углях *инертинита* содержание азота в них заметно снижается.

Иноцерамы –

Inoceramidae, семейство вымерших двустворчатых моллюсков, жили в юрских и меловых морях.

Карбонильная группа –

функциональная группа **> C=O** органических соединений; соединения, в состав которых входит карбонильная группа, называют **карбонильными соединениями**.

Карбоксильная группа или **карбоксил –**

-COOH, функциональная одновалентная группа, входящая в состав карбоновых кислот и определяющая их кислотные свойства; карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил (**> C = O**) и гидроксил (**-OH**), взаимно влияющие друг на друга.

Карбоновые кислоты –

класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных карбоксильных групп (**-COOH**).

Кероген –

не растворимая в водных растворах щелочей и в органических растворителях часть рассеянного органического вещества.

Кливаж –

(*от франц.* clivage — расслаивание, расщепление) система частых параллельных поверхностей скольжения в горных породах, по которым породы легко расщепляются. В зоне выветривания имеет вид открытых или закрытых, а на глубоких уровнях — скрытых трещин. Кливаж — результат одного из видов механического разрушения пород, развивается в условиях сжатия, послойного течения вещества, представляя собой переходную форму между складками и разрывами.

Кокколитофоры –

(*от греч.* κόκκος – зернышко; λίθος – камень; φορέω – несу) одноклеточные микроскопические морские планктонные жгутиковые водоросли с панцирем из известковых пластинок — кокколитов. Известны с кембрия, биостратиграфическое и породообразующее значение приобрели с мела.

Коксование –

термическая переработка горючего сланца без доступа воздуха притемпературах выше 700°C.

Колломорфная структура

микроструктура некоторых тонкодисперсных осадочных пород, выражающаяся в чередовании криволинейных, прихотливо изогнутых, нередко концентрических (округлых) полосок одного или нескольких минералов. Образование колломорфных структур объясняется выпадением вещества из коллоидных растворов, ритмической кристаллизацией из таких растворов и отчасти замещением.

Контуриты

тонкоритмичная толща осадков, формирующихся у континентального подножия, где действует мощное придонное течение; происхождение контуритов связано с наложением двух седиментационных процессов: тонкие фракции мутьевых потоков, вынесенные за пределы нижнего конуса выноса, попадают в зону влияния контурного течения и сбрасывают остатки взвеси, которая добавляется к тем осадкам, которые переносит само контурное течение.

Краспедитесы –

одна из разновидностей аммонитов.

Крекинг

(*от англ.* craking) в нефтяной геологии и химии процесс разложения сложных органических молекул (керогена или тяжёлых УВ) на более простые молекулы путём разрыва углерод-углеродных связей; в других областях знаний этот термин имеет более широкое толкование и обозначает любое разложение молекул на более простые под действием тепла, катализаторов или растворителей.

Лаусонит –

Lawsonit, минерал из группы силикатов, состава $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$.

Лейптинит или **липтинит**

(*англ.* leptynite; *нем.* Leiptinit; *фр.* Leiptinite; *ит.* leuptinita) группа микрокомпонентов органического вещества ископаемых углей, включающая различно изменённые остатки биохимически устойчивых компонентов высших растений спор (споринит), кутикул (кутинит), смоляных тел (резинит), суберинoвых веществ коры (суберинит). По сравнению с гелифицированными и фюзенизированными микрокомпонентами угля лейптинит характеризуется наиболее низким показателем отражения (R_0 = 0,21—1,2), хорошо выраженной морфологией, наиболее высоким выходом летучих веществ, содержанием водорода, способностью образовывать при термическом воздействии подвижную массу. Начиная с IV стадии метаморфизма лейптинит при исследованиях под микроскопом в отражённом свете практически не отличим от витринита.

Лигнин –

инкрустирующие вещества, образующие совместно с клетчаткой древесную ткань высших растений; в основу химической структуры лигнина лежат ароматические кольца, широко распространённые в тканях растений; лигнин синтезируется в растениях при дегидратации и конденсации ароматических спиртов.

Лигнит –

(*от лат*. lignum – дерево, *англ.* lignite; *нем.* Lignit; *фр.* lignite; *ит.* lignito) ископаемая, слабоуглефицированная древесина (главным образом хвойных растений) бурого цвета, сохранившая анатомическое строение растительных тканей и по внешнему виду сходная с неизменённой древесиной. Лигнитом называют также бурый уголь, содержащий обильные включения плохо разложившихся древесных остатков (лигнитовый уголь). В некоторых зарубежных странах к лигнитам относят слабоуглефицированные разности бурых углей (в США – с удельной теплотой сгорания Q_s^{af} свыше 19,2 МДж/кг; в ФРГ Германии – мягкие бурые угли с Q_s^{af} свыше 16,7 МДж/кг).

Липиды –

природные жиры, обязательная составная часть всех клеток живых организмов (животные жиры, растительные масла, воски). Не растворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Преобладают триглицериды кислот, моно- и диглицериды, свободные жирные кислоты, каротиноиды, стероиды, терпеноиды и другие соединения. Не содержат производных жирных кислот изопреноидной структуры.

Липоиды –

природные жиры с изопреноидной структурой, не содержащие остатков жирных кислот.

Липоидолиты –

(И.Э. Вальц, А.И. Гинзбург, Н.М. Крылова, 1968) один из классов ископаемых углей; включает полуматовые и матовые угли, состоящие преимущественно из липоидных компонентов (группа *липтинита*). Микрокомпоненты группы *витринита* и *фюзенита* содержатся в них в количестве < 50%. Гелифицированное вещество играет второстепенную роль, а фюзевизированное — чаще почти отсутствует или составляет менее 10%. По степени преобладания основного углеобразующего вещества выделяются *липоидотиты* и *липоидиты*. По соотношению углеобразующих и второстепенных микрокомпонентов с учётом микрокомпонентного состава различаются *спориты, кутиты, резиты, субериты, спорититы, кутинититы, резититы* и другие разновидности. По классификации Ю.А. Жемчужникова и А.И. Гинзбург (1960) сопоставляются с кларено-дюреновыми и дюреновыми углями липоидного состава, а также с липтобиолитами. Липоидолиты по сравнению с другими классами углей наиболее матовые и вязкие, твёрдые и крепкие. Для них характерны: высокий выход летучих веществ и высокое содержание водорода. При сухой перегонке дают наибольший выход первичной смолы и газа; известны лишь до средних стадий углефикации, в каждой из которых они имеют не совсем одинаковый химический состав и физические свойства. В ряду углефикации от углей бурых до жирных увеличивается содержание углерода, уменьшаются — содержание водорода и выход летучих веществ.

Липофильность –

(сродство к жирам) свойство вещества, означающее его химическое сродство к органическим веществам, является по сути синонимом гидрофобности.

Липтобиолиты –

(*от греч.* leiptos – оставшийся, bios – жизнь и lithos – камень; *англ.* liptobiolites; *нем.* Liptobiolithe; *фр.* liptobiolithes; *ит.* liptobiolitas) разновидность углей, исходным материалом которых явились биохимически стойкие элементы высших растений (оболочки кутикул, спор, воски, смоляные тела, пробковая ткань коры и др.). Липтобиолиты относятся к полуматовым и матовым углям с содержанием *фюзинита* до 10% при общем содержании гелифицированных элементов до 50%. По преобладанию в исходном материале тех или иных форменных элементов липтобиолиты подразделяются на споровые (тасманит), кутикуловые (листоватый или бумажный уголь), смоляные (рабдописсит), коровые (лопинит), восковые (пириописсит) и др. Цвет липтобиолитов изменяется от жёлтого до буровато-чёрного, блеск матовый, структура тонкозернистая с неправильным изломом (споровые и смоляные липтобиолиты), листоватая (кутикуловый липтобиолит), плитчатая (коровые). Липтобиолиты горят коптящим пламенем, издавая запах горелой резины. Характеризуются повышенным

выходом летучих веществ (45—57%), первичной смолы при сухой перегонке, повышенным содержанием водорода, высокой теплотой сгорания (34,3—36,4 МДж/кг) и низкой зольностью (8—9%). Липтобиолиты обычно встречаются спорадически в виде мелких линзовидных прослоев в других видах углей, иногда слагают самостоятельные пласты и залежи, нередко выполняют роль маркирующих горизонтов.

Литораль –

(от лат. litoralis – береговой) зона морского дна, затопляемая во время прилива и осушаемая при отливе. Располагается между уровнем воды в самый низкий отлив и уровнем воды в самый высокий прилив.

Микритовые известняки –

(микриты) очень тонкозернистые известняки с величиной зёрен менее 3,5—4 мкм.

Микронефть –

способные к миграции компоненты сингенетичного *битумоида* в органическом веществе нефтематеринских отложений.

Нектон –

(*от греч.* nektós – плавающий, плывущий) совокупность водных, активно плавающих организмов, преимущественно хищных, обитающих в толще воды пелагической области водоёмов и способных противостоять силе течения и самостоятельно перемещаться на значительные расстояния. К нектону относится более 20 000 разновидностей рыб, кальмары, китообразные, ластоногие, водные змеи, черепахи, пингвины и другие.

Нефть пластовая –

часть пластовой жидкости (исключая пластовую воду), состоящая из углеводородов с примесью растворённых и взвешенных в ней элементоорганических (гетероатомных) соединений ине углеводородных компонентов.

Нефть остаточная –

трудноизвлекаемая малоподвижная часть пластовой нефти, остающаяся на микроуровне в пустотном пространстве частей пласта, в которых завершился процесс вытеснения нефти каким-либо агентом; для её добычи необходимо применение специальных методов добычи – МУН (*англ*. EOR).

Нефтяные целики –

нефтенасыщенные части пласта пространственного мезо- и макромасштаба, оставшиеся не охваченными процессом фильтрации при разработке на момент её завершения; они могут быть выработаны с применением традиционных методов или МУН, если определено их пространственное расположение.

Нитроксильные радикалы –

органические радикалы, содержащие нитроксильную группу N-O.

Онихиты –

крючочки, или коготки, от рук двужаберных головоногих моллюсков.

Органическое вещество –

(ОВ) комплекс соединений, возникших прямо или косвенно из живого вещества или продуктов его жизнедеятельности; присутствует в качестве обязательного компонента в атмосфере, поверхностных и подземных водах, осадках, почвах и горных породах.

Согласно общепринятой терминологии [382], по природе происхождения относительно бассейна седиментации ОВ может быть **автохтонным** и

аллохтонным. По стадии формирования относительно осадков и пород, в которых находится, ОВ может быть **сингенетичным** и **эпигенетичным.**

Автохтонная часть ОВ – продукт разрушения организмов, обитавших в той же среде, в которой происходило осадконакопление; его предшественник ещё в живом виде существовал в данном бассейне седиментации.

Аллохтонная часть ОВ поступает в осадок уже в сформированном виде. Она несёт на себе отпечаток образования в другой обстановке, например, выносимые реками гумус или гуминовые растворы из болот, прилегающих к бассейну седиментации. Эти аллохтонные образования также сингенетичны осадку, поскольку они пришли в осадок с самого начала его формирования.

В целом **сингенетичными ОВ** можно считать те, которые связаны материально с геохимической историей породы с самых первых этапов её формирования. **Эпигенетичные (вторичные) ОВ** – те, которые поступали в уже сформировавшийся осадок или породы, и образовали самостоятельные скопления концентрированного или рассеянного характера на фоне сингенетичного породе ОВ. Вторичные внедрения ОВ могут быть связаны с более древними породами или наоборот, с более молодыми, вплоть до современных (например, миграция гумусовых растворов). Кроме того, ко вторичным можно отнести и ОВ антропогенной природы.

В данном обзоре под органическим веществом понимается вся совокупность органических, сопутствующих гетероатомных и не углеводородных веществ (помимо традиционных минеральных компонентов породы), содержащихся в скелете, объёме и на поверхности пор, включая кероген, битумоиды разных типов, пластовую нефть и углеводородные газы.

Органический углерод –

углерод, имеющий биогенную природу и входящий в состав органического вещества атмосферы, гидросферы и горных пород. В процессе катагенеза содержание $C_{орг}$ в породах снижается (на 30—40% к концу апокатагенеза), а доля его в органическом веществе возрастает: от 70% на стадии протокатагенеза до 80% в мезокатагенезе и 90% – в апокатагенезе, достигая 99% в графите и графитизированном органическом веществе. Количество $C_{орг}$ – важный показатель нефтегазоматеринского потенциала пород. В составе концентрированного органического вещества содержание органического углерода составляет 85—87% (в нефтях), 58—90% (в углях).

Остракоды –

(ostracoda) подкласс ракушняковых рачков. Большей частью мелкие, иногда микроскопические организмы, несущие двухстворчатую раковину, роговую или чаще известковую. Створки раковины соединяются вдоль прямого спинного края при помощи эластичного тяжа. Для закрывания раковины имеется мускул, проходящий поперёк створок и оставляющий на них особый след прикрепления. Близ спинного края на створках имеется иногда особый глазной бугорок. Обитатели морских и пресных вод.

Пелагиаль –

зона моря или океана, не находящегося в непосредственной близости от дна. Среда обитания пелагических организмов планктона, нектона, плейстона.

Пелагический –

(*от греч*. pelagos – море) морской, относящийся к морю; в геологии – формация, образовавшаяся при посредстве моря.

Пелициподы –

двустворчатые моллюски, в кайнозойскую эру выдвинулись на одно из первых мест среди морских беспозвоночных.

Пеллеты –

крупные комки биогенных частиц, осаждающиеся в водной среде.

Пероксиды –

вещества, содержащие пероксогруппу —O—O— (например, пероксид водорода H_2O_2, пероксид натрия Na_2O_2). В пероксидах кислород имеет степень окисления −1. Существуют неорганические и органические пероксиды.

Органические пероксиды подразделяются на диалкилпероксиды, алкилгидропероксиды, диацилпероксиды, ацилгидропероксиды (пероксокарбоновые кислоты), циклические пероксиды.

Гидропероксид – перекись водорода.

Органические гидропероксиды – соединения состава ROOH, содержащие пероксидную группу O−O и являющиеся органическими производными пероксида водорода, в молекуле которого один из атомов водорода замещён на углеводородный радикал R.

Пиролиз –

высокотемпературное термическое разложение органических природных соединений при недостатке воздуха (обычно – выше 600°C). Более общим термином является термолиз.

Пластовая вода –

часть пластовой жидкости, состоящая из воды с растворёнными и взвешенными в ней веществами.

Пластовая жидкость –

жидкая фаза пластового флюида.

Пластовый флюид –

совокупность жидкой и газообразной фаз, содержащихся при пластовых давлении и температуре в объёме пустотного пространства пласта и на его поверхности.

Полукоксование –

низкотемпературная (до 500—550°C) термическая переработка горючего сланца без доступа воздуха.

Пористость:

– общая – общий объем имеющихся в породе открытых и изолированных пустот;

– динамическая – объем породы, заполненный подвижными углеводородными соединениями,

– закрытая – объём закрытых пор в породе, не сообщающихся с остальным пустотным пространством; заполняющие их флюиды, даже свободные, не участвуют в перемещении пластовых флюидов.

Протонефть –

гипотетическое промежуточное звено между нефтематеринским органическим веществом и собственно нефтью, существование которого допускалось в некоторых прежних гипотезах, трактовавших нефтеобразование как процесс постепенной битуминизации всей массы захороненного органического материала под действием биогенных факторов в зоне диагенеза или под действием термокатализа в зоне катагенеза.

Аналогичный смысл имеют понятия «протобитум», «оксиасфальт». В настоящее время все перечисленные термины представляют по большей части лишь исторический интерес.

Радиолярии –

одноклеточные животные (подцарство простейшие). Разнообразны по форме (многие шарообразные), размеры от 40 мкм до 1 мм и более. Имеют внутренний, часто геометрически правильный, скелет. Морские планктонные, преимущественно тепловодные организмы. Насчитывают свыше 7 тысяч современных и ископаемых видов. Образуют радиоляриевый ил, входят в состав осадочных пород.

Радиолярит -

органогенная осадочная, обычно глубоководная, горная порода, состоящая более чем на 50% из остатков скелетов радиолярий.

Резинит

(Marie Charlotte Carmichael Stopes, 1935) — микрокомпонент углей, образовавшийся из смолы. Включается в группу *лейптинита.* В углях встречается в виде небольших тел овальной или стержневидной формы; цвет его в проходящем и отражённом свете зависит от степени углефикации и примерно такой же, как у *споринита.*

Ростр –

задняя заострённая цилиндрическая, коническая или веретенообразная часть раковины белемнита, с коническим углублением для удержания задней части фрагмокона.

Сапропелит –

(*от греч*. sapros – гнилой и pelos – ил, грязь; *англ.* sapropelite, sapropelith; *нем.* Sapropelite; *фр.* sapropelites, charbonsapropelique; *ит.* sapropilitas) ископаемый уголь, образовавшийся в основном из продуктов превращения остатков низших растений и простейших животных организмов. По составу, степени разложения и преобразования исходного материала выделяют классы: собственно *Сапропелиты* и *гумито-Сапропелиты.* Собственно *Сапропелиты* сложены в основном *альгинитом*. Основной литотип – *Богхед*. *Гумито-Сапропелиты* – переходные разности между собственно *Сапропелитами* и *Сапрогумолитами*, сложены микрокомпонентами групп *альгинита* (20—50%), *лейптинит*а (до 20%) и *витринита* (до 75%). Макроскопически матовые и полуматовые, тёмно-коричневого и серовато-чёрного цвета, однородные и массивные, крепкие и вязкие. Выход летучих веществ 55—70%. *Сапропелиты* слагают маломощные прослои (линзы) в пластах (залежах) *гумолитов* (редко образует самостоятельные пласты), претерпевших буроугольную либо начальные этапы каменно-угольной стадии метаморфизма.

Седиментационный цикл –

процесс смены обстановок седиментации в геологическом времени. Вещественный результат циклического процесса – ассоциация породных слоёв, именуется циклитом.

Септарии –

конкреции уплощённой формы и округлые в плоскости наслоения, глинисто-сидеритовые или известково-глинистые; внутренняя часть конкреций имеет сложную конфигурацию из системы радиальных расширяющихся к центру трещин, в которых кристаллизуются другие породы (сидерит, мергель, кальцит, галенит, кварц и прочие).

Смектиты –

минералы из группы *слоистых силикатов,* имеют трёхэтажную (2 1 :) лабильную структуру. Межслоевой промежуток заселён катионами (Ca, Na и другими) и молекулами воды. *Триоктаэдрические смектиты* включают: сапонит, гекторит; *диоктаэдрические смектиты* – монтмориллонит, бейделлит, нонтронит.

Споринит

(S.A. Seyler, 1938) микрокомпонент углей, образовавшийся из микро- и макроспор. Включается в группу *лейптинита*. Цвет споринита является важным признаком при диагностике степени углефикации.

Стратиграфическое подразделение или стратон –

геологическое тело, совокупность горных пород (например, слой или группа смежных слоёв), занимающая определённое положение в последовательности геологических тел, слагающих земную кору, и характеризующаяся каким либо признаком или комплексом признаков.

Сублитораль –

прибрежная экологическая зона дна Мирового океана, лежащая в границах материкового шельфа между линией наибольшего отлива и внешней границей шельфа. Сублитораль разделяют на две подзоны – *верхнюю сублитораль*, с нижней границей, проходящей на глубине 6—10, иногда 25 м, и *нижнюю сублитораль*.

Тентакулиты –

класс вымерших моллюсков. Были широко распространены в силурийском и девонском периодах. Длина до 70 мм. Раковина коническая, открытая на широком конце, гладкая или кольчатая; у некоторых групп разделена поперечными перегородками на камеры, из которых передняя – жилая – самая большая. Жили в море; по-видимому, имелись придонные и пелагические формы.

Термолиз –

(*от греч*. therme – тепло и lysis – разложение, распад) разложение химических соединений при нагревании; термолиз не ограничен какими-либо температурными пределами. Высокотемпературное разложение органических сред часто называют пиролизом (обычно при температуре разложения выше 600°C).

Теутиды –

кальмары.

Торбанит –

разновидность каменного угля, более известная под именем *Богхеда.*

Тасманит –

липтобиолит, сложенный почти исключительно оболочками микроспор, встречен в Тасмании.

Турбидит –

характерная ассоциация осадочных пород (песок-алеврит-ил в свежем состоянии, и песчаник-алевролит-аргиллит после литификации), образующаяся в глубоководных условиях за счёт вещества, переносимого *турбидными потоками*.

Турбидные (мутьевые) **потоки** –

потоки, которые начинаются на бровке шельфа и за счет гравитационной энергии устремляются вниз по континентальному склону, по системе подводных каньонов, до его подножия или дальше, до абиссальной равнины;

это связано с нарушением гравитационного равновесия на бровке шельфа, когда накопившиеся там осадки уже не могут удерживаться на склоне.

Углеводородные соединения:

· **свободные** – часть насыщающих пустотное пространство УВ, не связанных с поверхностью пустотного пространства;

· **подвижные** – часть насыщающих пустотное пространство свободных УВ, способных к перемещению и вытеснению по связной системе пустотных каналов при создании в породе перепада давления;

· **неподвижные –** часть насыщающих пустотное пространство УВ, физически связанных с поверхностью пустотного пространства и не участвующих в перемещении пластовых флюидов, даже при создании в породе перепада давления и наличии в породе связной системы пустотных каналов.

Углеводороды автохтонные –

неподвижные свободные углеводороды (*микронефть*), генетически связанные с их продуцировавшим органическим веществом; как правило, находятся в запечатанных порах нефтематеринской матрицы.

Углеводороды параавтохтонные –

подвижные свободные углеводороды, которые утратили связь с исходным органическим веществом, но не мигрировали за пределы материнских отложений (баженовской свиты, например); иными словами, они мигрировали от места своего возникновения, но лишь в пределах материнских отложений.

Фация –

физико-географические условия определённого геологического времени, отличные от условий того же времени в соседних смежных районах; различие условий находит своё выражение в характере осадков и пород или первичном отсутствии отложений. При выделении и характеристике фаций (фациальном анализе) решается задача восстановления физико-географических особенностей среды района в течение определённого времени и установления их отличий от условий, существовавших в то же время на соседних участках.

Фитагмопелитовая («фитопелитовая») структура –

структура глин, отличающаяся присутствием в их составе значительного количества форменных элементов растительных остатков или их обрывков, а также макро-и микроспор, которые являются более крупными, чем пелитовые частицы основной массы самих глин.

Фораминиферы –

члены отряда фораминиферидов, амёбообразных простейших животных, живущих в море в составе планктона. Обладают многоячеистой известковой раковиной (*панцирем*), который может быть спиральным, прямым и ветвящимся. Размеры панциря различны: от микроскопических до 5 см в ширину, в зависимости от вида. Когда фораминиферы умирают, их раковины оседают на дно в виде обширных залежей и служат источником мела и известняка.

Фрагмокон –

средняя перегородчатая часть раковины белемнита в форме конуса.

Фульвокислоты –

кислоты типа гуминовых, отличающиеся от последних растворимостью в воде, кислотах и щелочах; по цвету они значительно светлее гуминовых кислот, по составу – беднее С и богаче О.

Фюзинит –

(Maria Stopes, 1935) – микрокомпонент углей. Непрозрачный микрокомпонент с растительной структурой (то есть *фитерал),* образовавшийся из древесины, склеренхимы или других тканей в результате процессов *фюзенизации.* В отражённом свете желтовато-белый; отражательная способность высокая во всех степенях углефикации; изотропен.

Фюзенизация –

процесс окислительного превращения остатков лигнина; целлюлозных тканей растений, выражающийся в их обуглероживании и почернении, при одновременной сохранности деталей исходного анатомического строения. Фюзенизации подвержены как неизменённые ткани растений, так и различные продукты их предварительной гелификации. При слабо выраженной фюзенизации образуются компоненты группы *семифюзинита,* коричневые в проходящем и серо-белые в отраженном свете, при сильной фюзенизации – компоненты группы *фюзинита,* непрозрачные или едва просвечивающие в особо тонких шлифах и белые с желтоватым оттенком в аншлифах. Одни авторы считают фюзенизацию результатом лесных пожаров, другие – особых условий окисления в период торфяной стадии *углеобразования,* третьи – следствием воздействия процессов метаморфизма.

Халистатическая область (зона) –

средняя часть крупномасштабных круговоротов течений в морях и океанах, характеризующаяся малой подвижностью вод.

Хиноны –

соединения, которые можно рассматривать как дигидроароматические углеводороды, в которых обезметиленные группы (CH_2) замещены группами CO.

Циклит –

геологическое тело, являющееся вещественным результатом процессов, происходивших в течение седиментационного цикла. Основой анализа циклитов служит сравнительная литологическая характеристика отложений, образующих последовательный ряд. Как минимум в циклите должно быть два слоя, которые называют элементами циклита.

Циклопачка –

совокупность схожих по строению элементарных циклитов, но имеющих между собой определённое отличие в облике.

Экзинит –

группа микрокомпонентов ископаемых углей, названная по наружной оболочке (экзине) пыльцевых зёрен и спор; включает споринит, кутинит, резинит и альгинит; синоним – *липтинит*.

Эпипелагиаль –

верхний слой воды моря до глубины 200 м.

Приложение 2. Температура самовозгорания некоторых органических веществ

Материал	Тип окисления	Температура самовозгорания (самоокисления)	Ссылка
Каменный уголь	Полное	225—375	507
Сухой торф	Полное	225—300	
Дрова	Полное	350—500	
Керосин	Полное	380	
Бензин, атмосф. давление	Полное	360—415	
Метан, атмосф. давление	Полное	650—700	
Масло подсолнечное	Полное	370	
Бумага	Полное	230	
Хлопок	Полное	407	
Этиловый спирт	Полное		
Нефть в пластовых условиях	Неполное + полное	140—400	520
Нефть	Неполное	≥ 70	48
Нефть	Полное	300	497, обзор 69
Нефть	Полное	350	
Лёгкие нефти	Неполное	≤ 150	505
Лёгкая нефть	Полное	> 150—300	
Лёгкая нефть	Полное	>210	528
Западно-сибирская нефть	Неполное	≈ 150	530
Юрская нефть	Неполное	100—200	
Нефть пласта ПК сеноманского горизонта З. Сибири	Неполное	73—160	531
Лёгкая нефть, сверхвлажное ВПГ	Полное	150—250	48
Тяжёлая нефть	Неполное	≤ 300—350	529
Нефть плотности 0,8927—0,9465 г/см^3	Неполное	150	519
	Полное	343	
Венесуэльская нефть	Неполное	≈ 175	530
Кероген	Неполное	≈ 200	489
Кероген горючего сланца	Неполое	≈ 100	391
Концентрат керогена прибалтийского сланца	Неполное	≈ 150	535
Горючий сланец месторождения Green River	Неполное	≈ 200	481
Горючий сланец месторождения Ulukışla (Турция)	Неполное	244	501
Горючей сланец месторождения Himmetoğlu (Турция)	Неполное	197	
Марокканский горючий сланец местрождения Timahdit	Неполное + полное	200 -400	525
Порода БС с ОВ	Полное	≥ 135—145	489
Порода БС с ОВ Гальяновское месторождение	Неполное	240	534
Порода БС с ОВ	Неполное	207	418

Приложение 3. Районы исследования некоторых работ по изучению баженовской свиты и объём использованного материала

За полвека изучения БС накоплен огромный объём геологической, геофизической, геохимической и промысловой информации. Полное освещение степени изученности этого объекта далеко выходит за рамки настоящего обзора. Однако для получения общего представления об изученности свиты и лучшего понимания географического расположения районов исследований использованных в обзоре работ ниже даётся краткая сводка этих сведений.

Таблица П.3.1.

Районы работ и объём использованных материалов некоторых диссертационных работ по изучению баженовской свиты

Фамилия автора, год	Ссылка	Район исследований	Использованный материал
Блинкова Е.Ю. 1990	**8** **9**	Большой Салым и скважины некоторых других районов Зап. Сибири.	Комплекс каротажных данных по 37 скважинам, макроизучение керна по 50 скважинам, результаты: микроскопического изучения пород в шлифах (около 2500 шлифов), электронно-микроскопического, химико-битуминологического, люминесцентно-битуминологического, ультразвукового анализов; данные лабораторного изучения коллекторских свойств по керну различными методами.
Замирайлова А.Г. 2004	**9** **2**	Баженовская и георгиевская свиты Центральной и Северной частей Западно-Сибирской плиты в пределах Пур-Иртышского фациального района, начиная с области Северного Широтного Приобья и включая Уренгойский район на севере.	Изучены породы указанных свит по керну 21 скважины. Для большинства образцов помимо петрографического изучения пород проведён рентгеновский анализ, определялось содержание органического углерода, состав основных породообразующих окислов.

Фамилия автора, год	Ссылка	Район исследований	Использованный материал
Коровина Т.А. 2004	**93**	Западный склон Сургутского свода, месторождения: Ай-Пимское, Биттемское, Западно-Камынское, Сахалинское, Ульяновское, а также Западно-Сахалинское, Больше-Сахалинское, Ново-Горшковское, Мало-Горшковское, Восточно-Сахалинское, Нижне-Явинпорское, Утпорское, Маслиховское, Студёное, Сев.-Селияровское.	Результаты лабораторных исследований керна по 18 разведочным площадям на коллекции из 1850 образцов по 9 видам анализов из 53 скважин с использованием данных профильных методов исследования на полноразмерном керне и ГИС.
Эдер В.Г. 2004	**164**	Пур-Иртышский и частично – Сальгинский фациальные районы на территории Обь-Иртышского междуречья	Керн по 11 скважинам района исследований и дополнительно – по 10 скважинам других районов: макроскопическое описание керна и микроскопическое исследование шлифов 250 образцов. Определено содержание: органического углерода – в 177 пробах, основных породообразующих оксидов – в 250 пробах. В 200 пробах определён состав глинистых минералов по результатам рентгеновского анализа фракции менее 0,002 мм. В 70 пробах глинистой фракции определено содержание B и Ga – для оценки солёности водной среды при формировании отложений.
Мальчихина О.В. 2005	**158**	Западная окраина Сургутского свода – Тундринско-Мычлорская зона; месторождения: Маслиховское, Сахалинское, Назаргалиевское; площади: Биттемская, В.-Биттемская, Ульяновская, Ай-Пимская	Результаты: пиролиза более 2000 образцов, изучения фильтрационно-ёмкостных свойств более 600 образцов керна, изучения нефтей и битумоидов баженовской свиты Тундринско-Мычлорской зоны.

Фамилия автора, год	Ссылка	Район исследований	Использованный материал
Осыка А.В. 2006	**94**	Среднеобский геоблок, объединяющий Сургутский и Вартовский своды, Северо-Сургутскую и Северо-Вартовскую мегатеррасы	Материалы ГИС по 150 скважинам; данные сейсморазведки (60 сейсмопрофилей); **результаты**: испытаний по 41 скважине, определений коллекторских свойств пород по 300 образцам керна, анализа гранулометрического состава по 118 образцам керна, измерений карбонатности пород по 44 образцам керна, рентгено-структурного анализа по 96 образцам керна, описаний 45 шлифов пород АР баженовской свиты и ачимовской толщи.
Смолин А.С. 2006	**145**	Среднее Приобье	Использованы: результаты полевых геофизических исследований, материалы бурения и исследований разведочных и эксплуатационных скважин на территории Среднего Приобья; данные дистанционных исследований; керновый материал (178 образцов) из коллекции кафедры литологии РГУ нефти и газа. Составлена наиболее показательная выборка образцов, изготовлены 72 шлифа; проведено микроописание и проанализирован вещественный состав образцов. Визуализированы каротажные диаграммы 102-х скважин. Проанализированы: 30 профилей МОГТ-2Д; данные магнито- и гравиразведки; космоснимки и топооснова изучаемой территории.
Никульшин И.А. 2008	**250**	Сахалинская и Восточно-Сахалинская площади З.Сибири	Геолого-промысловые данные и ГИС по 46 скважинам, данные сейсморазведки 2D общим километражем 4127 пог. км. Исследования керна по 8 видам различных анализов: определение плотности и пористости пород; определение проницаемости при различных давлениях от атмосферного до 43 МПа; определение проницаемости; рентгено-фазовый анализ; электронная микроскопия; исследование шлифов; пиролиз; определение отражательной способности витринита. Всего произведено 358 различных петрофизических замеров по 6 скважинам. Описания более 100 шлифов.

Фамилия автора, год	Ссылка	Район исследований	Использованный материал
Алексеев А.Д. 2009	**87**	Запад Широтного Приобъя. Скважины Галяновского, Средне-Назымского, Апрельского, Большого, Ольховского, Центрального месторождений.	Использованы: макроописания керна по боле чем 50 скважинам указанных месторождений; стандартные лабораторные исследования более чем 240 образцов керна из 50 скважин; геохимические исследования керна по 230 образцам из 8 скважин; описания более 200 петрографических шлифов из 8 скважин; геохимические исследования нефтей из 17 скважин; результаты специальной обработки и интерпретации свыше 1800 пог. км сейсморазведки МОГТ.
Важенина О.А. 2011	**90**	Широтное Приобье: Северо-Демьянская, Северо-Кальчинская, Западно-Салымская, Эргинская, Западно-Фроловская, Салымская и другие разведочные площади.	Керновый материал по 30 скважинам, 200 образцов керна. Данные ГИС по 75 поисковым и разведочным скважинам.
Вертиевец Ю.А. 2011	**91**	Баженовская свита на Средне-Назымском нефтяном месторождении.	Отчёты сейсмических партий по МОГТ-2D; данные литологических и петрофизических анализов керна; результаты геохимических исследований кероген-глинисто-силицитовых пород и пластового флюида; данные ГИС; промыслово-геологические данные ОПЭ 23 разведочных и эксплуатационных скважин; месячные эксплуатационные рапорты.
Самойленко В.В. 2011	**96**	Юго-восточная часть Западной Сибири в пределах западной части Томской области и сопредельных территорий.	Обобщены результаты исследований более 1400 образцов пород баженовской свиты из 85 скважин, в которых керновым материалом представлено более 70 % разреза свиты. Все образцы исследованы пиролитическим методом. Для 825 образцов выполнены детальные хромато-масс-спектрометрические исследования хлороформенных экстрактов из пород. Проведены хромато-масс-спектрометрические исследования более 500 проб нефтей со 165 различных площадей юго-востока Западной Сибири. Подготовлена коллекция из 120 образцов углей верхнеюрских отложений и определения значений отражательной способности витринита. Изотопный состав компонентов газа определён для 90 проб. Моделирование процессов генерации, миграции и аккумуляции углеводородов с использованием специального программного пакета (OptKin, Genex, Temis 3D) фирмы Beicip-Franlab.

Фамилия автора, год	Ссылка	Район исследований	Использованный материал
Балушкина Н.С. 2012	**88**	Баженовский горизонт в зоне сочленения Сургутского и Красноленинского сводов: баженовская свита на западном склоне Сургутского свода; зона перехода баженовской свиты в тутлеймскую в пределах Средне-Назымской площади восточного склона Красноленинского свода; тутлеймская свита на Рогожниковской площади севера Красноленинского свода.	Литологическое описание колонок керна 14 разведочных скважин указанных площадей; результаты лабораторных исследований, включающие стандартные петрофизические исследования по 294 образцам; специальные петрофизические исследования по 53 образцам (рентгеновская микротомография, растровая электронная микроскопия, нейтронно-активационный анализ, f-радиография, ренгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ и др.); геохимические исследования ОВ методом пиролиза Rock-Eval по 153 образцам и газожидкостной хроматографии по 17 образцам; материалы комплекса ГИС: спектрометрический гамма-каротаж по 40 скважинам, гамма-каротаж, индукционный, нейтронный, боковой, плотностной каротажи, кавернометрия по 65 скважинам.
Немова В.Д. 2012	**134**	Запад Широтного Приобья, Галяновское, Средне-Назымское, Апрельское, Большое месторождения.	Изучено около 200 пог. м керна из 12 скважин, описано более 300 прозрачных шлифов, интерпретированы результаты рентгено-фазового (более 200 образцов) и изотопного анализа углерода и кислорода карбонатных минералов (70 образцов). Кроме того: материалы интерпретации ГИС; макроописания и фотографии керна по более чем 50 скважин; результаты стандартных лабораторных петрофизических исследований – более 240 образцов керна из 15 скважин; результаты геохимических исследований – более 300 образцов из 12 скважин; геохимические исследования нефтей из 30 скважин; результаты специальной обработки и интерпретации свыше 1800 пог. км МОГТ-2D и 120 км^2 МОГТ-3D.
Курасов И.А. 2015	**97**	Север Западно-Сибирского бассейна и Южно-Карская впадина, в том числе Арктическое, Бованенковское, Заполярное, Нейтинское, Песцовое, Тазовское и Ямбургское месторождения.	Данные интерпретации более 25 тысяч пог. км региональных сейсмических профилей; ГИС по 79 скважинам; описания керна по 18 скважинам; описания более 80 шлифов; литофациальный анализ.

Фамилия автора, год	Ссылка	Район исследований	Использованный материал
Куляпин П.С. 2016	**288**	Нефтематеринские породы баженовской свиты и её аналоги в пределах Большого Салыма, Красноленинского и Сургутского сводов Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции.	Результаты региональных геологических изысканий, петрографического и петрофизического изучения керна, материалы геофизических и гидродинамических исследований в 20 скважинах, вскрывших баженовскую свиту.

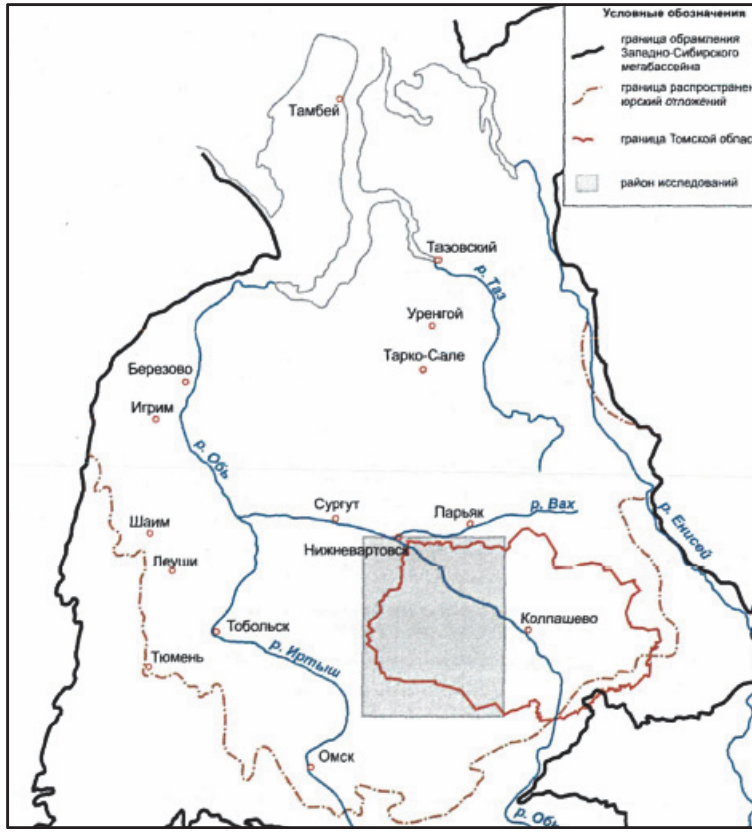


Рис. П.3.1. Район исследований в работе [96]

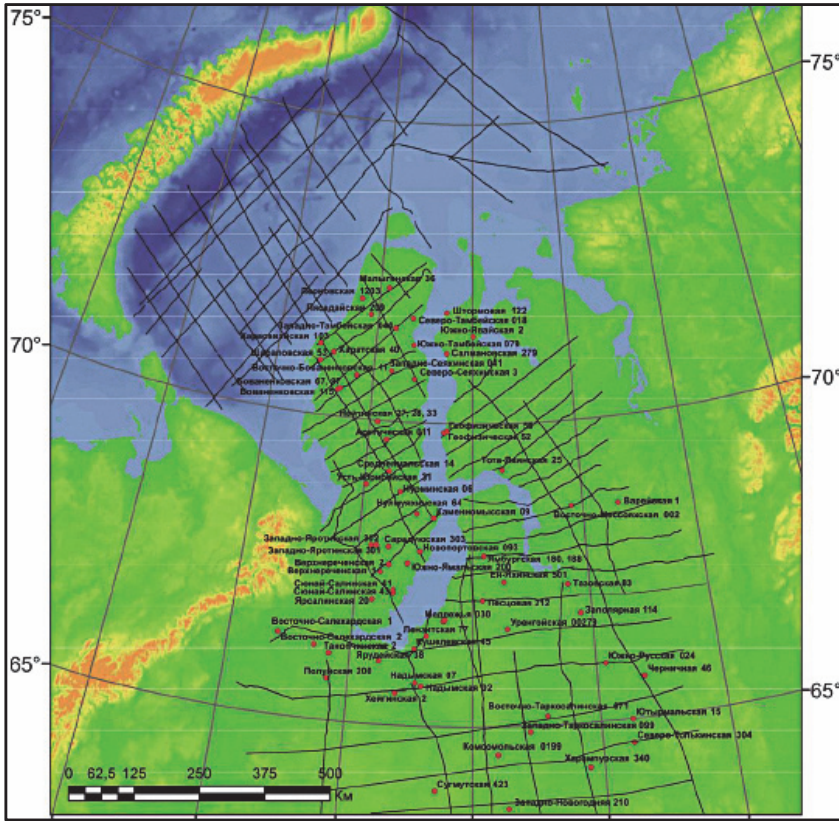


Рис. П.3.2. Карта расположения фактического материала и района исследований работы [97]

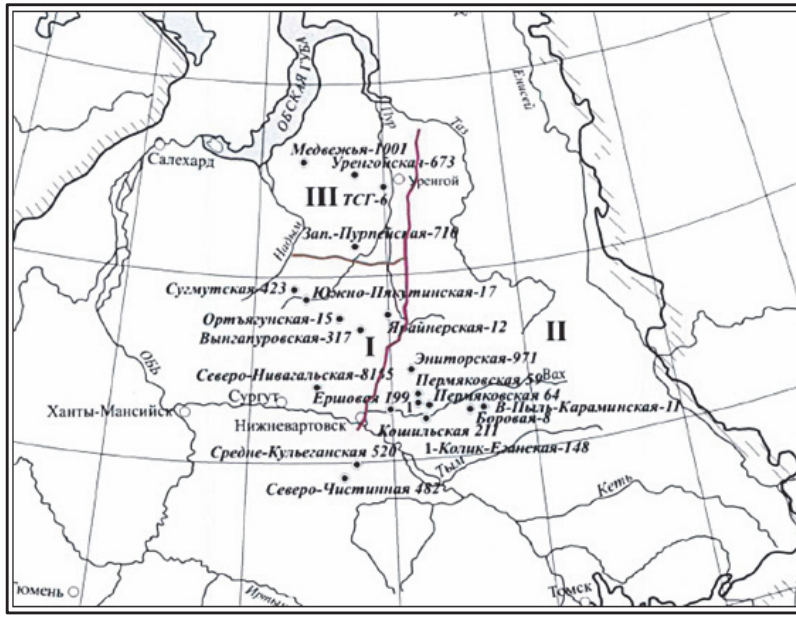


Рис. П.3.3. Район исследований работы [92]и схема расположения использованных скважин



Рис. П.3.4. Карта района исследований работы [158]



Рис. П.3.5. Схема фациального районирования келловея и верхней юры Западно-Сибирской геосинеклизы (по Б.Н. Шурыгину с соавторами, 2000) и расположенияизученных скважин в работе [164]

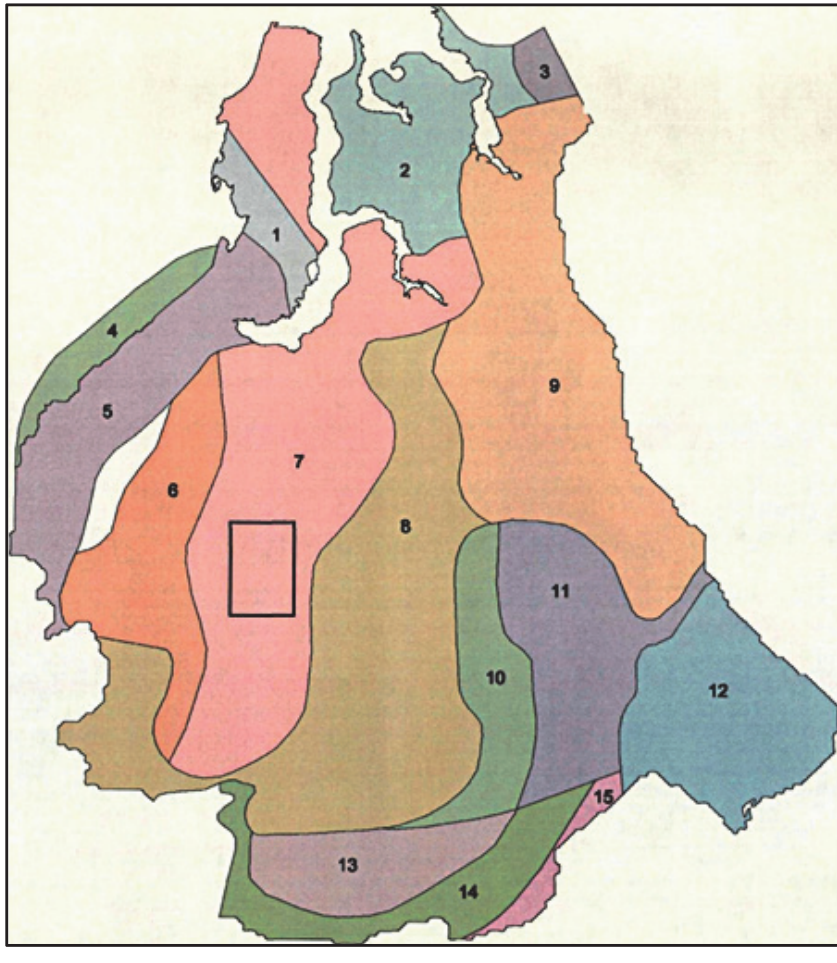


Рис. П.3.6. Схема литолого-фациального районирования верхней юрыЗападной Сибири (по И.И. Нестерову, 2007) и район исследований работы [90]

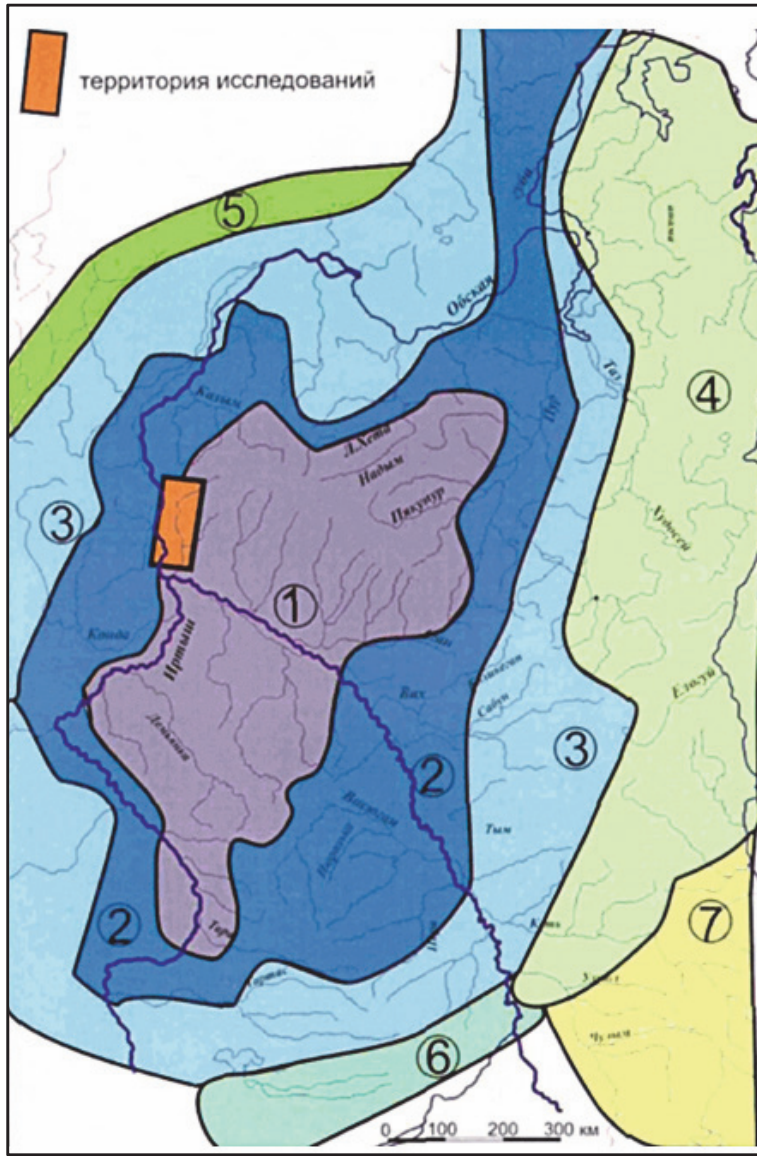


Рис. П.3.7. Территория исследований в работе [134]
Указано также расположение фаций баженовского горизонта Западно-Сибирской равнины. Номера соответствуют фациям, выделенным автором работы

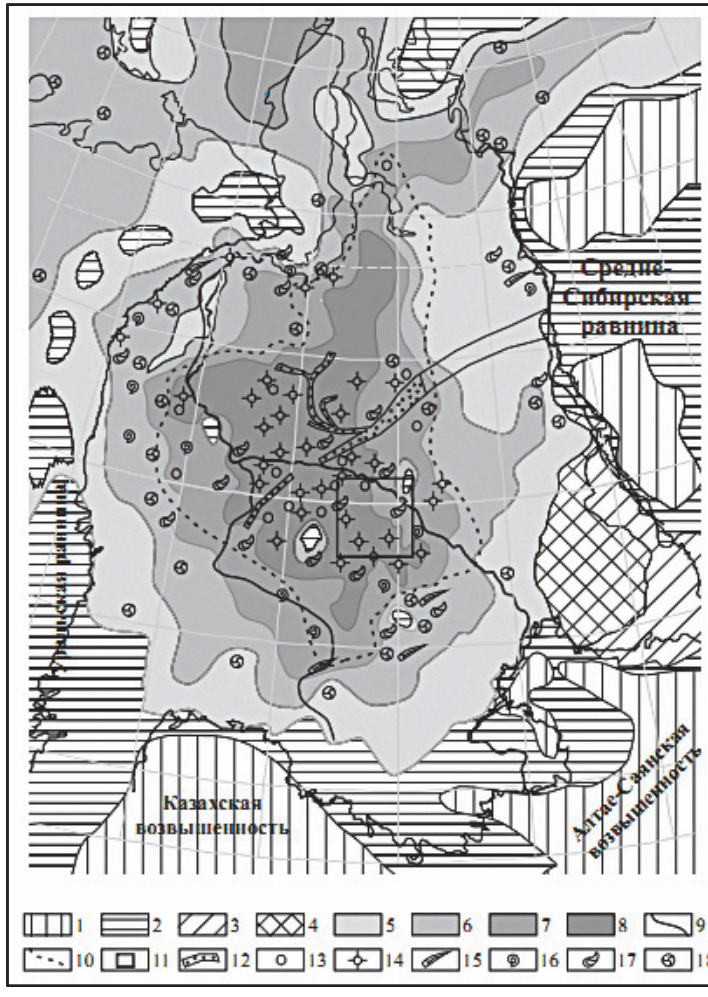


Рис. П.3.8. Палеогеографическая карта Западной Сибири в поздне-Волжское время и район работы [178]

***Палеографические обстановки*: 1 –** плато, нагорья, горные области (> 600 м); **2 –** области денудации (холмистое плато, 200—600 м); **3** – аллювиально-озерно-болотная равнина (до 200 м); **4 –**марши, лагуны; **5 –** верхняя сублитораль; **6 –** средняя сублитораль; **7 –** нижняя сублитораль;**8 –** псевдобатиаль.

***Границы*: 9 –** Западной Сибири; **10 –** битуминозных отложений; **11 –** район исследований; **12 –** аномальные разрезы.

***Органические остатки*: 13 –** кокколитофориды; **14 –** радиолярии; **15 –**белемниты; **16 –** аммониты; **17 –** двустворчатые моллюски; **18 –** фораминиферы



Рис. П.3.9. Район исследования и расположение анализируемых разрезов скважин в работе [249]

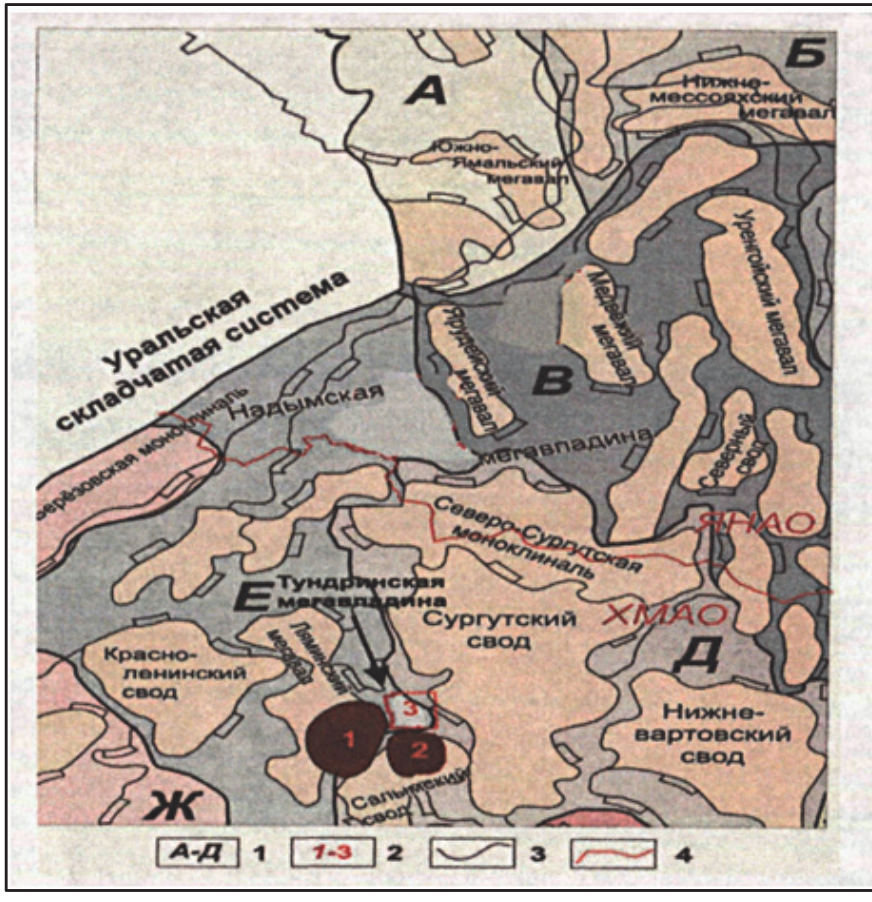


Рис. П.310. Фрагмент схемы нефтегазогеологического районирования Западно-Сибирского НГБ (по И.И. Нестерову, Ф.К. Салманову, В.И. Шпильману) и район исследований в работе [250]

Нефтегазоносные области: **А** – Ямальская**, Б** – Гыданская, **В** – Надым-Пурская, **Д** – Среднеобская, **Е** – Фроловская, **Ж** – Приуральская;

Площади и месторождения: 1 – Приобское, 2 – Салымское, 3 – ***Сахалинская и Восточно-Сахалинская площади – район исследований в работе [250]***;

Границы: 3 – береговой линии, 4 – Ханты-Мансийского и Ямало – Ненецкого автономных округов

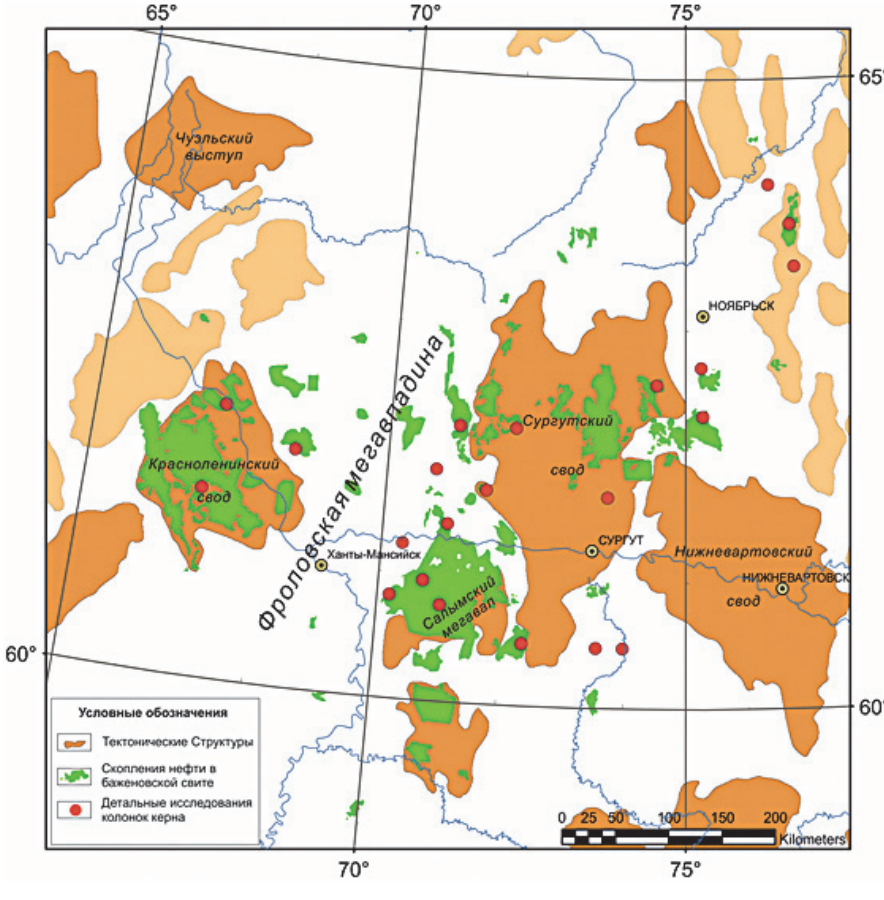


Рис. П.3.11. Карта размещения скоплений нефти в баженовской свите на территории Западно-Сибирского НГБ с нанесёнными точками проведения детальных исследований колонок керна (осуществлённых под руководством и при непосредственном участии Г.А. Калмыкова [386])

Приложение 4. Методы пиролитического анализа пород, содержащих твёрдое органическое вещество

Особенностью отложений баженовской свиты и им аналогичных является наличие значительных количеств органического вещества в скелете породы. Согласно органической теории происхождения нефти [85, 105, 112, 161, 163, 195] преобразование именно этого органического вещества (ОВ) под действием высоких пластовых давлений и температур (диа- и катагенез) приводит к образованию нефти [105, 161]. Естественно, что степень преобразованности ОВ скелета породы (ОВС) служит индикатором для поисков нефти и газа. Поэтому за последние 50 с лишним лет выполнен огромный объём работ по:

– созданию методов изучения ОВ скелета пород с целью определения различных геохимических показателей, позволяющих оценить нефте-газогенерационный потенциал отложений, содержащих ОВС;
– анализу образцов ОВС пород баженовской свиты, определения различного рода геохимических показателей и закономерностей их размещения, выявлению наиболее перспективных участков и пластов для поисков и разведки залежей нефти и газа.

Представление об огромном объёме лабораторных исследований может дать работа [463], выполненная сотрудниками **лишь одной из научных групп** – Томского политехнического университета и ТомскНИПИнефть. В данной статье геохимические исследования выполнены на 12 тысячах образцов, отобранных из 700 скважин в баженовской свите и её стратиграфических аналогах (!).

Подчеркнём, что за редким исключением ОВС рассматривалось именно с геохимическими целями и для решения, прежде всего, поисковых задач. Как потенциальный объект добычи ОВС пород баженовской свиты рассмотрено лишь в единичных публикациях последних лет.

Метод Rock-Eval

Одним из основных методов при геохимических исследованиях ОВС стал пиролитический метод Rock-Eval. Метод и аппаратура для него были разработаны во Французском институте нефти и вошли в нефтяную геологию с конца 1970-х годов [165—171]. В России первой работой в этом направлении была публикация И.В. Гончарова и В.С. Харина [171] по результатам пиролитического исследования аргиллитов баженовской свиты Салымского месторождения. В 1985 году были опубликованы «Методические рекомендации по применению пиролитического метода в органической геохимии» В.Н. Меленевского [166]. В 1987 году вышла в свет первая отечественная книга Н.В. Лопатина и Т.П. Емец [165] с подробным описанием метода Rock-Eval и его применения на практике.

Суть метода состоит в нагреве образца ОВ по заранее выбранному закону изменения температуры с одновременной продувкой инертным газом – для удаления продуктов испарения, десорбции и термического разложения ОВ. Состав и количество образовавшихся газов анализируется для каждого значения температуры, что позволяет получить большой объём информации об ОВС породы. Измеряемые при этом величины и определяемые геохимические параметры рассмотрены ниже.

Первым этапом таких исследований является подготовка проб для инструментального анализа и его последовательность[74, 75, 77, 80, 83, 85,96,146—148, 150, 159, 160, 163,165—171]. Используемые методики в достаточной степени различаются, и это следует учитывать при сопоставлении результатов [85].

Для исследования порода размельчается, в подавляющем числе случаев – до размера частиц менее 0,25 мм [74, 75, 77, 80, 83, 85,96,146—148, 150, 159, 160, 163,165—171].

Наиболее употребительна методика, когда из породы сначала удаляют ОВ, растворимое в различных органических растворителях: хлороформе; спиртобензоле; последовательно в хлороформе и спиртобензоле; последовательно в хлороформе, спиртобензоле и ацетоне [85]. Эта, удаляемая растворителями, часть ОВС называется **битумоидами** [85].

В СНИИГГиМС и ИГНГ СО РАН удаляются только ОВ, растворимые в хлороформе; удаление ОВ, растворимого в спиртобензоле, не производится. Такая методика и стала в России наиболее употребительной при геохимических исследованиях ОВС.

Основанием для такого разделения ОВС на «растворимое ОВС» – битумоиды и «нерастворимое ОВС» – кероген является то, что первое – менее информативно для определения степени катагенетической преобразованности ОВС и оценки нефтегазогенерационного потенциала [85].

Далее в СНИИГГиМС и ИГНГ СО РАН производится обработка породы соляной и плавиковой кислотой для удаления минеральной части [85], а затем – повторная обработка хлороформом для удаления высвободившихся при этом битумоидов. Полученный остаток и подвергается пиролизу в аппаратуре Rock-Eval. Общая схема таких исследований показана на **рис. П.4.1**.

Для получения дополнительной информации об ОВС методика усложняется [74, 75, 77, 80, 83, 146—148, 150]. На **рис. П.4.2** показана схема исследования, включающая в себя как пиролитическое исследование **неэкстрагированных образцов, так и параллельно исследования по приблизительно той же схеме, что и на рис.П.4.1 – но с предварительной экстракцией битумоидов.**

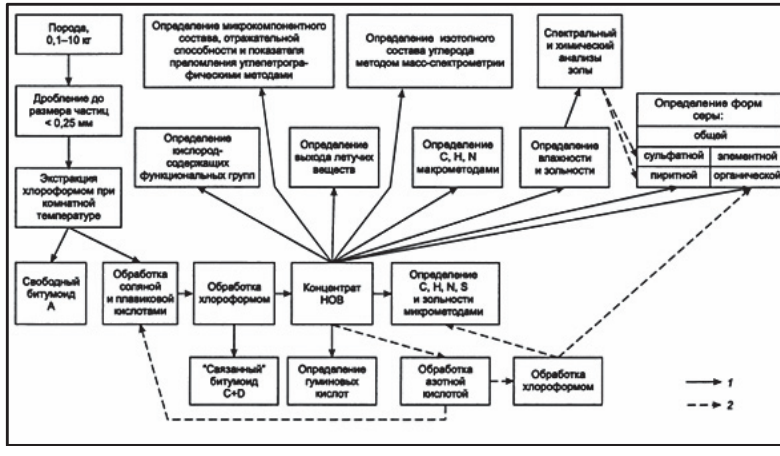


Рис. П.4.1. Схема исследования нерастворимого органического вещества [85];
1 – общие виды операций подготовки аналитических проб и анализов,
2 – отдельные случаи

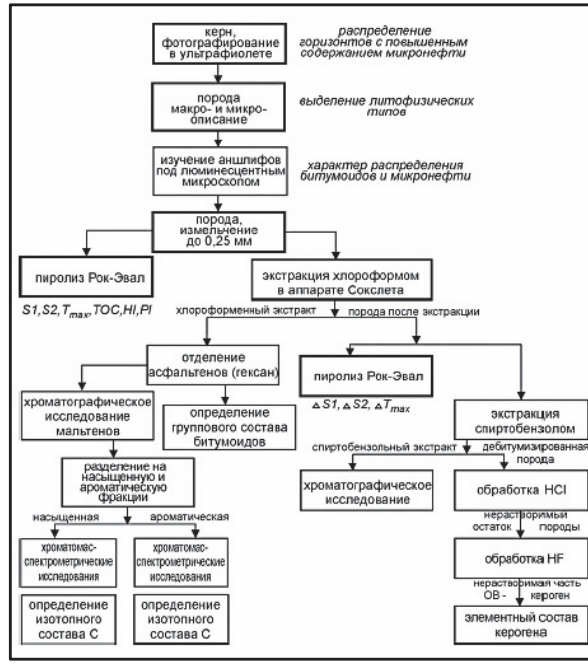


Рис. П.4.2. Исследования, необходимые для оценки углеводородов и гетероатомных соединений нефтяного ряда, которые способны к миграции (обведено полужирной рамкой) в общей схеме геохимических исследований органического вещества пород баженовской свиты [74, 75, 77, 80, 83, 146—148, 159, 160]

При специальных исследованиях иногда прибегают к сравнению битумоидов, извлечённых различными растворителями [74, 75, 77, 80, 83, 150], или предлагается исследовать экстрагированные и не экстрагированные образцы с разной степенью дробления [159, 160].

При исследовании методом Rock-Eval навеска пробы (не более 100 мг [172]) нагревается по заранее выбранному закону в потоке инертного газа (азот или гелий) [85, 96,165—172] (смотри ниже **рис. П.4.4**). Интервал температур составляет от 100°С до 850°С [85, 96, 165—172]. **Обычно образец сначала выдерживается при постоянной температуре 300°С [172], затем температура возрастает со скоростью 25°С/мин до температуры порядка 850°С.**

Существуют и иные программы нагрева, например, программа «reservoir» (пиролиз насыщенной породы-коллектора). Пиролиз начинается с более низких температур – изотермическая выдержка при 180°С в течение 15 мин с последующим медленным поднятием температуры до 650°С (при скорости 10°С/мин), что обеспечивает проведение количественного анализа по всем компонентам УВ, содержащимся в породе-коллекторе [150].

При высоких температурах подключается и окислительная ячейка [172] – для окисления оставшегося после пиролиза органического вещества. Количество выделившихся углеводородных газов регистрируется плазменно-ионным детектором, количество окислов углерода – инфракрасным датчиком.

Типичная схема используемой установки приведена на **рис. П.4.3**.

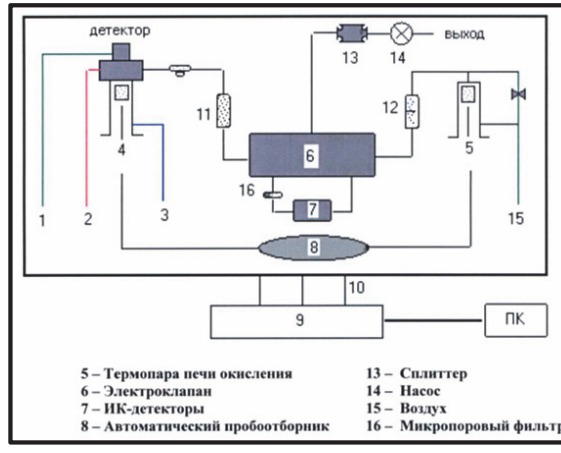


Рис. П.4.3. Технологическая схема установки пиролиза «Rock-Eval-6» [158]

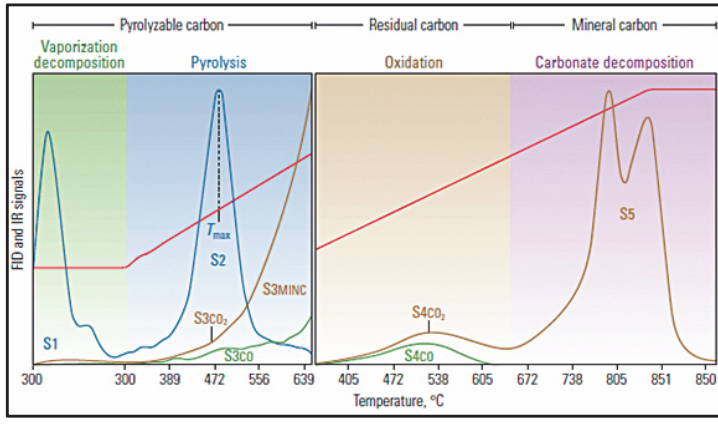


Рис. П.4.4. Результаты пиролитических измерений[172];
красная кривая – график заданного изменения температуры, *синяя* – количество углеводородных газов, *коричневая* – количество **CO_2,** *зелёная* – количество **CO**

На регистрируемой кривой «выход газов – температура» отмечается наличие нескольких пиков. Сначала, до температуры 90°C выделяются наиболее лёгкие УВ (пик S0 [653]). Пик S1 (температура от 90°C до 300°C [653]) представляет собой количество «свободных» углеводородов, то есть углеводородов, которые уже образовались в результате природного преобразования ОВС, но не ушли от места своей генерации. Они высвобождаются только в результате нагрева, приводящего к разблокировке закрытых пор, образовавшихся в керогене в процессе катагенеза, и заполненных битумоидами (смотри **п.4.1.4.3**). Происходит также и десорбция свободных и сорбированных углеводородов,

входящих в состав попутных газов и нефтей (УВ метанового ряда, ароматические УВ и другие) [74, 75, 77, 80, 83,146—148, 150, 386].

При дальнейшем повышении температуры от 300°С до 650°С происходит термическое разрушение керогена, сопровождающееся выделением как газообразных, так и жидких продуктов деструкции (сумма смолисто-асфальтеновых компонентов, свободных битумов и УВ, образовавшихся при высокотемпературном крекинге) и регистрируется пик S2 [74, 75, 77, 80, 83, 85, 96, 150, 165—172, 386].

Температура, при которой отмечается наибольшая интенсивность выхода УВ в пределах пика S2, обозначается как $\mathbf{T_{max}}$.

При повышении температуры из ОВС начинает выделяться CO_2, что вызывает появление пика S3, измеряемого инфракрасной ячейкой (обычно при 300—390°С [74, 75, 77, 80, 83, 150, 386]).

После пиролиза образец окисляется в специальной ячейке, что регистрируется как соответствующая кривая с пиком S4; кривая регистрируется раздельно для CO_2 и CO [172].

При дальнейшем нагреве регистрируется пик S5, вызванный уже термическим разложением минеральной компоненты образца.

Однако ситуация со столь простым разделением пиков S1 и S2 не однозначна [173, 653]. Часть свободных углеводородов не выходит полностью в пике S1; это те свободные углеводороды, которые недоступны для растворителя, так как блокируются смолисто-асфальтеновыми соединениями, не распадающимися при низких температурах. Выход таких захваченных углеводородов при более высоких температурах может вносить неконтролируемую добавку в пик S2, который традиционно связывают исключительно с новообразованными компонентами, но никак не с выходом уже существующих [173, 653].

Кроме того, при более высоких температурах, характерных для пика S2, возможна также десорбция УВ компонент, выделившихся ранее при температурах, характерных для пика S1 (частицы микронефти, параавтохтонные углеводороды и гетероатомные элементы нефтяного ряда [150]), но сорбированных керогеном [173, 653] и в пик S1 не попавших.

В этом случае вместо одного пика S_2 появляется «сдвоенный» пик с подпиками, обозначаемыми как S2a и S2b. Тогда пик S1 отражает вклад «лёгкой нефти» (углеводороды С1—14); подпик S2a соответствует «тяжёлой нефти» (С15—40),; а подпик S2b представляет собой сигнал от продуктов деструкции керогена [150, 173, 386, 653] – в основном, результата крекинга смол и асфальтенов [150, 653].

Схема одной из возможных подобных ситуаций показана на **рис. П.4.5**, а пример такой реальной пирограммы – на **рис. П.4.6**.

В результате пиролитического анализа получаются результаты прямых измерений – площади пиков S1, S2, S3, S4, S5 (s1, s2, s3, s4, s5), а также температура $\mathbf{T_{max}}$ – положения максимума пика S2. В целом вычисляется набор важных геохимических показателей:

Площадь пика S1 – отражающая количество битумоидов в породе (s1).

Площадь пика S2 – отражающая количество керогена в породе и характеризующая нефтегенерационный потенциал породы (s2).

Площадь пика S3 – отражающая количество CO_2.

Углеводородный потенциал нефтегазоматеринской породы определяется суммой площадей двух пиков (s1 + s2); единицы измерения: кг · УВ/т породы, мг · УВ/г породы.

TPI (total production index – полный индекс продуктивности, включая газ) равный отношению площадей: s1/(s1 + s2); значения TPI = 0,1—0,4 соответствуют условиям главной зоны нефтеобразования ГЗН (при отсутствии миграции) и поэтому служат относительной мерой степени катагенеза.

$\mathbf{T_{макс}}$ – температура максимума пика S2, отражает термическую зрелость органического вещества пород; $\mathbf{T_{макс}} < 430$°С – зона незрелого керогена (градация катагенеза ПК); 430°С < $\mathbf{T_{макс}}$ < 465°С – основная зона нефтеобразования, нефтяное окно,

градации катагенеза $МК_1$–$МК_3$; $\mathbf{T_{макс}}$ > 465°C – главная зона газообразования, газовое окно, градации катагенеза $МК_4$–АК.

$C_{орг}$ ≡ TOC (total organic carbon) – полное содержание в породе органического углерода, вычисляемое как сумма площадей пиков S1 и S2, плюс поправка, определяемая по площадям пиков S3 для CO_2и CO, а также S4 для CO_2 и CO; отражает полное количество ОВ и его состав. Измеряется обычно в % масс.

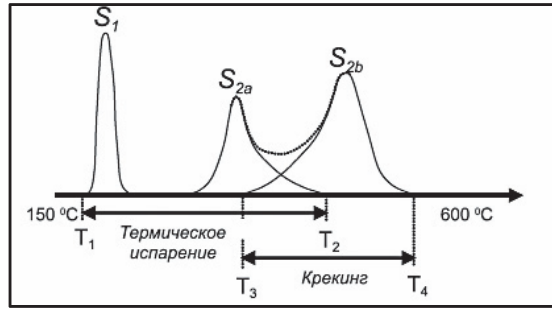


Рис. П.4.5. Схема одного из вариантов процессов, происходящих при пиролизе Rock-Eval [173]

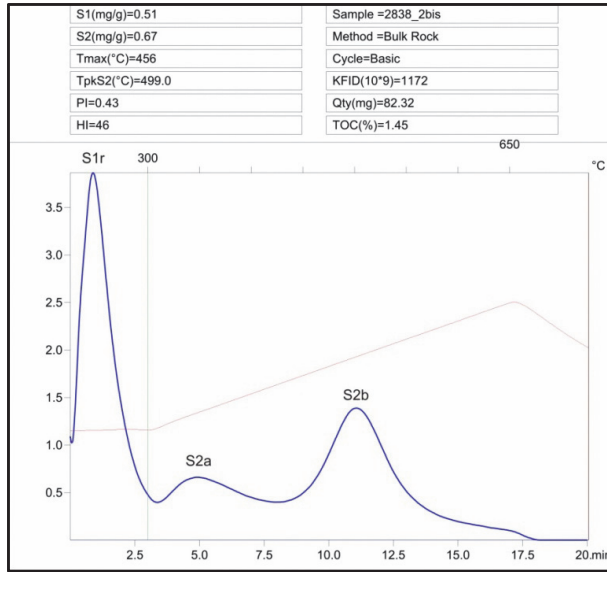


Рис. П.4.6. Пример пирограммы образца породы БС с тремя пиками (S1r, S2a и S2b) [74, 75, 77, 80, 83, 150, 386]

s2/$C_{орг}$ (или s2/TOC) – водородный индекс **HI**, аналогичный величине отношения содержания водорода к углероду (**H/C**) в органическом веществе; отражает нефтегенерационный потенциал и тип материнского ОВ, а также атомарный состав ОВ. Измеряется обычно в (мг · УВ/г $C_{орг}$).

s3/$C_{орг}$- – кислородный индекс (**OI**); характеризует условия осадконакопления, является аналогом отношения содержания кислорода и углерода (**O/C**) в органическом веществе; отражает атомарный состав ОВ. Измеряется обычно в (мг · CO_2/г $C_{орг}$).

$C_{мин}$ (MINC) – содержание в породе минерального углерода, % масс.

Проведение пиролитических исследований по более сложным схемам, включающим: пиролиз насыщенной породы до и после экстракции; пиролиз образцов с разной степенью раздробленности до и после экстракции; анализ экстрактов, полученных на разных стадиях изучения породы (смотри **рис. П.4.2**) – позволяет, в принципе, получить и ряд более сложных (в том числе – петрофизических) показателей [74, 75, 77, 80, 83, 150]:

– общий объём имеющихся в породе открытых и изолированных пустот;
– объём породы, заполненный углеводородными (УВ) и гетероатомными (ГА) соединениями, способными к перемещению в системе естественных пустотных каналов и вытеснению из породы без химических воздействий на неё;
– объём закрытых пустот в породе;
– объём закрытых пор в породе, занятых свободными УВ;
– объём породы, заполненный физически связанными с поверхностью твёрдой фазы УВ и ГА соединениями;
– определить количество свободной нефти, равной сумме количеств лёгкой нефти и битумоидов [159, 160]; первое определяют по параметру s1, а второе – по разности Δs2 параметров s2 до и после экстракции спирто-бензольной смесью[386];
– уточнить нефтегенерационный потенциал по значению s2 – Δs2, отражающую ту часть органического вещества (керогена) породы, которая может перейти в жидкие углеводороды (нефть) при температурах ниже 650°C [159, 160];
– выделить неактивный углерод – часть керогена, которая подвергается деструкции при температурах выше 650°C и даёт преимущественно газообразные продукты [159, 160],
– разделить органическое вещество на сорбированную газовую составляющую, лёгкие, тяжёлые УВ, смолистую часть битумоида и кероген [653].

Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемый метод позволяет разделить образцы керогена по степени их катагенетического преобразования и оценить остаточный нефтегенерационный потенциял ОВ. Но этим методом невозможно определить конкретный состав исследуемого образца ОВ – точно так же, как и дать прогноз динамики или параметров искусственного термолиза ОВ при тепловом воздействии, например, при ТГВ. Можно лишь предположить, что при наличии соответствующих обширных исследований динамики и результатов искусственного термолиза можно будет установить корреляцию между параметрами искусственного термолиза и данными метода Rock-Eval. Таким путём можно будет проводить классификацию пород БС по перспективности применения ТГВ, а также определить области, в которых можно применять один и тот же блок моделирования химических реакций с ОВ при тепловом воздействии.

Следует также отметить, что:

– **результаты пиролиза чувствительны к температурному режиму анализа [165—171, 174], поэтому сравнивать результаты, полученные на пиролитических установках различных типов, следует с осторожностью;**
– **результат пиролиза зависит от степени дробления образца [74, 75, 77, 80, 83, 150, 386, 653]. На одном из образцов был проведён анализ для растёртого образца (два дубля), обломочка породы и выпиленного цилиндра; по многим**

показателям результаты разнятся значительно (смотри **таблицу П.4.1** и **рис. П.4.7).**

	s1 (mg/g)	s2 (mg/g)	s1+s2 (mg/g)	PI	Tmax (°C)	TOC (%)	HI	MINC (%)
Порошок	11,05	17,85	29,90	0,38	438	10,00	178	0,13
Порошок	10,88	19,13	30,01	0,36	438	10,55	181	0,11
Кусочек	4,89	22,04	26,93	0,18	438	8,18	269	2,6
Цилиндр	6,38	21,71	28,09	0,24				

Таблица П.4.1 Влияние степени дробления образца на результаты пиролитического анализа [74, 75, 77, 80, 83, 150]

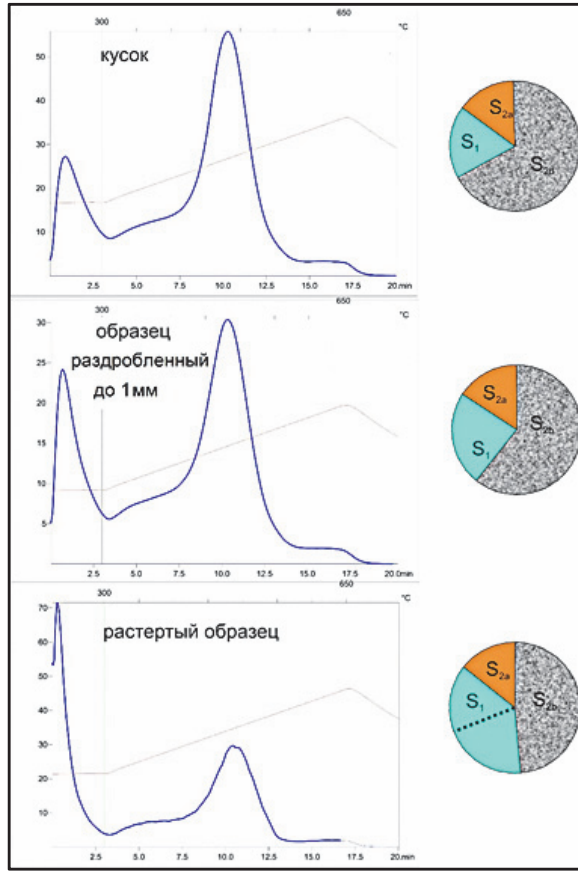


Рис. П.4.7. Пирограммы пробы в растёртом образце, цилиндре и маленьком обломке ненарушенной породы [386]

В экспериментах по исследованию влияния размера зёрен породы при измельчении на результаты метода Rock-Eval [653] получено, что при увеличении размера зёрен на порядок площадь пика $\mathbf{S_1}$ изменяется почти в два раза. По мере увеличения размера обломков «уменьшаются доли лёгкой и газообразной частей УВ, уменьшается доля $\mathbf{S_1}$ и увеличивается доля $\mathbf{S_{2b}}$.

По этим причинам в работе [653] сделан вывод, что «абсолютные показатели при пиролитических исследованиях существенно зависят от методики эксперимента; результаты пиролитических исследований для количественной оценки геологических запасов и ресурсов следует применять с большой осторожностью, учитывая влияние измельчения породы на пиролитические параметры».

Метод Фишера

Потенциал горючих сланцев для получения синтетической нефти оценивают в основном по модифицированному методу Фишера (Карла Фишера – Karl Fischer) [400, 401, 406]. Метод стандартизован как ASTM D3904 (который ныне отменён, но на практике всё ещё используется [406]) и заключается в следующем. В старом стандартном варианте (ICO 647—74) в алюминиевую реторту помещают 50 г сланца, нагревают до 525°C и выдерживают при данной температуре 90 мин [402]. В различных вариантах метода обычно применяют большие навески – 100—200 г [401] проводят пиролиз при различных температурах – от 320 до 525°C, с использованием времён пиролиза в 20, 40 и 60 мин [402].

В усовершенствованном методе сланец размельчают до частиц размером не выше 2,38 мм [400, 406]; на 90% исследуемая масса состоит из фракции размером до 1 мм [401, 402]. Массу сланца нагревают до 525°C со скоростью подъёма температуры 12°C/мин, а затем выдерживают при выбранной максимальной температуре в течение 40 минут [406].

Обычно исследования проводятся с использованием герметичной металлической реторты, нагреваемой через стенку от внешнего источника тепла [401]. Примером такого устройства является реторта, использованная в работе [401] и показанная на **рис. П.4.8**.

Равномерность прогрева достигается за счёт небольших размеров реторты и хорошей теплопроводности материала, из которого она изготовлена. Температура процесса определяется по показаниям термопары, размещённой на внешней стороне стенки реторты.

Основным элементом установки является [401] обогреваемая электрическим током реторта **2** ёмкостью около двух литров, изготовленная из стали 12Х18Н10Т. Реторта размещена внутри цилиндрической электропечи **1** мощностью ~ 2 кВт. Нагрев может осуществляться с помощью прямого нагревания материала через стенку или с помощью передачи тепла от нагретого материала – теплоносителя, например, кварцевого песка фракции 0,2—0,5 мм [401].

При нагреве теплоносителем топлива из него начинает выделяться парогазовая смесь. Верхняя часть реторты представляет собой пылеосадительную камеру ёмкостью ~ 0,3 л, соединённую с конденсатором тяжёлой смолы **3**, снабжённым приёмником тяжёлой смолы **5**. Пройдя конденсатор **3**, парогазовая смесь поступает в конденсатор **4** средне-лёгкой смолы, соединённый со сборником этой смолы **6**. Теплообменные поверхности конденсатора охлаждаются водопроводной водой (имеющей температуру около 5°C [400]). Окончательная конденсация парогазовой смеси осуществляется в конденсаторе **7**, представляющем собой колбу-ловушку, погруженную в охлаждающую смесь льда и солей. Конденсатор **7** размещён в термостате, в котором поддерживается отрицательная температура.

Из конденсатора **7** неконденсируемая часть парогазовой смеси (газ пиролиза) поступает в расходомер газа **10**, а после него − в горелочное устройство, где сжигается. Для отбора на анализ средней за опыт пробы газа пиролиза служит газометр **13**, соединённый тройником с горелкой **15**.

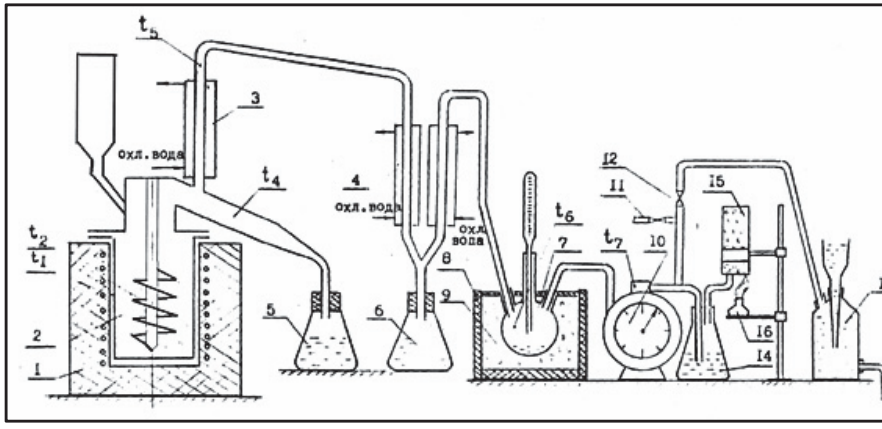


Рис.П.4.8.Принципиальная схема одного из вариантов реторты Фишера [401];
1 – электропечь; **2 –** реторта; **3 –** конденсатор тяжёлой смолы; **4 –** конденсатор средне-лёгкой смолы; **5 –** приемник тяжёлой смолы; **6 –** приёмник средне-лёгкой смолы; **7 –** конденсатор бензиновых фракций; **8 –** термостат;**9 –** охлаждаюший агент; **10 –** расходомер газа; **13 –** газометр; **14 –** гидрозатвор; **15 –** горелочное устройство; **16 –** дежурная горелка**;**
измеряемые параметры: **t1 –** температура печи**; t2 –** температура в реторте; **P1 –** давление в реторте

В процессе пиролиза нефть, газ и вода испаряются из реторты, а в образце остаётся твёрдый остаток. Он представляет собой минеральную часть породы и спёкшийся с ней кокс; полученное твёрдое вещество обычно называется полукоксом [402]. В результате опыта определяют весовые содержания полученных после пиролиза веществ [400]: сланцевой («синтетической») нефти, воды, сланцевого остатка (содержащего углеродный кокс), конденсируемых газов и потерь (не конденсируемых газов); последние две компоненты часто объединяют под названием «газ плюс потери»[400].

По измеренной величине удельного веса синтетической нефти определяют её ожидаемый выход в галлонах на тонну сланца.

Некоторые нефтеносные сланцы могут давать большее количество энергии, чем подсчитывется по методу Фишера – за счёт компоненты «газ плюс потери» [400]. Современные методы наземной переработки сланцев, например процесс Tosco II (смотри **таблицу П.9.1**) могут давать выход энергии намного больший, чем метод Фишера [400].

Ещё много лет назад, Ж. Эспиталье (J. Espitalie) и другими [161] было отмечено, что площадь второго пика S2, регистрируемого при пиролизе горючих сланцев по методу Rock-Eval, хорошо коррелирует с выходом сланцевого масла, определённым по методу Фишера (смотри **рис. П.4.9**). В то же время при методе Rock-Eval пиролиз образца горючего сланца весом **50—100** мг проводится в течение **20** мин, что выгодно отличает его от метода Фишера, требующего и большего количества породы и более длительного времени.

Существует модификация метода Фишера – метод Грей-Кинга (Gray-King assay method, GK-method) – отличающаяся от него только тем, что в реторте для пиролиза используется навеска всего из 10 г исследуемого вещества[402].

При методе Фишера не удаётся получить полную величину содержания энергии в сланце, поскольку газы (метан, этан, пропан, бутан, водород, сероводород, двуокись углерода) могут также содержать значительное количество энергии, которое обычно не определяется [406]. Кроме того, другие методы пиролитических исследований – особенно

те, которые используют другие скорости нагрева, или иные времена выдержки, или размалывание сланца на более мелкие частицы – могут приводить к большему выходу нефти, чем метод Фишера [406]. При этом получаемые количества нефти могут в 3—4 раза превосходить её количества, полученные методом Фишера. Поэтому данный метод рекомендуется использовать лишь как отправную точку для более детальных исследований, а также для стандартизованного сравнения потенциала различных типов горючих сланцев или иных горючих ископаемых. В этом качестве он в США очень распространён.

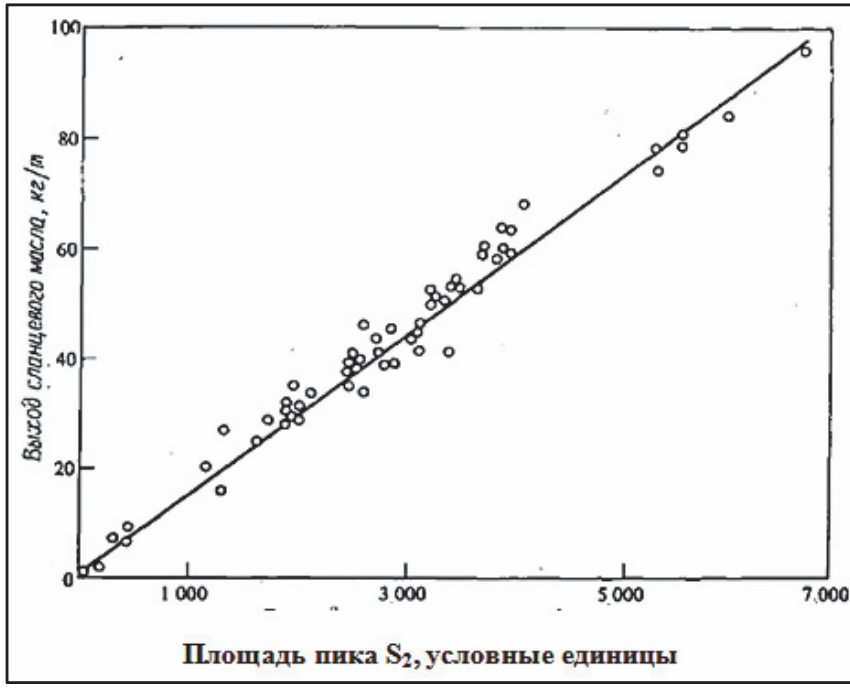


Рис. П.4.9. Корреляция выхода сланцевого масла, получаемого из горючих сланцев по методу Фишера, с количеством углеводородов, образованных в результате крекинга при пиролизе Rock-Eval (по Ж. Эспиталье с соавторами) [161]

Приложение 5. Список русских сокращений

АВПД – аномально высокое пластовое давление
АР – «аномальные» разрезы баженовской свиты
БК – боковой каротаж
БС – баженовская свита
ВПГ – метод добычи нефти путём инициирования внутрипластового горения закачкой в пласт воздуха
ВНИГРИ – Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный институт
ГК – гамма-каротаж
ГАС – гетероатомные соединения
ГЗН – главная зона нефтеобразования
ГИС – геофизические исследования скважин
ГП – газообразные продукты термолиза и пиролиза рассеянного органического вещества
ГРП – гидроразрыв пласта
ГТМ – геолого-технические мероприятия, обычно имеющие целью увеличение продуктивности или приёмистости скважин
ГФН – главная фаза нефтеобразования
ЖП – жидкие продукты термолиза и пиролиза рассеянного органического вещества
ЗапСибНИИГГ – Западно-Сибирский научно-исследовательский институт геологии и геофизики
ЗапСибНИГНИ – Западно-Сибирский научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт
ЗСП – Западно-Сибирская плита
ИГИРГИ – Институт геологии и разработки горючих ископаемых
КС – карбонатный слой бажено-абалакского комплекса отложений, приуроченный к кровле абалакской свиты или нижней части баженовской свит
КИН – коэффициент извлечения нефти, равный отношению количества извлекаемой нефти к «балансовым запасам нефти», то есть общему количеству нефти, которое в принципе может быть извлечено из пласта при существующей технологии и при минимально разумной рентабельности
МГРП – многостадийный (многосекционный) гидроразрыв пласта (обычно – в горизонтальных скважинах)

Приложение 6. Список английских сокращений

AAPG – Американская ассоциация геологов-нефтяников (American Association of Petroleum Geologists)
AIME – Американский институт горного дела (American Institute of Mining Engineering)
API – Американский нефтяной институт (American Petroleum Institute)
BCGA – скопления газа в плотных формациях (Basin Centered Gas Accumulation**)** непрерывного типа
b.d. – суточная добыча в баррелях (barrels per day)
BHP – забойное давление (bottom-hole pressure)

BHT – забойнаятемпература (bottom-hole temperature)
cfs – кубические футы в секунду (cubic feet per second)
CNPC – Китайская нефтегазовая госкорпорация
EIADOE – Агентство энергетической информации (Energy Information Administration) Министерства энергетики США
EUR – максимальная прогнозируемая добыча (Estimated Ultimate Recovery)
GIIP – начальные геологические запасы газа (Gas initially in place)
GOR – Газовый фактор (Gas-Oil Ratio)
IEA – Международное энергетическое агентство (International Energy Agency)
IEEJ – Институт экономики энергетики Японии (Institute of Energy Economics of Japan)
IHS (IHS Energy) – Британская компания по обработке информации
MIT – (MIT Joint Program on the Science and Policy of Global Change) Объединённая программа по научным и политическим аспектам глобальных изменений
PIRA – международная консалтинговая компания (PIRA Energy Group)
PRMS – система управления нефтяными ресурсами (Petroleum Resources Management System)
ROS – остаточная нефтенасыщенность (Residual Oil Saturation)
TGF – (Tight Gas Formation) плотная (низкопроницаемая) газоносная порода (газ низкопроницаемых пород)

Приложение 7. Терминология реакций окисления

Существует достаточно разветвлённая терминология реакций окисления различных веществ – в первую очередь, **кислородом воздуха**. Чтобы не перегружать основной текст, ниже для удобства читателя приведена краткая сводка соответствующих терминов, следуя изложению книги [493].

Горение – химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и обычно – свечением.

Горение возможно при наличии вещества, способного гореть, кислорода воздуха и источника зажигания. Необходимо, чтобы горючее вещество и кислород находились в определённых количественных соотношениях, а источник зажигания имел необходимый запас тепловой энергии.

Известно, что в воздухе содержится около 21% кислорода. Горение большинства веществ становится невозможным, когда содержание кислорода в воздухе понижается до 14—18%, и только некоторые горючие вещества (водород, этилен, ацетилен и другие) могут гореть при содержании кислорода в воздухе до 10% и менее. При дальнейшем уменьшении содержания кислорода горение большинства веществ прекращается.

Горючее вещество и кислород являются реагирующими веществами и составляют **горючую систему**, а источник зажигания вызывает в ней реакцию горения.

Горючие системы подразделяются на **однородные и неоднородные**. **Однородными** являются системы, в которых горючее вещество и воздух равномерно перемешаны друг с другом. Горение таких систем называют **кинетическим горением**. Скорость его определяется скоростью химической реакции.

Неоднородными являются горючие системы, в которых горючее вещество и воздух не перемешаны друг с другом, а имеют поверхности раздела. В процессе горения неоднородных горючих систем кислород воздуха диффундирует сквозь продукты горения к горючему веществу и вступает с ним в реакцию. Такое горение называют **диффузионным горением,** так как его скорость главным образом определяется сравнительно медленно протекающей диффузией.

Возникновение горения связано с обязательным **самоускорением реакции** в системе. Процесс самоускорения реакции окисления с переходом её в горение называется **самовоспламенением**.

Самоускорение химической реакции при горении подразделяется на три основных вида: **тепловой, цепной и комбинированный – цепочечно-тепловой.**

По **тепловой теории** процесс самовоспламенения объясняется активизацией процесса окисления с возрастанием скорости химической реакции.

По **цепной теории** процесс самовоспламенения объясняется разветвлением цепей химической реакции.

Практически процессы горения осуществляются преимущественно по **комбинированному цепочечно-тепловому механизму**.

Различают сгорание **полное и неполное**.

При **полном сгорании** образуются продукты, которые не способны больше гореть: углекислый газ, сернистый газ, пары воды. Полное сгорание происходит в том случае, когда кислород поступает в зону горения в достаточном количестве.

Неполное сгорание происходит, когда к зоне горения затруднён доступ кислорода воздуха, в результате чего образуются **продукты неполного сгорания**: окись углерода, спирты, альдегиды и другие.

Температура горения вещества определяется как **теоретическая, так и действительная.**

Теоретической называется температура горения, до которой нагреваются продукты сгорания – в предположении, что все выделяющееся при горении тепло идёт на их нагревание.

Действительная температура горения на 30—50% ниже теоретической, так как значительная часть выделяющегося при горении тепла рассеивается в окружающую среду.

При рассмотрении процессов горения следует различать следующие его виды: вспышка, возгорание, воспламенение, самовоспламенение, самовозгорание, взрыв.

Вспышка – это быстрое сгорание горючей смеси, не сопровождающееся образованием сжатых газов. Количества тепла, которое образуется при вспышке, недостаточно для продолжения горения.

Возгорание – возникновение горения под воздействием источника зажигания.

Воспламенение – возгорание, сопровождающееся появлением пламени.

Возгораемость – способность возгораться (воспламеняться) под воздействием источника зажигания.

Самовозгорание – это явление резкого увеличения скорости экзотермических реакций окисления вещества, приводящее к возникновению горения веществ **при**

отсутствии внешнего источника зажигания. В зависимости от свойств окисляющихся материалов, **самовозгорание** может проявляться в виде **тления** или **пламенного горения**. Процессу возникновения горения при самовозгорании предшествует медленная стадия **самонагревания**.

Тление – это особый вид медленного горения, которое **поддерживается за счёт тепла, выделяющегося в реакции кислорода и горячего конденсированного вещества**; тепло выделяется непосредственно на поверхности вещества и аккумулируется в конденсированной фазе. Иными словами, тление представляет собой низкотемпературное диффузионное горение приграничного слоя твёрдых горючих веществ (или жидких горючих веществ, находящихся в виде тонкого слоя на твёрдых носителях), не сопровождаемое появлением пламени [494].

Типичным примером тления является зажжённая сигарета. При тлении зона реакции медленно распространяется по материалу. Газофазное пламя не образуется из-за недостаточной температуры газообразных продуктов или потухает из-за больших теплопотерь из газовой фазы.

Самовоспламенение – это самовозгорание, сопровождающееся появлением пламени. Самовозгорание как начальная стадия процесса горения принципиально не отличается от самовоспламенения. Они различаются лишь тем, что **самовозгорающиеся** вещества **нужно длительное время нагревать**, чтобы они воспламенились, тогда как вещества **самовоспламеняющиеся** могут **воспламениться через несколько секунд**, причём обычно это воспламенение сопровождается хлопками и даже взрывами.

Взрывом называется чрезвычайно быстрое химическое (взрывчатое) превращение вещества, сопровождающееся выделением энергии и образованием сжатых газов, способных производить механическую работу.

Необходимо понимать различие между процессами возгорания и самовозгорания. Для того чтобы возникло возгорание, необходимо внести в горючую систему тепловой импульс, имеющий температуру, превышающую температуру самовозгорания вещества. Возникновение же горения при отсутствии такого импульса либо при внешнем нагреве но до температуры меньшей, чем температура самовозгорания, и называют процессом самовозгорания. **Самовозгорание** возможно только в том случае, если количество тепла, выделяемого в процессе **самоокисления**, будет превышать отдачу тепла в окружающую среду.

Горение при этом возникает без внесения источника зажигания – за счёт теплового или микробиологического самовозгорания.

Тепловое самовозгорание вещества возникает в результате **самонагревания** под воздействием скрытого или внешнего источника нагрева, например, самоокисления. В последнем случае его иногда называют **химическим самовозгоранием**.

Микробиологическое самовозгорание возникает в результате **самонагревания** под воздействием жизнедеятельности микроорганизмов в массе вещества.

Температура вспышки – это наименьшая температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные кратковременно вспыхнуть в воздухе от источника зажигания. Однако скорость образования паров или газов ещё недостаточна для продолжения горения.

Температура воспламенения – это наименьшая температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое горение. Понятие «температура воспламенения» предполагает наличие источника зажигания, вызывающего воспламенение вещества. Температура воспламенения обычно на несколько десятков градусов выше температуры вспышки.

Температура самонагревания – это самая низкая температура вещества, при которой **возникает его самонагревание**, обусловленное происходящими в нём химическими и физическими экзотермическими процессами (окисления, разложения, замещения, адсорбции и др.).

Температура самовозгорания – это самая низкая температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающееся возникновением самовозгорания. В зависимости от свойств окисляющихся материалов самовозгорание может проявляться в виде тления или пламенного горения. Тогда различают **температуру тления** и **температуру самовоспламенения**.

Температура самовоспламенения – это минимальная температура, при которой происходит **спонтанное воспламенение** вещества при нормальных условиях окружающей среды и *при отсутствии источника воспламенения (искра, открытый огонь и так далее).*Температура самовоспламенения горючего вещества не является постоянной величиной. Она зависит от *скорости тепловыделения и скорости теплоотвода* – которые, в свою очередь, зависят от объёма горючего вещества, его концентрации, давления и других факторов. Как иллюстрация, значения температуры самовоспламенения для некоторых веществ приведены в **таблице П.7.1**.

Период индукции или время запаздывания самовоспламенения - промежуток времени, в течение которого происходит саморазогревание до воспламенения.
В общем случае **период индукции** может быть связан с начальным накоплением химически активных центров, от концентрации которых зависит скорость образования конечных продуктов. В простых экзотермических реакциях, характеризующихся сильной зависимостью скорости от температуры – например, по уравнению Аррениуса, **период индукции** наблюдается, если начальная температура реагентов, теплоизолированных от окружающей среды, недостаточна для быстрой реакции. В этом случае – в частности, *в реакциях окисления и горения* – периодом индукции называют стадию медленного самонагревания реагентов, сменяющуюся стадией бурного тепловыделения и быстрой реакцией окисления или горения. Определение периода индукции иллюстрирует **рис. П.7.1**.

Период индукции у самовозгорающихся веществ длится часами, сутками – и более, а у самовоспламеняющихся веществ – всего несколько секунд; в некоторых химических реакциях период индукции может составлять и доли секунды.

Период индукции твёрдых веществ отличается от периода индукции газовых и пылевых смесей. Если период индукции для газовых смесей составляет десятки и сотни секунд, то период индукции для твёрдых горючих веществ может составлять часы, дни и месяцы.

Период индукции для одного и того же вещества неодинаков и сильно зависит от состава горючей смеси, температуры и давления. Чем ниже температура нагрева горючего вещества при самовоспламенении, тем больше период индукции.

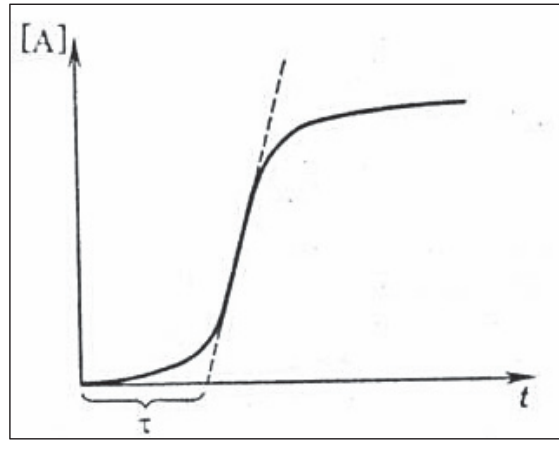


Рис. П.7.1.Схематическое изображение периода индукции;
[A] – концентрация продукта реакции, **t –** время

Вещество	°C
Ацетилен	305
Ацетон	465
Бензин	280
Бутан	420
Водород	500
Керосин	295
Метан	580
Метанол	385
Нафта	550
Нефть	400
Нитроглицерин	254
Порох	288
Промысловый газ	750
Пропан	480

Вещество	°C
Пропилен	458
Сера	243
Сероуглерод	105
Спирт изопропиловый	399
Стирол	490
Толуол	530
Угарный газ	609
Фосфор бесструктурный	260
Фосфор бесцветный	49
Этан	515
Этилен	490
Этиловый спирт	365
Этиловый эфир	160

Таблица П.7.1. Температура самовоспламенения наиболее распространённых веществ

Приложение 8. Список некоторых моделей коллекторов БС и их основные особенности

№ модели п/п	Авторы	Годы публикаций	Ссылка
1	Нестеров И.И. и др.	1977—1985	**117, 132**
2	Федорцов В.К. и др.	1978	**118**
3	Сонич В.П. и др.	1978—1980	**119**
4	Добрынин В.М. и др.	1979—1982	**120**
5	Халимов Э.М. и др.	1980	**121**
6	Корж М.В. и др.	1980	**122**
7	Вольпин С.Г. и др.	1982—1988	**123, 281**
8	Сургучёв М.Л., Желтов Ю.В. и др.	1983—1988	**124, 153**
9	Белкин В.И. и др.	1983—1985	**125**
10	Ермаков В.И. и др.	1995	**131**
11	Фурсов А.Я., Постников А.В, Постников Е.В. др.	2002—2007	**135**
	Батурин Ю.Е., Сонич В.П., Ахапкин М.Ю. и д		**136**
	Смолин А.С.		**145**
12	Зубков М.Ю. и др.	2004	**127**
13	Коровина Т.А.	2004	**93**
	Коровина Т.А. и др.	2014	**152**
14	Мальчихина О.В.	2005	**158**
15	Усманов И.Ш. и др.	2006	**126**
16	Славкин В.С. и др.	2007	**137**
17	Алексеев А.Д.	2009	**87**
18	Сонич В.П. и др.	2010	**95**

Таблица П.8.1. Список некоторых моделей коллекторов БС, авторы и годы публикаций (по данным работ [87, 134] с дополнениями)

Приложение 9. Наземные термические процессы переработки горючих сланцев

Название процесса	Размер кусков сланца, мм	Характер подогрева	t° пиролиза сланца, °C
Galoter, Эстония	0—25	В горизонтальной печи – смешение сланца с горячей золой, полученной на предыдущих этапах процесса	480—520
Enefit, Эстония	Модификация предыдущего процесса		
Alberta Taciuk, Австралия,	Менее 25	В горизонтальной печи – смешение сланца с горячей золой, полученной на предыдущих этапах процесса	500—550
Petrosix, Бразилия	12—75	Противоток кусков сланца, движущихся вниз в реакторе, и горячих газов	500
Kiviter, Эстония	Крупно-кусковой	Противоток кусков сланца, движущихся вниз в реакторе, и горячих газов	
TOSCO II, США	Менее 13	Нагрев до 260°C горячими газами, затем в наклонной вращающейся печи – смешивание с горячими керамическими шарами диаметром 12 мм	650
Fushun, Китай		Противоток кусков сланца, движущихся вниз в реакторе, и горячих газов	500
Paraho, США	9—75	Противоток кусков сланца, движущихся вниз в реакторе, и горячих газов	500
Lurgi–Ruhrgas, Германия	6.3—12.7	В вертикальной установке – смешение движущихся вниз кусков сланца с горячей золой, полученной на предыдущих этапах процесса	500—550
Chevron STB, США	До 6.4	В вертикальной установке – смешение движущихся вниз кусков сланца с горячей золой, полученной на предыдущих этапах процесса	
LLNL HRS, США		В вертикальной установке – смешение движущихся вниз кусков сланца с горячей золой, полученной на предыдущих этапах процесса	
Union, США	3.2—50.8	Противоток горячих газов, движущихся вниз, и кусков сланца, движущихся вверх	510—540
Superior multimineral, США		Нагрев горячим инертным газом в горизонтальной печи	

Таблица П.9.1. Некоторые характеристики наземных термических процессов переработки горючих сланцев (по материалам работ [391—394])

Следует отметить, что технологии, основанные на использовании горизонтальных печей с твёрдым теплоносителем, довольно сложны и многостадийны; а применение вертикальных реторт с продувкой газом приводит к появлению значительных количеств полукокса [402].

Приложение 10. Определения и характерные величины некоторых механических параметров пород

Упругие параметры

Упругие свойства горных пород характеризуются модулем упругости **E** при одноосном напряжённом состоянии (модулем продольной упругости или модулем Юнга), коэффициентом поперечных деформаций **ν** (коэффициентом Пуассона), модулем сдвига **G** и модулем объёмной упругости **K**.

Модуль упругости E представляет собой отношение нормального напряжения σ_n к относительной **упругой** линейной деформации испытуемого объёма $\varepsilon_L = \Delta L/L$ в направлении действия приложенной нагрузки.

Различают модуль на растяжение $E_р$ и на сжатие $E_{сж}$.

Их величину определяют разные факторы.

А. Способ определения: при однократном нагружении **E** и многократном нагружении и разгрузке $E_м$, определяют динамический модуль продольной упругости $E_д$, вычисляемый по скорости распространения упругих волн.

$$E < E_м < E_д$$

Величина **E** меньше $E_м$ в 1,2—1,5 раза, и меньше $E_д$ в несколько раз; последнее, например, видно из **рис. П.10.1**.

Б. Вид деформаций – растяжение (соответствующий модуль $E_р$), изгиб (модуль $E_и$), сжатие (модуль $E_{сж}$):

$$E_р < E_и << E_{сж}$$

Модуль упругости на изгиб $E_и$ в 1,1—1,3 раза больше $E_р$ и составляет 0,25—0,35 от $E_{сж}$.

В. Величина приложенной нагрузки. С увеличением напряжений величина модуля **E** при сжатии возрастает, тогда как при растяжении уменьшается.

Г. Скорость нагружения. При быстром нагружении величина модуля **E** в 1,1—1,5 раза выше, чем при медленном нагружении.

Д. На величину **E** горных пород влияют следующие природные факторы: *минералогический состав, структура, текстура, влажность, температура, глубина залегания, состав и строение цементирующего вещества у обломочных пород, песчанистость и карбонатность пород.*

Минералогический состав породы оказывает существенное влияние на модуль упругости. Так, **E** глинистых сланцев равен $1,5—2,5 \cdot 10^4$ МПа, а кварцитов – $7,5—10 \cdot 10^4$ МПа. Величина **E** породы всегда меньше модуля **E** основного породообразующего минерала.

Модуль Юнга увеличивается при повышении *песчанистости* породы, *карбонатности глинистых сланцев*. Значительно влияют на **E** *состав и строение цементирующего вещества* у обломочных пород. Так, песчаники с карбонатным цементом обладают большим модулем Юнга, чем те, которые имеют глинистый цемент.

На модуль Юнга влияют также *размер зёрен, пористость, слоистость и сланцеватость*: с увеличением размера зёрен и пористости он уменьшается; в направлении вдоль напластования он выше, чем в перпендикулярном направлении:

$$E_{\parallel} : E_{\perp} = 1,1—2,0 .$$

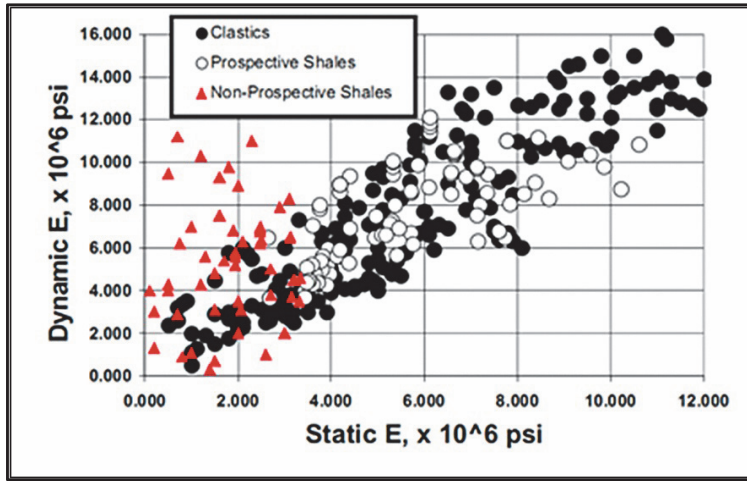


Рис. П.10.1. Связь статического и динамического модулей Юнга [573];
чёрные кружки – кластические породы, *белые кружки* – перспективные сланцы, *красные треугольники* – неперспективные сланцы

С увеличением влажности величина **E** уменьшается. Например, при увеличении влажности глинистой породы от 3 до 14% модуль Юнга уменьшается от 716 до 314 МПа, а при увеличении влажности от 14 до 23% – от 314 до 29 МПа.

С ростом *глубины залегания* пород уменьшается пористость, возрастает уплотнение пород и увеличивается их модуль Юнга.

Вводят также и **модуль деформации E'**, равный отношению напряжений к **общей** продольной деформации[572].

Коэффициент поперечных деформаций **μ**, или коэффициент Пуассона, равный отношению **упругой** поперечной деформации к **упругой** продольной деформации, является мерой пропорциональности между относительными деформациями в направлении, перпендикулярном вектору приложенной нагрузки, и в параллельном ему направлении.

Вводят также и коэффициент поперечной деформации, равный отношению **общей** поперечной деформации к **общей** продольной деформации [572].

Коэффициент Пуассона – величина безразмерная. Он связан с величинами **E** и **G** уравнением:

$$\mu = \frac{E-2G}{2G},$$

где **G** - модуль сдвига, который представляет собой коэффициент пропорциональности между касательным напряжением **τ** и относительным сдвигом **γ** [572]. Относительный сдвиг **γ** именуют иногда **угловой деформацией**. Фактически угловая деформация представляет собой изменение формы тела; она чаще всего характеризуется углом сдвига, то есть величиной изменения в образце первоначально прямого угла между его рёбрами или гранями.

Выражения для динамического модуля Юнга $\mathbf{E_д}$, определяемого по акустическим измерениям:

$$\mathbf{E_д} = \frac{\mathbf{V_p^2}}{\mathbf{1-\mu}}\ \boldsymbol{\rho}\ (\mathbf{1}\ +\boldsymbol{\mu})\ (\mathbf{1}-\mathbf{2}\boldsymbol{\mu})\ ,$$

$$\mathbf{E_д} = \mathbf{V_s^2}\ \boldsymbol{\rho}\ (\mathbf{1}+\boldsymbol{\mu}),$$

где $\mathbf{E_д}$ – динамический модуль Юнга, МПа; $\boldsymbol{\mu}$ – коэффициент Пуассона; $\boldsymbol{\rho}$ – объёмная плотность породы, г/см^3, $\mathbf{V_p}$ и $\mathbf{V_s}$ – скорости прохождения продольных и поперечных волн, м/с.

Модуль Юнга и коэффициент Пуассона могут быть выражен и непосредственно через скорости прохождения продольных и поперечных волн, а также – плотность $\boldsymbol{\delta}$ [288]:

$$\mathbf{E_д} = \frac{\boldsymbol{\delta}\cdot(\mathbf{3}\cdot\mathbf{V_p^2}-\mathbf{4}\cdot\mathbf{V_s^2})}{\mathbf{V_p^2}-\mathbf{V_s^2}}\ ,$$

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\mathbf{V_p^2}-\mathbf{2}\cdot\mathbf{V_s^2}}{\mathbf{2}\cdot(\mathbf{V_p^2}-\mathbf{V_s^2})}\ .$$

Вводится также модуль объёмной упругости К, или **модуль всестороннего сжатия**, который равен отношению **равномерного всестороннего напряжения** к **относительному упругому изменению объёма** образца.

Параметры **E**, **G** и **K** связаны соотношениями:

$$\mathbf{G} = \frac{\mathrm{E}}{[\mathbf{2}\ (\mathbf{1}+\boldsymbol{\mu})]}\ ,\qquad \mathbf{K} = \frac{\mathrm{E}}{[\mathbf{3}\ (\mathbf{1}-\mathbf{2}\boldsymbol{\mu})]}\ ,$$

$$\mathbf{G} = \boldsymbol{\rho}\ \mathbf{V_s^2}\ ,\qquad \mathbf{K} = \boldsymbol{\rho}\ (\mathbf{V_p^2}\ -\ \frac{\mathbf{4}}{\mathbf{3}}\ \mathbf{V_s^2})\ .$$

Модуль упругости различных пород изменяется от 10^3 до $3 \cdot 10^5$ МПа. Наиболее низкий модуль упругости имеют пористые туфы, слабые глинистые сланцы, галит, гнейсы, филлиты. Наиболее высок модуль упругости базальтов, диабазов, пироксенитов, дунитов, монтичеллита. С ростом плотности пород модуль их упругости, как правило, возрастает. Модуль упругости слоистых пород в направлении слоистости выше, чем перпендикулярно слоистости.

Коэффициент поперечной деформации горных пород $\boldsymbol{\mu}$ теоретически может изменяться от 0 до 0,5. Для большинства пород он колеблется в интервале от 0,15 до 0,35. Минимальные значения $\boldsymbol{\mu}$ имеют некоторые биотитовые и известковые сланцы, опал, филлиты, гнейсы (0,01—0,08), максимальные – некоторые дуниты, амфиболиты (0,40—0,46).

За пределом упругости происходит пластическое деформирование с образованием необратимых остаточных деформаций. Для характеристики этого процесса применяют более общий показатель – **модуль деформации**, представляющий собой отношение приращений напряжений к соответствующему приращению вызываемых ими деформаций.

Пластичность

Пластические свойства могут быть также охарактеризованы **коэффициентом пластичности**, для вычисления которого предложено несколько подходов.

Один из них, получивший широкое признание, заключается в определении **коэффициента пластичности** как отношения **полной деформации до предела прочности материала к чисто упругой деформации**, то есть до предела упругости.

Хрупкость

Альтернативным показателем по отношению к коэффициенту пластичности является **коэффициент хрупкости** $\mathbf{K_{хр}}$, отражающий способность горных пород разрушаться без проявления необратимых (остаточных) деформаций. Он может быть приближённо охарактеризован соотношением:

$$\mathbf{K_{хр} = [\sigma_р]/[\sigma_{сж}]} .$$

Отношение $\mathbf{[(\sigma_р/\sigma_{сж}]}$ весьма показательно для сравнительной характеристики различных пород и колеблется в пределах 1/5—1/80, чаще же всего в пределах 1/15—1/40. Верхний предел 1/5 соответствует глинистым породам, нижний — наиболее хрупким породам (гранитам, песчаникам и другим). Значение $\mathbf{K_{хр}}$ для различных пород изменяется в весьма широких пределах: например, для известняка и мрамора $\mathbf{K_{хр}}$ = 0,06—0,07, а для ийолит-уртита $\mathbf{K_{хр}}$ = 0,54.

Проявление хрупкости горных пород существенно зависит от режима приложения нагрузок. Динамические, ударные нагрузки приводят породы к хрупкому разрушению, тогда как длительное приложение даже сравнительно небольших нагрузок может вызывать пластические деформации.

Прочность

Прочностью горной породы называется её способность сопротивляться внешним силам, стремящимся разрушить связь между зёрнами, слагающими эту породу.

Предел прочности при одноосном сжатии образцов горных пород или **прочность на сжатие** $\mathbf{[\sigma_{сж}]}$ **–** наиболее широко определяемая характеристика прочности пород. Под этой величиной понимают предельную нагрузку, при которой образец породы разрушается. Её величина зависит от минералогического состава, структуры и пористости породы, характера цемента и степени выветренности.

Наивысшие значения $\mathbf{\sigma_{сж}}$ для горных пород достигают 500 МПа (наиболее прочные базальты, кварциты), минимальные значения измеряются единицами мегапаскалей и даже меньше (мергель, гипс, каменная соль в водонасыщенном состоянии). Прочность на сжатие пород даже одного петрографического наименования в зависимости от состава и структуры может колебаться в весьма больших пределах. Так, показатель $\mathbf{[\sigma_{сж}]}$ для различных базальтов изменяется в диапазоне 30—50 МПа, гранитов – 37—380 МПа.

В целом влияющие на прочность горных пород факторы можно разделить на **технические** и **природные**.

1. Технические.

А. *Вид деформации.* Горные породы оказывают наибольшее сопротивление разрушению при сжатии. Прочность осадочных пород при других видах деформаций обычно кратно меньше.

Прочность горных пород на сжатие $\sigma_{сж}$, на сдвиг $\sigma_{с}$, на изгиб $\sigma_{изг}$ и на растяжение $\sigma_{р}$ связаны между собой следующим соотношением:

$$\sigma_{сж} > \sigma_{с} > \sigma_{изг} > \sigma_{р}.$$

Так, прочность при растяжении составляет от 2 до 18%, при сдвиге – от 5 до 20%, при изгибе – от 5 до 35% прочности при одноосном сжатии. Это объясняется хрупкостью большинства пород, наличием большого числа локальных дефектов и неоднородностей в них, уменьшением сил сцепления по мере удаления зёрен породы друг от друга при растяжении. С точки зрения разрушения горных пород наивыгоднейшим видом деформации является растяжение.

Б. *Масштабный фактор*. На прочность горных пород оказывает влияние размер образцов.

В. *Скорость нагружения*. Прочность горных пород зависит и от скорости нагружения. В пределах небольших скоростей нагружения (до 10 м/с) показатель прочности мало различается. При работе породоразрушающего инструмента реальные скорости нагружения обычно не превышают 5 м/с.

2. Природные

А. Прочность породы существенно зависит от её *минерального и петрографического состава*. Наиболее прочным породообразующим минералом является кварц, его прочность при одноосном сжатии превышает 500 Мпа, тогда как прочность железисто-магнезиальных силикатов и алюмосиликатов составляет 200—500 Мпа, а кальцита – от 10 до 20 Мпа. Поэтому прочность породы обычно возрастает с увеличение содержания кварца, как в составе зёрен породообразующих минералов, так и в составе цементирующих веществ. Наибольшей прочностью обладают породы, плотность которых равна плотности кварца – 2700 кг/м^3.

Б. Прочность карбонатных пород зависит от *соотношения кальцита и доломита.* Доломит (прочность по шкале Мооса равна 4) прочнее кальцита (прочность по шкале Мооса равна 3) в 1,2—1,3 раза. Уменьшение содержания кальцита от 100 до 7% ведёт к увеличению прочности от 160 до 300 Мпа. Из сульфатных пород наибольшей прочностью обладают ангидриты ($\sigma_{сж}$ до 130 Мпа), но прочность их резко колеблется в связи с частичным переходом ангидрита в гипс ($\sigma_{сж}$ до 50 Мпа).

В. На прочность породы оказывает влияние *размер минеральных зёрен*. Например, прочность при сжатии тонкозернистого аркозового песчаника и мелкозернистого известняка в 2—2,5 раза выше прочности крупнозернистых разновидностей этих пород.

Г. *Обычно прочность пород на сжатие тем выше, чем выше их плотность.*

Д. Прочность одноименных горных пород *возрастает с уменьшением пористости.*

Е. Прочность большинства пород *уменьшается с увеличением влажности*. Особенно заметно снижение прочности глинистых, хемогенных пород, мергелей, а также песчаников с глинистым цементом. При увлажнении скальных пород их прочность уменьшается на 10—30%.

Ж. Породы с кремнистым и железистым цементом имеют значительно большую прочность, чем породы с карбонатным и глинистым цементом.

И. Прочность пород также *зависит от их структуры, текстуры, пористости, характера связи между зёрнами, твёрдости частиц и степени выветривания.*

К. На прочность осадочных пород существенно влияет степень метаморфизации. Например, прочность глин, залегающих на большой глубине и подвергшихся начальной стадии метаморфизма под воздействием температуры и высокого давления, может достигать 50—100 Мпа при одноосном сжатии, тогда как

прочность глин такого же минерального состава, залегающих близ дневной поверхности, составляет 2—10 МПа.

Л. При всестороннем объёмном сжатии (забой шпура, скважины) сопротивление пород увеличивается. *Сопротивление горных пород сжатию изменяется в зависимости от направления действия сил по отношению к кристаллографическим осям, слоистости и сланцеватости пород.* Так, у сланцевых пород прочность вдоль плоскости сланцеватости составляет 0,5—0,75 от прочности в направлении, перпендикулярном к этой плоскости.

М. Прочность при скалывании в 10—15 раз меньше прочности на сжатие, а прочность при растяжении в 1,5—2 раза меньше, чем прочность при скалывании.

Прочность наиболее распространённых пород на одноосное сжатие приведена в **таблице П.10.3**, а также на **рисунках П.10.3** и **П.10.6** [572]; из **таблицы П.10.3** видна также разница между величинами модуля Юнга, определённым статическим и акустическим методами.

Прочность на растяжение [$\sigma_р$] горных пород - характеристика механической прочности пород при нагрузке силой на растяжение вплоть до разрушения в виде разрыва. **Прочность на растяжение** горных пород значительно ниже их прочности на сжатие. Это одна из наиболее характерных особенностей горных пород, определяющих их поведение в поле механических сил. Горные породы плохо сопротивляются растягивающим усилиям, появление которых в тех или иных участках массива пород при разработке служит критерием опасности обрушений пород и разрушения горных выработок.

Типичные значения некоторых упругих параметров пород

Для иллюстрации ниже приведены некоторые типичные значения упругих параметров пород.

В работе [601] отмечено, что модуль Юнга большинства пород находится в пределах от 0,1 ГПа (для очень мягких и пирокластических пород) и до 130 ГПа (для некоторых магматических и метаморфических пород); наиболее типичный интервал изменения модуля Юнга от 1 ГПа до 100 ГПа.

В работе [571] приведены следующие типичные значения модуля Юнга для некоторых пород – смотри **таблицу П.10.1**.

Порода	Модуль Юнга, E, ГПа	Порода	Модуль Юнга, E, ГПа
Глинистые сланцы	15—25	Доломиты	21—165
Песчаники	33—78	Граниты	< 60
Известняки	13—35	Базальты	< 97
Мрамор	39—92	Кварциты	75—100

Таблица П.10.1. Типичные значения модуля Юнга для некоторых пород [571]

Согласно работе [601] значения коэффициента Пуассона горных пород лежат в интервале 0,2—0,35, причём значение 0,25 является наиболее типичным. Несколько более дифференцированные данные приведены в **таблице П.10.2**.

К настоящему времени на нефтяных месторождениях Западной Сибири различными организациями выполнены довольно многочисленные исследования упругих свойств керна **ультразвуковым методом**. Некоторое обобщение этих исследований представлено на **рис. П.10.2** [572].

Порода	μ
Песчаник кварцевый	0,09
Песчаник аркозовый	0,13
Песчаник	0,30—0,35
Кремень	0,08
Глинистые сланцы	0,10—0,20
Глины пластинчатые	0,38—0,45
Глины плотные	0,25—0,35

Порода	μ
Известняк	0,28—0,33
Белый известняк	0,4
Гравий	0,26—0,29
Порфирит	0,20—0,22
Мрамор	0,25—0,40
Каменная соль	0,44
Уголь	0,14—0,16

Таблица П.10.2. Типичные значения коэффициента Пуассона μ некоторых горных пород

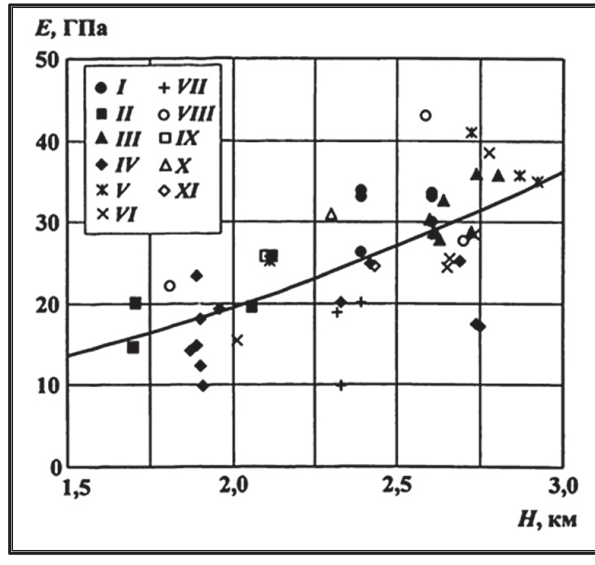


Рис. П.10.2. Зависимость модуля упругости коллекторов Западной Сибири, определённого акустическим методом, от глубины залегания [572];
месторождения: **I** – Приобское; **II** – Самотлорское; **III** – Федоровское; **IV** – Лас-Еганское; **V** – Тундринское; **VI** – Вачимское; **VII** – Северо-Поточное; **VIII** – Чумпасское; **IX** – Усть-Балыкское; **X** – Мамонтовское; **XI** – Западно-Сургутское

Зависимость модуля упругости известняка от всестороннего давления [572] – в схеме:

Б₀, МПа	15	30	45	60
E, ГПа	9,2	23,7	27,1	29,1

Зависимость модуля Юнга от давления проиллюстрирована **рисунком П.10.4**. [572].

На **рис. П.10.3** и в **таблице П.10.3** представлены некоторые данные по величинам модуля Юнга и пределам прочности; из этих данных хорошо видна разница между значениями модуля Юнга, определёнными статическим и акустическим методом.

Разумеется, все упругие параметры пород зависят от пористости. Некоторое представление о характере этой зависимости и порядке величин механических параметров дают **рисунки П.10.5** и **П.10.6**.

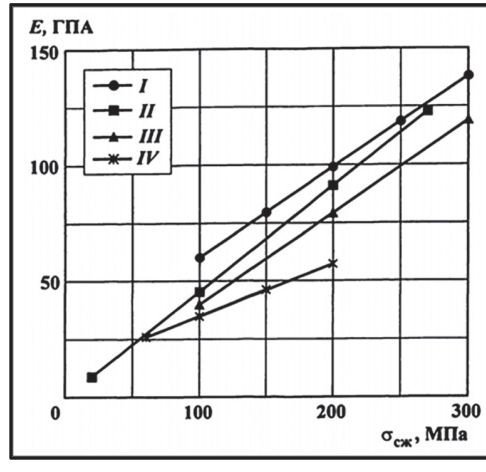


Рис.П.10.3.Зависимость между прочностью и упругостью некоторых горных пород [572];

I – известняки и скарны; **II** – породы Криворожского бассейна; **III –** породы Карагандинского бассейна; **IV –** песчаники

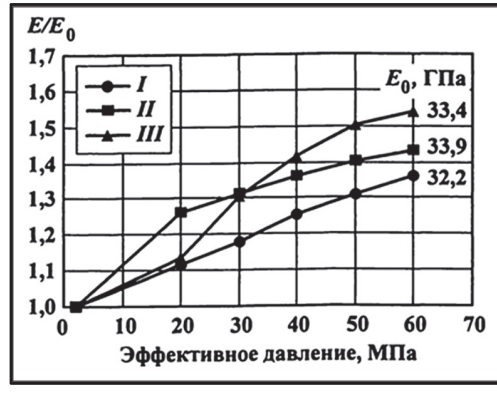


Рис. П.10.4. График изменения модуля упругости образцов АГКМ по мере роста эффективного давления [572];

I – образец 18-1; **II –** образец 19-2; **III –** образец 22-3

Номер образца	$E_{ст}$, ГПа	$E_{дин}$, ГПа	$E_{дин}/E_{ст}$	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	$\sigma_{сж}/\sigma_{р}$
1	11,6	23,7	2,0	86,4	4,2	20,6
2	43,1	61,0	1,4	93,4	4,7	19,9
3	32,3	59,2	1,8	81,8	5,2	15,7
4	4,15	42,8	10,3	57,8	5,2	11,1
5	34,5	62,8	1,8	56,6	4,1	17,3
6	35,2	46,7	1,3	81,5	4,7	17,3
Среднее	26,8	49,4	1,8	76,2	4,7	16,2

Таблица П.10.3. Механические параметры пород АГКМ [572]

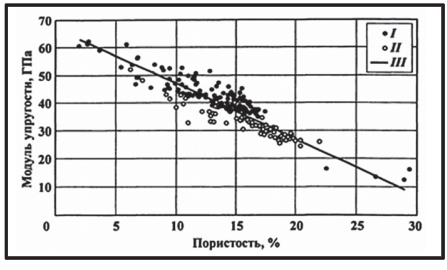


Рис. П.10.5. Связь модуля упругости для ГКМ и ачимовских отложений Уренгойского НГКМ (УНГКМ) с пористостью[572];
I – АГКМ; **II –** УНГКМ**; III –** аппроксимация

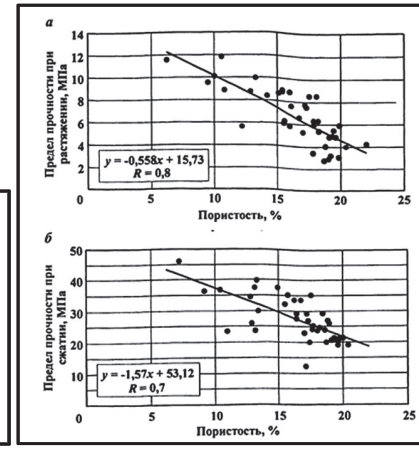


Рис. П.10.6. Графики изменения предела прочности при растяжении (а), предела прочности при сжатии (б) в зависимости от пористости для скв. 745 пласта Ач3-4 Уренгойского месторождения [572]

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ V. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОРОДАХ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ 4

5.1. Общая схема формирования и преобразования ОВ 4
5.1.1. Общая схема формирования ОВ в морских осадках 4
5.1.2. Некоторые особенности формирования ОВ в баженовском бассейне 7
5.1.3. Типы керогена 9
5.1.4. Общая схема преобразования ОВ 12
5.1.4.1. Начальные стадии преобразования ОВ, формирование керогена 12
5.1.4.2. Кероген и некоторые особенности его состава 15
5.1.4.3. Катагенез и последующие стадии преобразования ОВ 18
5.1.5. Общая схема миграции УВ в процессе генерации нефти 26

5.2. Данные об общем количестве ОВ 29
5.2.1. Общее содержание ОВ и органического углерода 29
5.2.2. Корреляция содержания $C_{орг}$ с литотипами пород 35

5.3. Жидкие компоненты ОВ баженовской свиты 40
5.3.1. Битумоиды 40
5.3.1.1. Типы битумоидов 40
5.3.1.2. Состав битумоидов 43
5.3.2. Микронефть 46
5.3.3. Нефть 47
5.3.4. Гуминовые кислоты 55
5.3.5. Выводы по материалам п. 5.3 56

5.4. Неоднородность в распределении ОВ по латерали и вертикали 57
5.4.1. Площадная неоднородность в распределении ОВ 57
5.4.2. Вертикальная изменчивость количества и состава органического вещества 63

5.5. Микронеоднородность распределения ОВ 73

5.6. Реакции термодеструкции и окисления ОВ 82
5.6.1. Возможность использования результатов пиролитических геохимических исследований керогена для моделирования подземного термолиза ОВ 88
5.6.2. Возможность использования данных наземной переработки горючих сланцев для моделирования подземной термодеструкции ОВ 90
5.6.2.1. Различие состава керогена баженовской свиты и горючих сланцев 90
5.6.2.2. Различие режимов термодеструкции ОВ in-situ и при наземной переработке горючих сланцев 95
5.6.3. Термодеструкция керогена горючих сланцев 98
5.6.3.1. Типы условий проведения термодеструкции 98
Открытый термолиз (пиролиз) 99
Термолиз (пиролиз) в закрытой системе 99
5.6.3.2. Общий характер процессов при термодеструкции ОВ 101
5.6.3.3. Температурный интервал термодеструкции 108
5.6.3.4. Продукты термодеструкции 113
5.6.3.5. Эндотермичность деструкции 118
5.6.3.6. Качественные особенности реакций при термодеструкции 118
5.6.3.7. Качественная зависимость реакций деструкции от темпа нагрева 119
5.6.3.8. Качественная картина влияния давления 122
5.6.3.9. Влияние на термодеструкцию минеральных компонентов породы 126
Каталитическое влияние минерального скелета 127
Сорбционное влияние минерального скелета 131
Влияние отдельных минеральных компонентов 131
Возможные механохимические воздействия 133

5.6.3.10. Влияние неоднородности породы и состава ОВ на результат термодеструкции..... 134
5.6.3.11. Некоторые отличия сухой термодеструкции в изотермическом и не изотермическом режимах 137
5.6.3.12. Некоторые особенности термодеструкции ОВ в открытой системе при продувке водяным паром или при наличии воды..... 141
5.6.3.13. Некоторые особенности сухой термодеструкции в закрытой системе 147
5.6.3.14. Модели реакций термодеструкции горючих сланцев 152
Конкретные выражения для реакций при термодеструкции 163
Порядок реакций, протекающих при термолизе 166
Описание кинетики реакций термодеструкции 167
Программные средства для моделирования термолиза..... 169
5.6.3.15. Эксперименты по термолизу образцов пород БС..... 170
Эксперименты группы ИТИН (А.М. Полищук, С.А. Власов и другие)..... 171
Эксперименты группы МГУ(Г.А. Калмыков, А.Ю. Бычков и другие)..... 174
Эксперименты группы Института проблем механики (В.М. Гремячкин, С.А. Власов) 176
Некоторые выводы по результатам исследований термолиза пород БС 178
5.6.4.Окисление органического вещества..... 179
5.6.4.1.Общие сведения о реакциях окисления ОВ 180
Реакции неполного окисления 180
Радикально-цепное окисление..... 181
Продукты неполного окисления 184
Полное окисление 187
Экзотермичность окисления 188
Кинетика реакций окисления 189
5.6.4.2. Самовозгорание ОВ 195
Определение и оценки температуры самовозгорания ОВ 195
Период индукции самоокисления (самовозгорания) 200
Некоторые факторы, определяющие температуру самовозгорания (самоокисления) 202
Состав ОВ 202
Диффузионные параметры..... 204
Давление 204
Плотность нефти 205
Топология расположения керогена и динамической пустотности 205
Отличие лабораторных и пластовых данных..... 206
Порядок величины температур самовозгорания (самоокисления) различных ОВ 208
5.6.4.3. Окисление ОВ при различных температурах; низкотемпературное и высокотемпературное окисление..... 209
Различные типы окисления ОВ при разных температурах 209
Некоторые общие особенности реакций окисления ОВ при разных температурах..... 211
Некоторые химические особенности этапов окисления ОВ 211
Этап низкотемпературного окисления 211
Этап среднетемпературного окисления 214
Этап высокотемпературного окисления..... 215
Кинетика и порядок реакций окисления ОВ кислородом воздуха 220
Изменение состава ОВ в процессе окисления..... 221
Влияние CO_2 на процесс ВТО 222
Влияние давления на окисление нефти..... 222
Последовательное сочетание окисления и термолиза ОВ 223
5.6.4.4. Влияние минерального состава скелета на температуру самовозгорания и динамику окисления ОВ 225
Влияние катализаторов в скелете породы 225
Влияние адсорбции УВ на поверхности пор 228
Влияние тепловых параметров скелета 230
5.6.4.5. Влияние фильтрационной неоднородности пласта на процесс окисления ОВ 232
Выводы к материалу п. 5.6.4.5..... 240

5.7. Некоторые проблемы экспериментального изучения реакций термолиза и окисления ОВ в породах БС..... 241

5.8. О возможной нелинейности реологических характеристик пластовых УВ смесей БС 244

5.9. Выводы по материалам Части V 253

ЧАСТЬ VI. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОРОД БС 266

6.1. Роль комплексной неоднородности пород БС в процессе получения и извлечения дополнительной нефти 266
6.1.1. Комплексность различных видов неоднородности 266
6.1.2. Качественная картина извлечения дополнительной нефти при ТГВ 267
6.1.2.1. Некоторые особенности процесса растрескивания пород БС при тепловом воздействии 273
6.1.2.2. Возможная активизация фильтрационных каналов в породах БС при нагреве 274

6.2. Необходимость специального полигона для изучения комплексной неоднородности пород БС 275
6.2.1. Общий характер полигона 275
6.2.2. Комплекс ГИС на полигоне*) 276
6.2.3. Комплекс ГДИ на полигоне 277
6.2.4. Исследования керна, отобранного из скважин полигона 278
6.2.5. Исследование тепловых свойств пород БС на полигоне 282
6.2.6. Исследование проб углеводородной жидкости 286
6.2.7. Эксперимент с закачкой воздуха на полигоне 286

6.3. Возможные новые методы выделения и оценки параметров проницаемых трещин и трещинных интервалов 288
6.3.1. Некоторые подходы к определению фильтрационной значимости макро- и мегатрещин в БС*) 289
6.3.2. Некоторые возможности совершенствования методик изучения мезотрещиноватости пород БС. 295
6.3.2.1. Перспективы создания методики изучения мезотрещиноватости гидрофобных пород по данным каротажа с гидродинамическим воздействием 295
Метод двух растворов 295
Возможность совершенствования метода двух растворов для применения в гидрофобных коллекторах 297
6.3.2.2. Перспективы применения трассерных исследований на объектах баженовской свиты 302
Некоторые особенности возможного применения индикаторного метода на БС 302
Возможные типы индикаторов для БС 304
Программы для количественного анализа данных индикаторного метода 308
Выводы по материалам п. 6.3.2.2 309

6.4. Некоторые подходы к построению иерархических фильтрационных моделей пород БС 309
6.4.1. Некоторые модификации классических подходов рассмотрения неоднородных сред 311
6.4.2. Моделирование среды и осреднение её параметров в рамках моделей двойной пористости и двойной проницаемости 312
6.4.2.1. Конструирование функций обмена между трещинами и блоками матрицы 315
6.4.2.2. Применение моделей двойной пористости к анализу некоторых пород, сходных с БС 318
6.4.3. Модель DFN 319
6.4.3.1. Преимущества и недостатки DFN-моделирования 322
6.4.3.2. Метод DFN и континуальный подход 322
6.4.3.3. Определение эффективных фильтрационных параметров трещинной среды по методу single porosity 327
6.4.3.4. Примеры применения метода DFN 329
6.4.3.5. Моделирование трассерного метода в трещиноватых средах 333
6.4.4. Выводы по материалам п. 6.4 335

6.5. Некоторые подходы к построению иерархической механической модели пород БС 335
6.5.1. Иерархичность механической модели БС 336
6.5.2.1. Выводы по материалам п. 6.5.2 342
6.5.3. Моделирование процесса образования трещин методами дискретной математики 343
6.5.3.1. Метод конечных элементов 344

6.5.3.2. Методы дискретных частиц 344
6.5.3.3. Метод клеточных автоматов 346
6.5.3.4. Метод подвижных клеточных автоматов 348
6.5.3.5. Гибридный метод клеточных автоматов 349
6.5.3.6. Выводы по материалу раздела 6.5.3 354
6.5.4. Некоторые подходы к созданию взаимоувязанных механической и фильтрационной моделей 355
6.5.5. Моделирование возникновения и распространения искусственных трещин с учётом природной трещиноватости пород БС 358

6.6. Укрупнение масштаба при моделировании химических реакций термолиза и окисления ОВ 362

6.7. Выводы по материалам Части VI. 368

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 374

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 381

ПРИЛОЖЕНИЯ 433

Приложение 1. Некоторые специальные геологические, геохимические и химические термины 433

Приложение 2. Температура самовозгорания некоторых органических веществ 447

Приложение 3. Районы исследования некоторых работ по изучению баженовской свиты и объём использованного материала 448

Приложение 4. Методы пиролитического анализа пород, содержащих твёрдое органическое вещество 463

Приложение 5. Список русских сокращений 474

Приложение 6. Список английских сокращений 474

Приложение 7. Терминология реакций окисления 475

Приложение 8. Список некоторых моделей коллекторов БС и их основные особенности 480

Приложение 9. Наземные термические процессы переработки горючих сланцев 481

Приложение 10. Определения и характерные величины некоторых механических параметров пород 482

ОГЛАВЛЕНИЕ 491

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Валерий Адольфович Юдин

Проблемы в обосновании численных моделей разработки баженовской свиты с закачкой в пласт воздуха

Том II

Литературная редакция,
компьютерное оформление
и обработка иллюстраций
М.И. Якубович

Предпечатная подготовка
П.Э. Кутепова

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИСТЕМНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Подписано в печать 18.06.2018. Тираж 60 экз. Заказ № 2437.
Формат 60x90$^{1}/_{16}$. Печ. л. 31.

Отпечатано в ООО «Красногорский полиграфический комбинат»
107140, Москва, 1-й Красносельский переулок, дом 3, офис 17