Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Faculté des sciences et Techniques

U.F.R. Sciences et Techniques

Ecole doctorale RP2E

(Ressources, Produits, Procédés et Environnements)

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I
(Spécialité : « Géosciences et Matières Premières »)

Par **Dani AL SAAB**

Etude de la production et de la migration des hydrocarbures dans le bassin du Donets en Ukraine

(Aspects économiques et Exploitation)

Soutenance publique le 12 Octobre 2007

Membres du Jury:

Rapporteurs :	
Pierre ALBRECHT	Directeur de Recherche, U- Louis Pasteur, Strasbourg
Jean-Robert DISNAR	Directeur de Recherche, CNRS, Orléans
Examinateur :	
Isabel SUAREZ-RUIZ	Directeur de Recherche, INCAR-CSIC, Espagne (présidante du jury)
Reinhard SACHSENHOFER	Professeur, Montanuniversität Leoben,Autriche
Directeurs de thèse:	
Luis MARTINEZ	Professeur, UHP., Nancy I, (Directeur de Thèse)
Alain IZART	Maître de Conférences, U-Metz (Co-directeur de Thèse)
Marcel ELIE	Ingénieur CNRS, UHP., Nancy I, (Co-directeur de Thèse)

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R)

Faculté des sciences & techniques – 54500 Vandoeuvre – lès – Nancy- France

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier la capacité des charbons humiques à générer des hydrocarbures.

Un charbon humique d'âge crétacé, Olmos (%R_r = 0,92), provenant du bassin de Sabinas (Mexique) et deux autres d'âge carbonifère, 2c10YD (%R_r = 0,55) et 1l1Dim (%R_r = 0,65), provenant du bassin du Donets (Ukraine) ont été sélectionnés dans le cadre de cette étude. Ces échantillons ont été caractérisés puis pyrolysés en milieu confiné. La maturité des deux charbons augmente, atteignant le stade de l'anthracite (%R_r ~ 2,5 – 3), avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Les résultats de ces expériences révèlent que la classification macérale grossière d'un charbon en grandes familles (liptinite, vitrinite et inertinite), ne permet pas de définir correctement sa capacité à produire du bitume au cours de la maturation thermique. Ainsi, on ne peut pas attribuer un potentiel pétroligène à un charbon sur la seule base de son âge, de sa composition florale initiale et encore moins de la présence de polymères naturels spécifiques.

La modélisation 1D et 2D du système pétrolier dans le bassin du Donets nous a permis de reconstruire les histoires thermique et pétrolière de ce bassin. Les résultats de la modélisation confirment la bonne capacité des charbons du Donets à générer des hydrocarbures. La zone de génération maximale des hydrocarbures (environ 130 mg CH_4 /g COT et environ 55 mg huile /g COT) est obtenue dans la partie Sud-Est de la zone étudiée (zone à anthracite). Cependant, les phases de soulèvement (compression) et d'érosion des couvertures étanches au Permien supérieur et Crétacé supérieur ont causé une migration intense et une dismigration des hydrocarbures à la surface. Ainsi, de façon générale, l'absence d'occurrences commerciales d'huiles associées aux charbons humiques carbonifères semble plutôt due à l'histoire et à l'âge du bassin. Finalement, la modélisation prédit des accumulations de méthane au Nord-Ouest du bassin du Donets, une région pratiquement inexplorée, là où les couvertures étanches permiennes et mésozoïques sont présentes.

Une relation linéaire simple entre la génération du méthane (en m^3/tonne de charbon) et le %R_r a été obtenue après les expériences de pyrolyse en milieu confiné. Les conclusions déduites de l'utilisation de cette relation empirique dans le bassin de Donets sont comparables à celles issues de l'observation de terrain et de la modélisation numérique 2D de ce bassin. Il reste néanmoins à l'appliquer sur un plus grand nombre de bassins à charbons afin de la généraliser.

Mots clefs
Modélisation, Système Pétrolier, Charbon, Méthane, Bitume, Bassin du Donets, Bassin de Sabinas.

Avant-propos

Je tiens avant tout à remercier M. CATHELINEAU Michel qui m'a accueilli au sein du laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques à l'université Henri Poincaré-Nancy I.

Je suis très reconnaissant à mes directeurs de thèse, M. ELIE Marcel, M. IZART Alain et M. MARTINEZ Luis qui m'ont guidé pendant ces années de thèse avec leurs grandes expériences et leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier M. DISNAR Jean-Robert et M. ALBRECHT Pierre d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire; je remercie également Mme. SUAREZ-RUIZ Isabel et M. SACHSENHOFER Reinhard d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à M. PRIVALOV Vitaly et son équipe de travail à l'université de Donetsk en Ukraine, pour tous les conseils, les données de terrain et le support qu'ils m'ont fourni pendant ma thèse.

Très importante aura été l'aide apportée par tout le personnel du laboratoire de G2r et surtout l'équipe de géochimie Organique ... Frédéric, Laurent, Gillo, Alain, Pauline, Cédric, Yann, Pierre et Aurélien. Un merci particulier à une grande personne qui est mon ami et qui est avant tout mon chef ... « Marcel » pour son aide et son encouragement permanent.

Je tiens également à remercier Mme. SUAREZ-RUIZ Isabel directrice de l'équipe de pétrographie à Instituto Nacional del Carbon (INCAR), CSIC, Oviedo, Espagne pour m'avoir gentiment accueilli pendant un mois et pour son aide.

Je remercie chaleureusement ma voisine au bureau Daniel Bartier pour son grand cœur, sa sympathie et son amitié. Et un merci particulier à LEONARD Christine & CAMPADIEU Marie-Odile qui m'ont beaucoup aidé dans les démarches administratives au cours de la thèse. Je remercie également tous les personnels permanents et étudiants du G2R.

Je désire également saluer Fred LANNUZEL et sa chère famille qui m'ont gentiment accueilli et qui m'ont fait travailler chez eux, c'est une expérience humaine extrêmement enrichissante, je garderai de vous un excellent souvenir.

Et enfin un grand merci à l'âme de ma mère qui nous a quitté malheureusement trop tôt, à mon père, à mes sœurs, à mes frères, à mes amis de Dier-EZ-Zor-Syrie (la ville du Sable et de l'Euphrate) à ma deuxième famille en France (Moun et Ponou) et surtout à ma femme Laure (Habibi), à tous ces grands cœurs je dédie ce mémoire.

Sommaire

Avant propos
Sommaire
Introduction générale

Chapitre.I
L'énergie fossile

I.1.Place de l'énergie fossile dans le bilan mondial
I.2. Charbon: combustible fossile solide

Chapitre.II
Principe et Modélisation du Système pétrolier-Application aux bassins à charbons

II.1 Grands types de bassins sédimentaires
- II.1.1 Bassins en extension
- II.1.2 Bassins en compression
- II.1.3 Bassins en décrochement

II.2 Histoire d'enfouissement des bassins : compaction
II.3 Bilan thermique dans les bassins sédimentaires
- II.3.1 Températures de surface
- II.3.2 Flux de chaleur
  - II.3.2.1 Variations du flux de chaleur selon de contexte géodynamique
  - II.3.2.2 Transfert de la chaleur par conduction
- II.3.3 Influence de la circulation de fluides

II.4 Modélisation de l'histoire thermique d'un bassin
II.5 Matière organique sédimentaire
- II.5.1 Classification
- II.5.2 Evolution avec l'enfouissement
- II.5.3 Notion de marqueurs thermiques
  - II.5.3.1 Analyse optique
  - II.5.3.2 Pyrolyse Rock-Eval
  - II.5.3.3 Précautions dans l'utilisation des marqueurs

organiques de thermicité
II.6 Simulation en laboratoire et théories cinétiques
II.6.1 Systèmes de pyrolyse
II.6.2 Théorie cinétique
II.6.2.1 Modèles cinétiques de dégradation du kérogène
II.6.2.2 Modèles cinétiques de dégradation de la vitrinite
II.6.2.3 Conclusion
II.7 Système pétrolier : cas des bassins à charbons
II.7.1 Charbon: roche mère pétrolière
II.7.2 Roches réservoirs
II.7.3 Roches couvertures
II.7.4 Pièges pétroliers
II.7.5 Migration des fluides dans les formations sédimentaires
II.7.5.1 Perméabilité
II. 7.5.2 Expulsion
II.7.5.3 Migration secondaire
II.8 Modélisation du système pétrolier
II.8.1 Modèle conceptuel
II.8.2 Simulation numérique de la production et migration des hydrocarbures
II.8.2.1 La génération de l'huile et du gaz
II.8.2.2 La migration de l'huile et du gaz
II.8.3 Analyse de sensibilité

Chapitre.III
Présentation du Bassin du Donets en Ukraine

III.1. Introduction générale
III.2. L'origine et l'évolution de bassin du Donets
III.2.1. Dévonien (syn-rift phase)
III.2.2. Paléozoïque supérieur (post-rift phase)
III.2.3. Le soulèvement du bassin au Permien (Uplift phase)
III.2.4. Mésozoïque et Cénozoïque (post-rift phase)
III.3. Stratigraphie et Erosion du Donets

III.4. Subsidence et tectonique du bassin

III.5. Flux de chaleur dans le bassin

III.6. Charbons dans le bassin

III.7. Construction des coupes géologiques

Chapiter.IV

Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous Coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial Maturation in confined pyrolysis system

IV.1. Introduction

IV.2. Geological settings and sampling

- IV.2.1. Sabinas–Piedras Negras Basin
- IV.2.2. Donets Basin (Donbas)

IV.3. Methodology

- IV.3.1. Confined-system pyrolysis
- IV.3.2. Geochemical analysis of organic effluents
- IV.3.3. Petrographic and geochemical analysis of kerogen

IV.4. Results and discussion

- IV.4.1. Starting materials
- IV.4.2. Optic microscopy examination of unextracted solid residues
  - IV.4.2.1. Vitrinite reflectance and maceral composition
  - IV.4.2.2. Solid bitumen occurrence and alteration
  - IV.4.2.3. Porosity evolution
- IV.4.3. Rock-Eval pyrolysis of extracted solid residues
- IV.4.4. Solvent-extractable organic matter
  - IV.4.4.1. Yields and compositions
  - IV.4.4.2. Saturated hydrocarbons
  - IV.4.4.3. Aromatic hydrocarbons
- IV.4.5. Weight loss

Conclusion

References

Chapitre.V:
Comparison of hydrocarbon gases (C_1-C_5) production from Carboniferous Donets and Cretaceous Sabinas coals.

V.1. Introduction
V.2. Geological settings
    V.2.1 Donets Basin (Donbas)
    V.2.2 Sabinas Piedras Negras basin
V.3. Methodology
    V.3.1. Confined-system pyrolysis
    V.3.2. Geochemical analysis of organic effluents
    V.3.3. Geochemical analysis of kerogen
V.4. Results and Interpretation
Conclusion
References

Chapitre.VI
2D Modelling of Coalification History, Hydrocarbons Generation, Migration and Accumulation in the Donets Basin (Ukraine)

VI.1. Introduction

VI.2. Geological settings
    VI.2.1. Basin Evolution
VI.3. Methodology
    VI.3.1. Vitrinite reflectance data
    VI.3.2. Basin modelling
    VI.3.3. Map construction
VI.4. Input Data
    VI.4.1. Construction of geological models
    VI.4.2. Physical rock properties

VI.4.3. Heat flow and erosion histories
VI.4.4. Coal beds in Donets Basin
VI.4.5. Kinetic model
VI.5. Results and discussion
VI.5.1. Burial and temperature histories
VI.5.2. Timing of hydrocarbons generation and expulsion
VI.5.3. Secondary migration and entrapment
Conclusion
Appendix A
References Cited

Chapitre.VII:

Distribution of thermogenic gas in Carboniferous coal seams of the Donets Basin (Ukraine)

VII.1. Introduction
VII.1. Geological settings
VII.1.1 Donets Basin (Donbas)
VII.2. Methodology
VII.2.1. Confined-system pyrolysis
VII.2.2. Geochemical analysis of organic effluents
VII.2.3 Maps construction
VII.3. Results and discussion
VII.3.1 Methane production model
VII.4. Methane production migration and storage in Donets Basin
VII.4.1. Maps construction
VII.4.2. Methane migration and distribution
Conclusion
References

Conclusions générales et perspectives

INTRODUCTION GENERALE

Le charbon a été le combustible quasi unique de la révolution industrielle de l'I9ème siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Le pétrole, le nucléaire et le gaz sont venus ensuite compléter l'arsenal énergétique disponible. La croissance de la démographie mondiale va inéluctablement entraîner une augmentation de la demande en énergie. Plusieurs alternatives sont envisagées pour pallier à la pénurie programmée en énergies fossiles 'faciles'. L'une d'elles consiste à exploiter le gaz naturel ou Gas Coal Bed (GCB), constitué à plus de 80% de méthane, des gisements profonds. Un bassin charbonnier peut être considéré comme un 'système pétrolier' c'est à dire un système géologique où tous les éléments (roche mère, réservoir, roche couverture) et où tous les processus nécessaires pour la génération, l'accumulation et la préservation des hydrocarbures sont présents. L'enfouissement sédimentaire et l'évolution du champ thermique au cours du temps (flux de chaleur, érosion, conductivité thermique, contexte géodynamique et anomalies thermiques...) sont les principaux facteurs contrôlant la génération des hydrocarbures. La modélisation du système pétrolier a pour but de prévoir l'époque, les chemins de migration des hydrocarbures et la composition des accumulations. Cependant, certains paramètres sont soit inaccessibles (ex : quantité totale d'hydrocarbures générés), soit mal contraints (ex : histoire thermique) dans le milieu géologique. La simulation en laboratoire et les paramètres cinétiques qui permettent d'estimer au mieux l'histoire thermique d'un bassin et d'estimer la quantité totale d'hydrocarbures générés. Les résultats issus de la simulation vont servir de données d'entrée pour la modélisation du système pétrolier dont la validité sera établie par les observations de terrain. C'est cette démarche qui a été effectuée dans le cadre de ce travail.

Les résultats obtenus sur deux bassins charbonniers **:** le bassin de Sabinas au Mexique et le bassin du Donets en Ukraine, sont présentés dans ce mémoire. Une étude plus complète a été possible sur le bassin du Donets grâce aux collaborations entre l'UMR G2R (Laboratoire de

Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques) de l'université Henri Poincaré à Nancy, l'INCAR (Instituto Nacional del Carbón) à Oviédo en Espagne, l'Institut für Geowissenschaften à Leoben en Autriche et la Donetsk State Technical University à Donetsk en Ukraine. Le point fort de cette étude est centré sur l'Ukraine où l'aspect cinétique et les modélisations 1D et 2D du système pétrolier dans le bassin du Donets ont été développés.

L'objectif était d'évaluer la potentialité pétroligène du charbon et d'estimer la génération, la migration et l'accumulation des hydrocarbures (HCs) dans le bassin du Donets. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel PetroMod (1D & 2D) Version 09 SP3 d'IES (Allemagne). Dans un premier temps, nous avons reconstruit l'histoire de l'enfouissement et l'histoire thermique du bassin de Donets sur la base de données géologiques (tectonique, lithologie, érosion...) ainsi que sur les histoires géodynamique et thermique. Puis des pyrolyses en milieu confiné ont été réalisées sur deux charbons du Donets et un charbon de Sabinas. L'évolution des charbons au cours de la maturation thermique a été visualisée au moyen de la pyrolyse Rock-Eval, de la microscopie optique et des paramètres moléculaires. Les effluents générés lors des chauffes thermiques ont été identifiés et quantifiés afin de choisir un modèle cinétique adapté pour décrire la dégradation thermique des deux charbons du Donets. Les modèles simulés ont été calibrés grâce à une base de données naturelles du pouvoir réflecteur de la vitrinite (%R_r). Ils nous ont ensuite permis d'estimer la génération, la migration et l'accumulation des HCs dans le bassin du Donets. Une étude à la fois fondamentale mais aussi appliquée, puisqu'elle a permis de cartographier les zones les plus riches en gaz pour leur exploitation mais également pour l'amélioration de la sécurité dans les mines de charbon du Donets, a été effectuée dans le cadre de ce travail.

Le mémoire est articulé autour de sept chapitres.

Le chapitre I fait le point sur la consommation actuelle et future, l'état des réserves en énergies fossiles.

Le chapitre II introduit le principe du système pétrolier, la définition des éléments et des processus formant ce système, les différents types des bassins sédimentaires, le contexte tectonique dans lequel un bassin se crée, l'influence de la dynamique du bassin sur la géométrie des dépôts et sur le champ thermique et aussi les sources et le transfert de chaleur dans les bassins. Ce chapitre également prend en compte l'étude de la matière organique (MO) et son évolution, les différents types de matière organique, la dégradation et la génération des HCs, la notion de cinétique et le craquage de la MO en HCs et des HCs lourds en HCs plus légers, enfin les différents marqueurs de thermicité et leur utilisation dans la modélisation du système pétrolier.

Le chapitre III est consacré à une présentation générale du bassin de Donets en Ukraine. Ce chapitre retracera l'histoire de la genèse et l'évolution générale du bassin en précisant son cadre structural et géodynamique, les grandes théories proposées pour l'évolution de ce bassin, ainsi que la répartition des roches mères et des roches réservoirs. Ce chapitre regroupe aussi la construction d'une coupe axiale et six coupes transversales dessinées dans le bassin de Donets. Ces coupes seront utilisées pour la modélisation 2D du bassin.

Le chapitre IV est sous la forme d'un article intitulé « Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system » qui présente les résultats d'une étude expérimentale comparative de la capacité des charbons de différents âges de deux bassins (Sabinas au Mexique et Donets en Ukraine) à générer du bitume.

Le chapitre V est un article “Comparison of hydrocarbon gases (C_1-C_5) production from Carboniferous Donets (Ukraine) and Cretaceous Sabinas (Mexico) coals ” présente une comparaison quantitative et qualitative des gaz obtenus par les études de la maturation thermique artificielle des charbons de Donets et de Sabinas.

Le chapitre VI est également un article " 2D Modelling of Coalification History, Hydrocarbons Generation, Migration and Accumulation in the Donets Basin (Ukraine)” focalisé sur la modélisation 1D & 2D du bassin de Donets. L'objectif est de tester les différentes théories proposées concernant la formation de ce bassin et d'étudier les effets de la variation du flux de chaleur, de l'intrusion magmatique et de l'érosion sur la maturité de la matière organique et sur la génération et la migration des HCs dans ce bassin. Enfin, de déterminer les zones d'intérêt économique qui sont définies comme des zones d'accumulations des HCs (principalement le gaz naturel).

Le chapitre VII est aussi un article “Distribution of thermogenic gas in Carboniferous coal seams of the Donets Basin (Ukraine)”. A partir de cette étude une relation quasi-linaire entre la génération de méthane vs. la réflectance de la vitrinite (%Rr) a été proposée. Cette relation a été validée au bassin du Donets, ensuite elle nous a servi à établir des cartes de la génération de méthane, à comprendre la distribution du gaz dans le bassin de Donets et finalement à déterminer les zones d’accumulation du méthane.

La dernière partie présente la conclusion générale et les perspectives de cette étude.

Chapitre I

L'énergie fossile

I.1.Place de l'énergie fossile dans le bilan mondial

Entre 1980 et 2020, la population mondiale aura doublé, atteignant 8 milliards. Cette croissance démographique doit entraîner une augmentation de la consommation et de la demande mondiale en énergie fossile (Figures I.1 et I.2). La question qui se pose est la suivante: les ressources énergétiques seront-elles suffisantes pour couvrir nos besoins ? Selon les experts la réponse est oui, surtout après le développement des plusieurs modes de production des énergies renouvelables et non renouvelables. Les réserves en énergies fossiles seront suffisantes pour deux générations (Huc, 2003). Ainsi les réserves de charbon représentent 250 années de consommation au rythme actuel, et les réserves de gaz naturel et de pétrole seront suffisantes pour plusieurs décennies (Huc, 2003). Les incertitudes sur les réserves fossiles proviennent bien sur de l'incertitude sur les volumes suite à une connaissance imparfaite des caractéristiques géologiques, physiques, techniques et économiques (prix, inflation et taxation...) des gisements découverts et à découvrir.

Avec l'augmentation de la demande en énergie fossile, la production a augmenté spécialement dans les 30 dernières années (Figure I.3). Les données les plus utilisées par les économistes dans ce domaine sont celles de BP Statistical Review of World Energy. Ces données représentent le cumul des productions passées et futures. Il est donc préférable de montrer les productions passées et les prévisions de production future en donnant le cumul total qui est en fait les réserves. Une des solutions proposées pour améliorer la production de combustibles fossiles (charbon, huile et gaz) est d'exploiter le gaz naturel négligé depuis longtemps (dans les grandes profondeurs, dans les bassins surchauffés, ou dans les grands bassins charbonniers comme le cas du bassin du Donets en Ukraine). Ces gisements de gaz ne sont pas faciles à exploiter mais leur exploitation devient rentable avec l'augmentation du prix du gaz naturel.

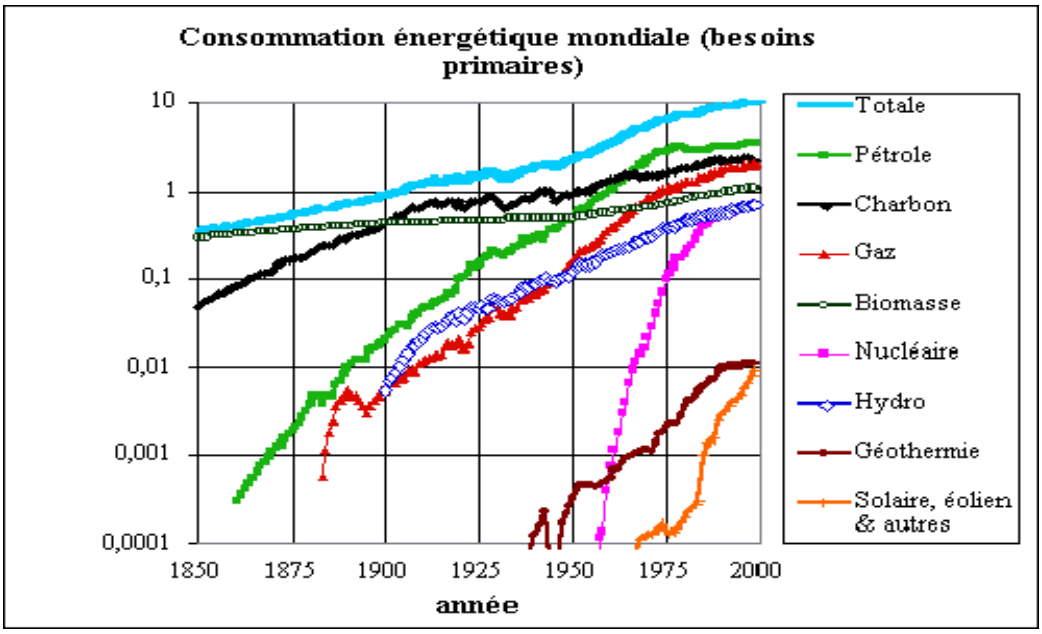


Figure. I.1. Consommations énergétiques mondiales avec une échelle logarithmique entre 1980 et 2000 des énergies renouvelables et non renouvelables (Laherrère, 2000).

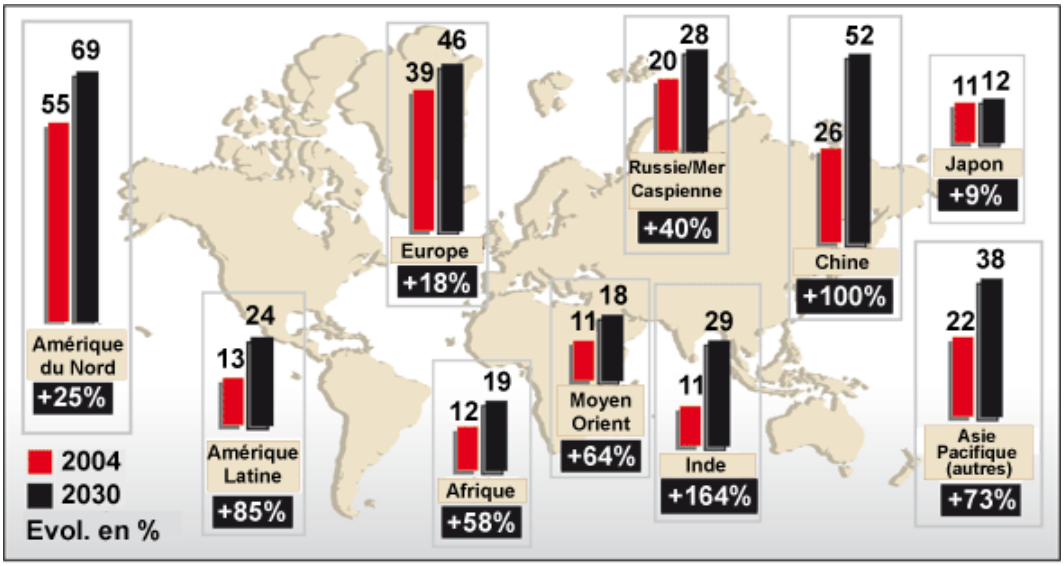


Figure I.2. Croissance de la demande mondiale en énergie fossile par zones (million barils / jour entre 2004-2030 (Agence International de l'énergie, 2005).

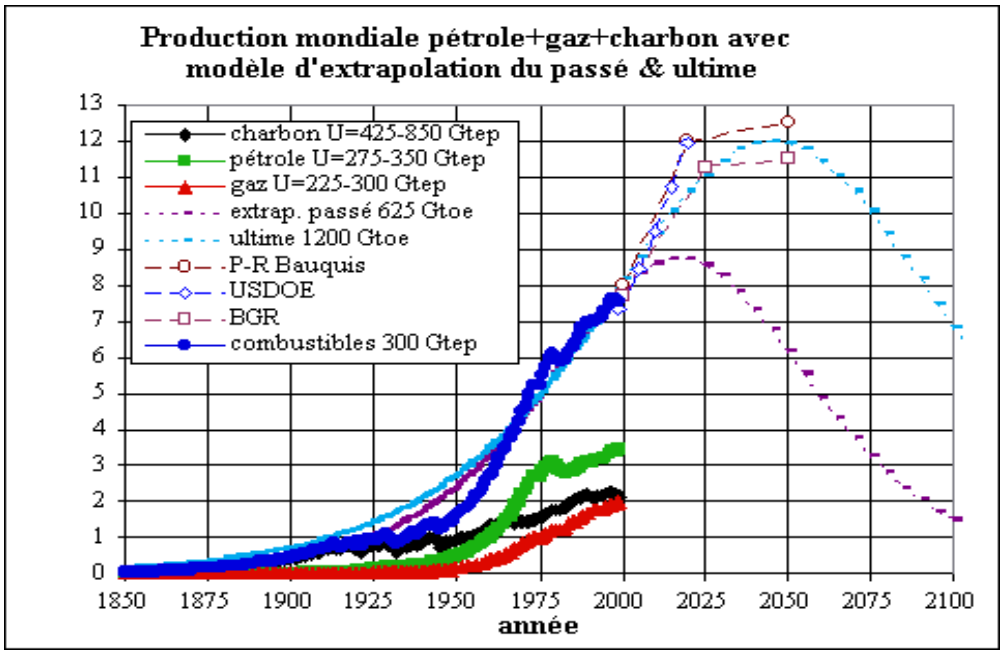


Figure I.3. Graphique de la production mondiale de pétrole, gaz et charbon entre 1850 et 2100 ; Gtep (milliards de tonne d'équivalents pétrole) (Laherrère, 2000).

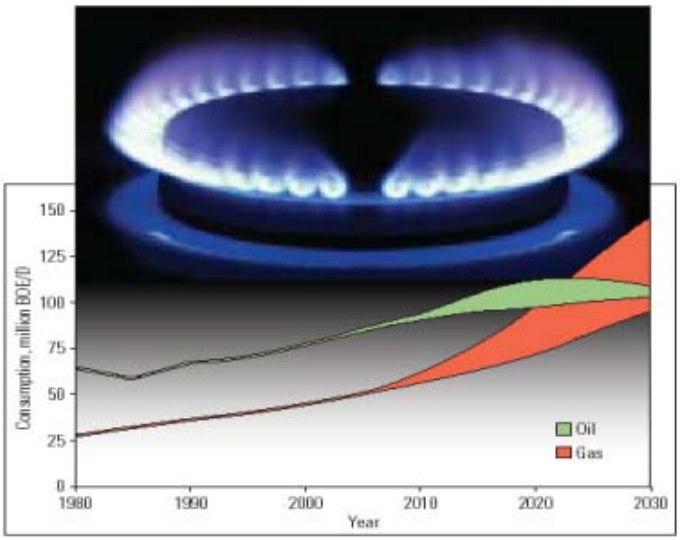


Figure.I.4. Prévision de la consommation en huile et gaz naturel entre 1980 et 2030 ; BOE/D (Barrels of Oil Equivalent per Day) (d'après Watts, 2003).

Les experts pétroliers prévoient une diminution de la consommation en Hydrocarbures (HCs) liquides (huile) à l'échéance de l'année 2025 et

qu'à partir de cette date la consommation de gaz naturel deviendra plus importante que celle de l'huile (Figure.I.4) (Watts, 2003).

La Figure .I.5 montre la distribution mondiale des réservoirs prouvés de gaz naturel à la fin de l'année 2002. Il est clair que le gaz naturel est concentré dans deux zones principales dans le monde. La première est le Moyen-Orient avec 56.06 trillions m^3 et la deuxième est l'Europe avec 61.04 m^3. La Russie seule contient 78% du gaz naturel européen.

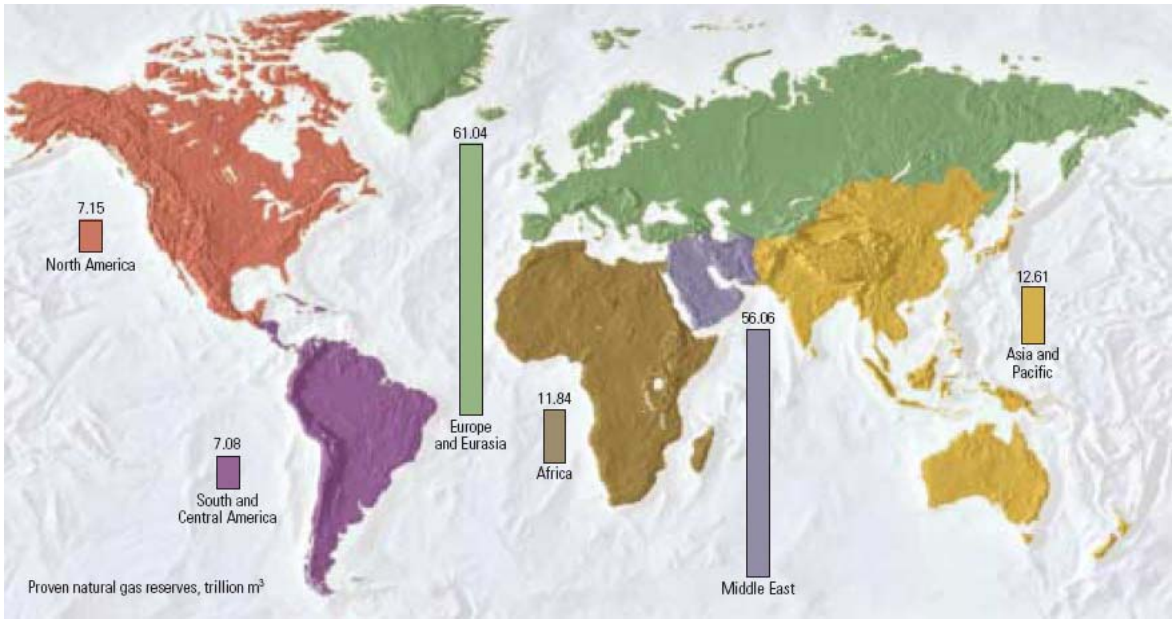


Figure.I.5. Distribution mondiale des réserves prouvées de gaz (BP Statistical Review of World Energy, 2003).

I.2. Charbon : combustible fossile solide

De nombreuses études sur les réserves globales de charbon montrent que sa production mondiale va augmenter d'ici 2020 (Laherrère, 2000) (Figure. I.6). Comme les hydrocarbures liquides et gazeux (pétrole et gaz naturel), le charbon est une énergie fossile. Il est le résultat d'une transformation profonde de matières organiques végétales (des végétaux supérieurs) accumulées rapidement et préservées du pourrissement et de l'oxydation. Puis cette matière organique a été enfouie jusqu'à des profondeurs variables de quelques 100 m pour les lignites, jusqu'à

plusieurs kilomètres pour les anthracites. Les charbons se présentent sous forme de gisements en veines. On le rencontre notamment dans les couches du Carbonifère comme dans le cas du bassin de Donets en Ukraine (Izart et al., 2006). Le charbon a été le combustible quasi unique de la révolution industrielle de l'I9ème siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Depuis, le pétrole puis le nucléaire et le gaz sont venus compléter l'arsenal énergétique disponible et, aujourd'hui le charbon ne représente plus que 25 % de l'approvisionnement en énergie primaire de la planète.

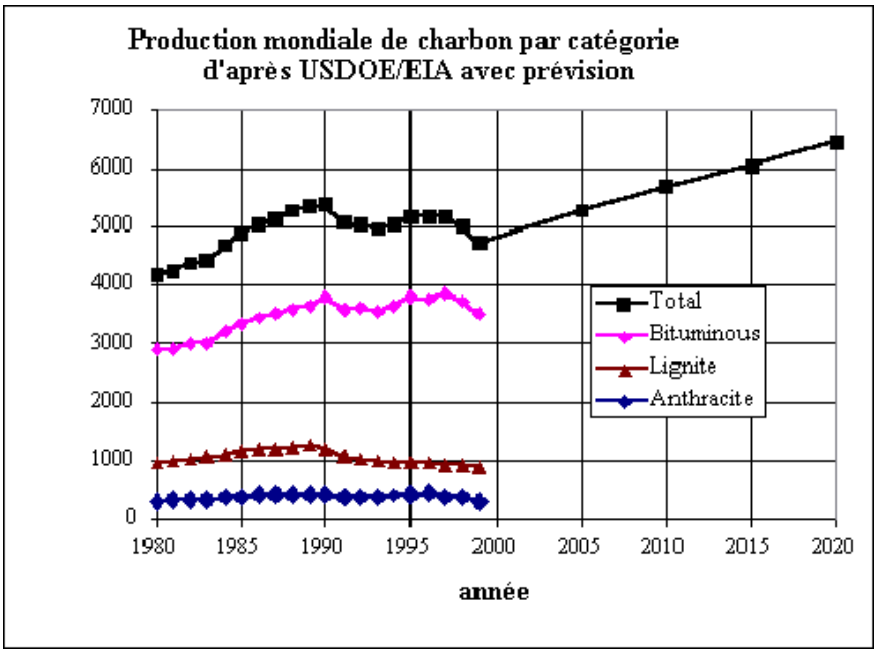


Figure.I.6. la production mondial globale de charbon par catégorie (Lignite, Subbituminous, Bituminous, Anthracite ...) entre 1980 et 2020, (Laherrère, 2000).

La production de charbon pose des problèmes accrus d'environnement, on observe un doublement des émissions de CO_2 quand on remplace le méthane par le charbon (Tissot, 2001). C'est une roche sédimentaire, mélange complexe de matières inorganiques et organiques, où intimement associée des solides, des liquides et du gaz d'origine autochtone et allochtone. Il est très important dans le bilan

mondial énergétique car il peut à la fois produire et stocker des HCs (huile et gaz). Les charbons du Carbonifère sont constitués de kérogène de type III. Ils produisent essentiellement du gaz en raison de leur faible potentiel pétrolier (Béhar et al., 1997; Suárez-Ruiz et al., 1994). Ce phénomène est le résultat des propriétés physico-chimiques du charbon qui empêche le bitume généré par la matière organique d'être expulsé. Celui-ci se transforme alors en gaz par craquage secondaire dans la microstructure des macéraux du charbon (Béhar et al., 1997). La quantité d'hydrocarbures générés par un charbon donné varie avec sa composition macérale et son degré d'évolution (Mukhopadhyay et Hatcher, 1993). Il est connu que chaque macéral (liptinite, vitrinite et inertinite) joue un rôle différent dans la génération et le transport des hydrocarbures dans le charbon. Ainsi, la liptinite et quelques macéraux de vitrinite (les plus hydrogénés) sont responsables de la génération des hydrocarbures du charbon (Alsaab et al., 2007). L'inertinite ne génère pas d'hydrocarbures mais elle peut être considérée comme une véritable "autoroute" pour la circulation des fluides générés. Donc, les charbons contiennent en proportion plus ou moins importante des matières volatiles mais aussi des composés plus complexes dont les quantités peuvent atteindre plus de 100 m^3 de gaz par tonne de charbon (Boden et Ehrlich, 1998; Bustin et Clarkson, 1998; Crosdale et al., 1998; Flores, 1998; Laxminarayana et al., 1999; Krooss et al., 2002). Le gaz adsorbé dans les feuillets et non contenu dans la porosité du charbon (très faible) s'appelle MCB (Methane CoalBed). Un charbon peut contenir 2 à 3 fois le même volume de gaz qu'un réservoir sableux classique. Les ressources en MCB sont estimées entre 4000 et 7000 Tcf (Tcf : 1012 pied cube = 28.3 milliards m^3). La Russie et la Chine, à elles seules, contiennent 1600 – 5200 Tcf de ces ressources (Kelafant et al., 1992).

Références bibliographiques:

Alsaab, D., Suarez-Ruiz, I., Elie, M., Izart, A., Martinez, L., 2007. Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system, in M. Mastalerz and J.C. Hower, eds., Special Issue TSOP 2005. International Journal of Coal Geology, v 71, p.85-102.

Béhar.F., Vandenbroucke.M., Tang.Y., Marquis.F., Espitalie.J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. Organic Geochemistry, v 26, p. 321-339.

BP Statistical Review of World Energy, 2003. London- England: Bp (June 2003). 20 Bp conversion factor used for this statistic.

Bodden, R.W., Ehrlich, R., 1998. Permeability of coals and characteristics of desorption tests: Implications for coalbed methane production. International Journal of Coal Geology, v 35, p. 333-347.

Bustin, R.M., Clarkson, C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. International Journal of Coal Geology, v 38, p. 3-26.

Crosdale, P.J., Basil, Beamish, B., Valix, M., 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. International Journal of Coal Geology, v 35, p. 147-158.

Flores, R.M., 1998. Coalbed methane: From hazard to resource. International Journal of Coal Geology, v 35, p. 3-26.

Huc, A.Y., 2003.Le pétrole des profondeurs océaniques. Pour la Science, v 307, p. 44-52.

Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Elie, M., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A., Zhykalyak, M.V., 2006. Stratigraphic distribution of macerals and

biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy. International journal of Coal Geology, v 66, p. 69-107.

Kelafant, J.R., Stevens, S.H., and Boyer, C.M., 1992 "Vast resource potential exists in many countries" O&GJ Nov.2, p. 80-85.

Krooss, B.M., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H.J.M., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. International Journal of Coal Geology, v 51, p. 69-92.

Laherrère, J., 2000. Quelles énergies en 2020 et quelles incertitudes? Géologues, Revue Officielle de l'Union Française des Géologues, v 124, p. 31-44.

Laxminarayana, C., Crosdale, P.J., 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. International Journal of Coal Geology, v 40, p. 309-325.

Mukhopadhyay, P.K., Hatcher, P.G., 1993. Composition of Coal, in: B.E. Law, and D.D. Rice, eds., Hydrocarbons from coal. Studies in Geology. AAPG bulletin, v 38, p. 79-113.

Suárez Ruiz, I., Martinez, L., Bertrand, P., Prado, J.G., Disnar, J.R., 1994. Influence of rock particle size on the artificial thermal evolution of kerogen. A petrographic and geochemical study. International Journal of Coal Geology, v 25, p. 47-64.

Tissot, B., 2001, Quel avenir pour les combustibles fossiles? Energies et climat. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, v 333, p. 787-796.

Watts, P., 2003. Building Bridges- Fulfilling the Potential of Gas in the 21st Century "speech delivered at the World Gas Conference, 3 June, Tokyo-Japan. Available online:

http://www.shell.com/static/mediaen/downloads/speeches/pBWwgc03062003.pdf

Chapitre II

Principe et Modélisation du Système pétrolier- Application aux bassins à charbons

II.1 Grands types de bassins sédimentaires

Les bassins sédimentaires sont formés à la suite d'une dépression crustale dans un contexte géodynamique bien précis. Selon leur origine tectonique ou leur position sur la plaque tectonique (marges passives ou actives) on distingue trois types de bassins.

II.1.1 Bassins en extension

Ce type de bassin est généralement associé à un amincissement de la croûte en réponse à un étirement lithosphérique induit soit par un champ de contrainte mécanique (rifting actif), soit par une remontée de l'athénosphère dans le cas du rifting passif (Figure II.1). Les grabens formés pendant la phase de rifting (effondrement de la croûte) peuvent contenir des sédiments continentaux et volcaniques avec des épaisseurs pouvant atteindre plusieurs kilomètres. Si la distention persiste il y aura formation tout d'abord un d'océan étroit, qui peut être le siège d'une sédimentation riche en matière organique (type black shales), puis d'un océan large. La subsidence est très rapide dans les premiers stades de formation du bassin puis diminue progressivement. On attribue souvent à ces bassins une augmentation du flux de chaleur liée, entre autre, à la remontée de l'asthénosphère (McKenzie, 1978 ; Allen et Allen, 1990 ; Poelschau et al, 1997).

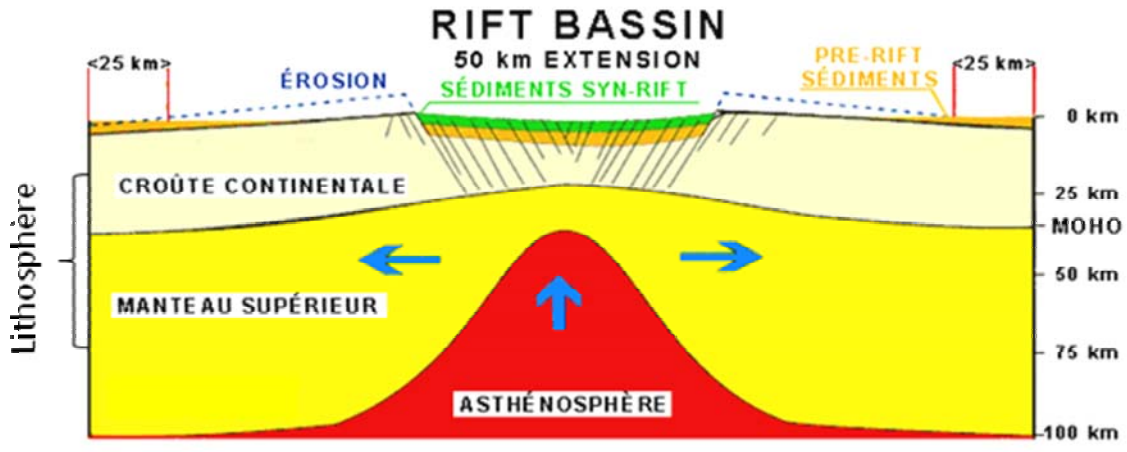


Figure II.1 Evolution schématique d'un bassin de rift dans contexte géodynamique.

II.1.2 Bassins en compression

Ces bassins sont généralement localisés au pied des montagnes (bassin d'avant pays, comme le bassin molassique suisse). Ils sont associés à des zones de collision continent-continent (tectonique compressive) qui induit l'application d'une force verticale sur la plaque. En réponse à la charge des nappes chevauchantes, la plaque réagit par un mouvement de flexure qui crée de l'espace au pied du chevauchement et également un bourrelet périphérique plus en arrière (Allen et Allen, 1990 ; Crampton et Allen, 1995). Le volume de l'espace est fonction de la rigidité flexurale de la plaque. Le bassin est moins profond si la croûte est épaisse et peu flexible ou plus profond si la croûte est fine. Cette flexuration est accentuée par le poids des sédiments qui s'accumulent dans l'espace en cours de comblement. Certains bassins s'organisent sur la plaque chevauchante (bassins d'arrière-pays), d'autres sur la plaque chevauchée (bassin d'avant pays).

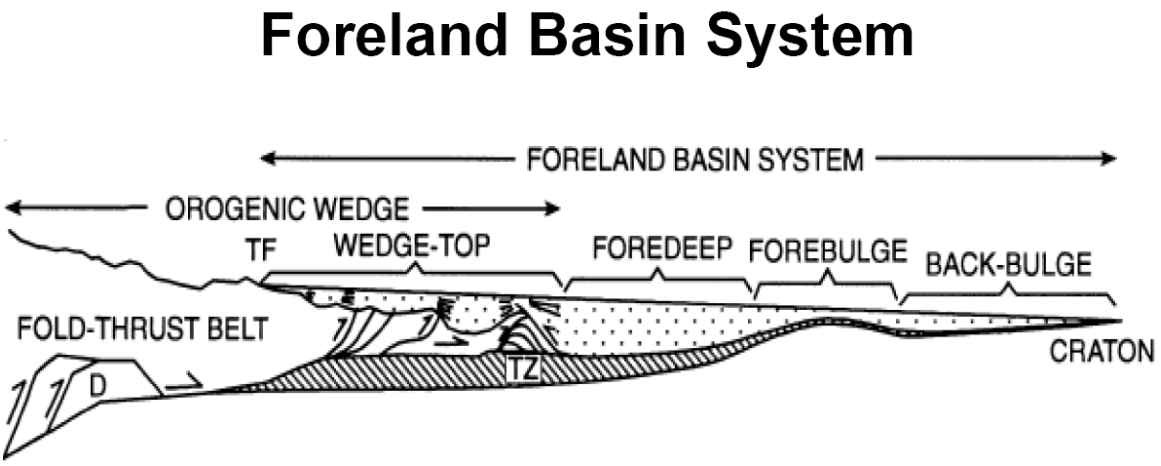


Figure II.2 Diagramme schématique montrant le système d'un bassin d'avant-pays (De Celles et Giles, 1996).

II.1.3 Bassins en décrochement

Ces bassins se forment par des mouvements décrochants significatifs, ces mouvements sont d'une part les failles transformantes qui recoupent toute la lithosphère (frontières coulissantes des plaques) et d'autre part des failles de décrochements qui sont limitées à la croûte. Selon Sylvester (1998), ces bassins peuvent se former dans des contextes tectoniques variés (des régimes extensifs

ou compressifs). Ils sont donc formés par un mouvement latéral dans lequel un bloc crustal ou lithosphérique se déplace par rapport à un autre (Cojan et Renard, 2006). De façon simple, on définit deux types de mouvement : mouvement transtensif (divergent) et transpressif (convergent) (Allen et Allen, 1990).

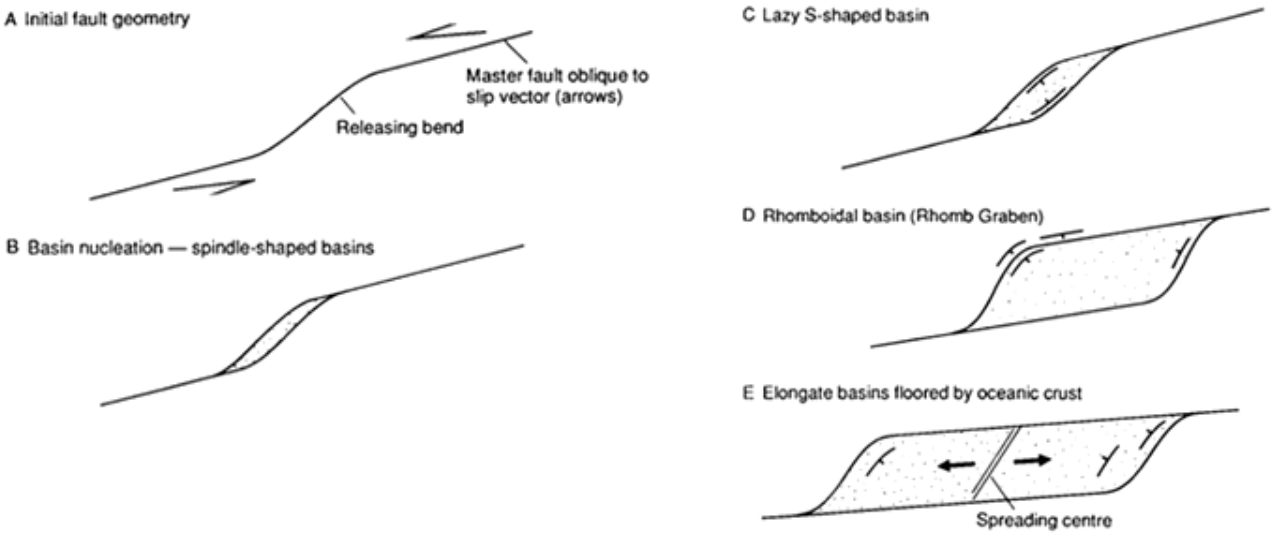


Figure II.3 Présentation schématique des différents stades d'évolution des bassins de type décrochant (Bassin en Pull-apart), (Allen et Allen, 1990).

L'évolution des bassins en Pull-apart (régime transtensif) se fait en plusieurs stades, depuis une forme en fuseau jusqu'à la formation d'un bassin de forme rhomboïdale avec éventuellement création de croûte océanique (Figure II.3). Ces bassins sont caractérisés par une orientation préférentielle des failles et des déformations selon le champ de contrainte. La thermicité et la subsidence de ces bassins sont encore mal comprises en grande partie à cause de leur complexité (Allen et Allen, 1990).

II.2 Histoire d'enfouissement des bassins : compaction

Le remplissage de la dépression crustale par des sédiments issus de l'érosion des reliefs (sédiments clastiques) et/ou formés in situ suite à des processus biologiques ou chimiques (carbonates et évaporites) est contrôlé par le glacio-

tectono-eutatisme. Au fur et à mesure du dépôt, la charge sédimentaire sera responsable de l'enfouissement des sédiments. Ce phénomène, appelé aussi subsidence, va modifier les propriétés physico-chimiques des sédiments. Par exemple, la porosité, définie par le rapport volume des pores/volume total du sédiment, va diminuer avec l'enfouissement sédimentaire.

La compaction est un processus irréversible de réduction du volume des sédiments due à la charge sédimentaire. Parmi les différents modèles disponibles, le plus connu reste la loi d'Athy (1930), qui lie la porosité et la profondeur par la relation empirique:

$$\Phi = \Phi_0 \exp^{-cz}$$

Avec Φ la porosité recalculée, $\Phi_{0:}$ la porosité initiale, c le coefficient lithostatique et z la profondeur.

Cependant, cette loi ne tient pas compte de la charge sédimentaire. Allen et Allen (1990) proposent une autre loi qui lie directement la porosité avec la charge sédimentaire (pression effective):

$$\Phi(\sigma) = \Phi_1 + \Phi_a \exp^{(\sigma/\sigma_a)} + \Phi_b \exp^{(\sigma/\sigma_b)}$$

Avec Φ(σ) la porosité recalculée pour une pression effective σ, Φ_1 la porosité minimale, Φ_a, $\Phi_{b,}$ σ_a σ_b les paramètres décrivant l'évolution de la porosité en fonction de la charge sédimentaire.

Les modèles de compaction nous permettent de recalculer les paléo-épaisseurs des différentes formations géologiques (Sclater et Christie, 1980). En fait ces modèles ne sont que des représentations imparfaites de phénomènes très variés. L'évolution de la porosité avec la profondeur est un sujet compliqué car chaque faciès sédimentaire a un comportement différent (Figure II. 4). La réduction de la porosité dans les sédiments silicoclastiques est principalement guidée par le réarrangement physique

et mécanique des grains. Un autre processus pas pris en compte dans les modèles est la réduction substantielle de la macroporosité lors de la transformation de la tourbe en charbon sub-bitumineux (réflectance de la vitrinite = 0.5 $\%R_r$). Dans le cas des carbonates, l'évolution de la porosité n'est pas due au seul fait de la charge exercée par les formations sus jacentes mais également à des processus chimiques diagénétiques telles que la dissolution-précipitation (stylolithisation) ou la dolomitisation (Mallon et Swarbrick, 2002). Le développement de surpression dans des roches de faibles perméabilités (shales), en raison de la production d'hydrocarbures ou de l'expansion thermique de l'eau, va limiter les effets de la charge sédimentaire. La conversion du kérogène en hydrocarbures au cours de la maturation naturelle va créer de la porosité (Robin, 1975). De même, la microporosité (< 20 nm) augmente lors du passage charbon sub-bitumineux (réflectance de la vitrinite = 0.5 %Rr → anthracite (réflectance de la vitrinite = 4 $\%R_r$) (Inan et al., 1998 ; Alsaab et al., 2007a).

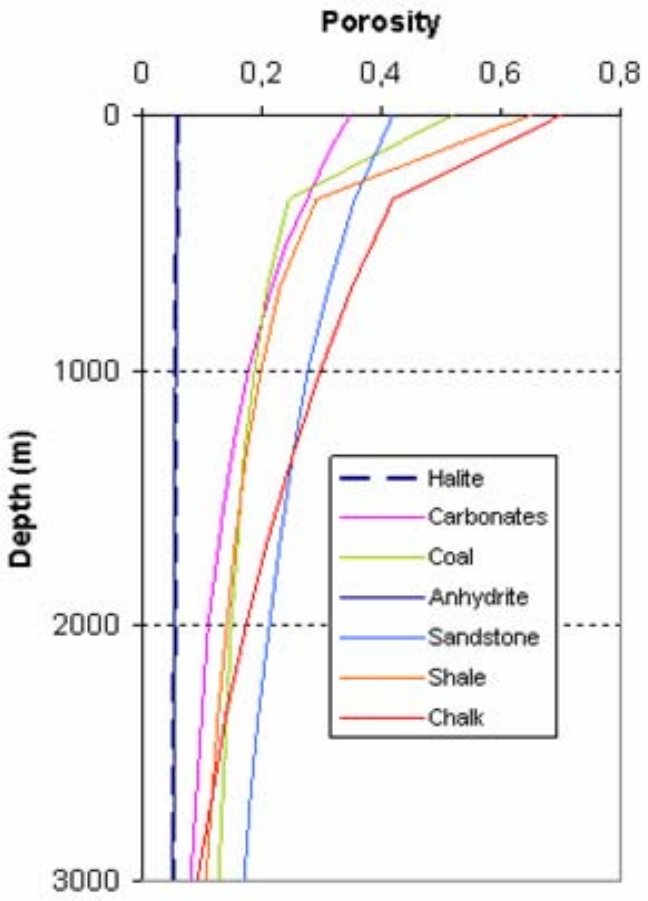


Figure II.4. Evolution de la porosité avec la profondeur

La complexité des mécanismes impliqués lors de la compaction montre que la difficulté majeure lors de l'introduction des lois porosité-profondeur dans un modèle de bassin, repose sur le formalisme mathématique employé pour décrire au mieux les propriétés physiques des roches sédimentaires constituées d'un assemblage de plusieurs minéraux. Ainsi, il est important de faire une étude précise de la distribution des minéraux pour les sédiments hybrides afin d'évaluer, au mieux, leur coefficient lithostatique. PetroMod version 9 SP3 permet de créer des pôles lithostatique hybrides spécieux à partir de pôles purs.

Pour calculer l'évolution du champ thermique dans un bassin sédimentaire au cours de temps il faut restaurer les épaisseurs des couches avant la compaction. Ceci est possible en utilisant la loi de décompaction pour chaque faciès à partir de la relation basée sur la variation de l'épaisseur de la formation (Hedberg, 1936 ; van Hinte, 1978 ; Maxant, 1980)

$$\tau = (1 - \Phi) / (1 - \Phi_0)$$

Avec τ le taux de décompaction, Φ la porosité actuelle, Φ_0: la porosité initiale.

Indépendamment de son rôle comme indicateur de l'état de compaction des formations, la porosité est un facteur important dans le contrôle des propriétés thermiques des sédiments. En effet, le contenu des pores (c.-à-d. la présence de fluide et/ou gaz) a une influence majeure sur la conductivité thermique des sédiments au cours de l'évolution du bassin sédimentaire.

II.3 Bilan thermique dans les bassins sédimentaires

La modélisation du transfert de la chaleur dans un bassin nécessite de prendre en compte les conditions physiques et thermiques au sommet (condition limite supérieure) et à la base (condition limite inférieure) de la colonne sédimentaire. La condition limite supérieure correspond soit à la température eau/sédiment ou soit à la température air/eau. La condition limite inférieure correspond à ce que l'on appelle généralement le flux de chaleur.

II.3.1 Températures de surface

La paléotempérature air/eau peut être facilement évaluée à partir de la température moyenne de l'air. En revanche, la température à l'interface eau/sédiment (SWIT) est plus compliquée à estimer car elle dépend de nombreux paramètres dont les plus importants sont (i) la profondeur de la colonne d'eau, (ii) la position paléogéographique du bassin, (iii) le climat et (iv) les courants océaniques globaux. Ces différents paramètres ont énormément évolué au cours de l'histoire de la Terre. Différentes approches peuvent être utilisées pour estimer la paléotempérature à l'interface eau/sédiment par exemple l'étude des faciès des unités sédimentaires, l'étude des flores et faunes fossiles et le $\delta^{18}O$ sur des coquilles fossiles (ex : foraminifères planctoniques et benthiques). Wygrala (1989) établi un abaque pour estimer la paléotempérature eau/sédiment en fonction de la latitude pour des temps géologiques allant du Carbonifère au Tertiaire (Figure II.5). Il faut connaître l'évolution spatiale du bassin étudié pour estimer les paléotempératures de surface au cours du temps. Ces paléotempératures sont introduites dans PetroMod à partir des cartes globales de distributions des paléotempératures. Elles sont corrigées de la profondeur de l'eau, du type de bassin et d'un modèle global de courants océaniques.

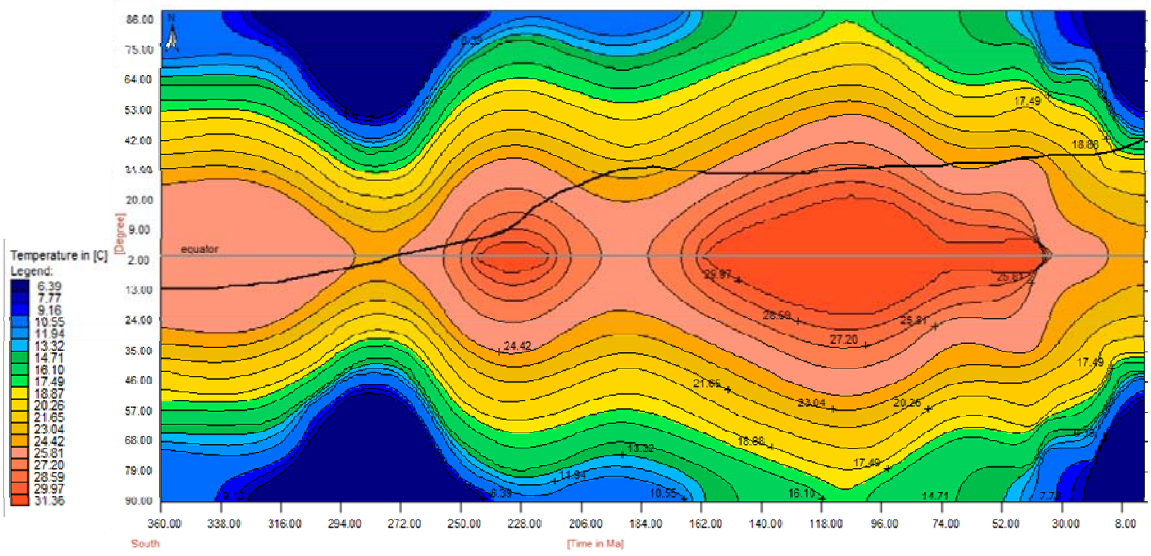


Figure. II.5. Paléotempératures de surface en fonction de la latitude du Carbonifère au Tertiaire (Wygrala, 1989). Les couleurs représentent les variations des isothermes au cours du temps pour une latitude donnée. Les chiffres sur les lignes sont les températures (°C). La ligne noire indique

l'évolution de la paléotempérature à l'interface eau/sédiment pour le secteur d'étude (bassin du Donets).

La paléotempérature de surface a une influence majeure sur l'histoire thermique du bassin. Une augmentation de 10 à 20°C peut réduire la profondeur de la fenêtre d'huile d'environ 0,5 kilomètre (Barker, 2000). La combinaison des différentes approches ne permet pas de déterminer les paléotempératures de surface de façon précise. Son influence sur l'histoire thermique du bassin peut être testée en cherchant le meilleur ajustement possible des marqueurs de thermicité.

II.3.2 Flux de chaleur

Le flux de chaleur moyen dans un bassin sédimentaire est compris entre 50 et 70 mW/m². Il se décompose en deux contributions: une source que nous qualifions de 'basale' provenant du manteau et de la croûte et une source attribuée aux sédiments. Elle est donnée par l'équation suivante (Waples, 2001; Keen et Lewis, 1982) :

$$Q_s = Q_{basal} + Q_r$$

Avec Qs, Q_{basal} et Qr les flux de chaleur surfacique, basal et des sédiments en mW/m².

Le flux de chaleur basal est d'origine asthénosphérique. Il représente la somme du flux de chaleur du manteau (30-40 mW/m²) et du flux de chaleur radiogénique (^{238}U, ^{232}Th et ^{40}K) de la croûte (20 à 30 mW/m²). La production de chaleur de la croûte dépend de son âge et de sa nature (granitique : 20 à 60 mW/m² ou basaltique : ~ 0 mW/m²) et diminue exponentiellement avec la profondeur. Elle est très variable dans le bilan thermique d'un bassin mais peut atteindre 50% (Allen et Allen, 1990). Le second terme de l'équation est dû à la production radiogénique de chaleur par certains éléments (^{238}U, ^{232}Th et ^{40}K) contenus dans les sédiments. Chaque type de sédiment libère de la chaleur. Les plus radiogéniques sont les black shales avec une production de chaleur radiogénique de 5,5 μw/m³. Cependant, la contribution de cette source dans le bilan thermique d'un bassin est très faible (0 à 5 mw/m²). Par conséquent, on

considère généralement que le flux de chaleur en surface est le flux de chaleur basal.

II.3.2.1 Variations du flux de chaleur selon de contexte géodynamique

Les travaux de McKenzie (1978) sur les bassins en extension ont permis de propager l'idée que le flux de chaleur n'était pas forcément constant dans le temps. L'évolution du flux de chaleur, qui dépend du contexte géodynamique, est très utile pour reconstruire l'histoire thermique d'un bassin sédimentaire. Une estimation des valeurs de flux de chaleur est possible selon les processus tectoniques (Allen et Allen, 1990). Allen et Allen (1990) et Poelschau et al. (1997) ont proposé des valeurs moyennes du flux de chaleur en fonction du contexte géodynamique.

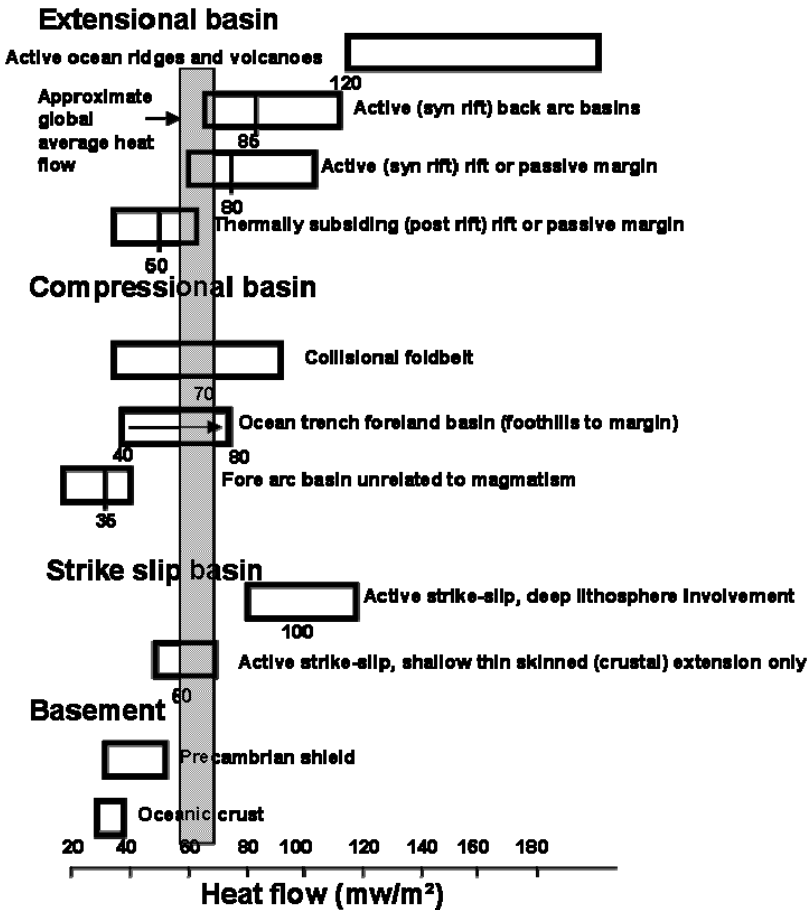


Figure II.6. Des valeurs moyennes observées pour différents types des bassins sédimentaires (d'après Allen et Allen, 1990).

La Figure. II.6 montre les flux de chaleur pour les différents types de bassins en extension, compression et décrochement (Allen et Allen, 1990). Pour les marges continentales, les valeurs du flux de chaleur sont élevées (de 100 à 170 mW/m²) pendant la phase de pré-rifting puis diminuent vers les valeurs typiques des bassins de marges passives entre 40 et 65 mW/ m² (Allen et Allen, 1990). L'effet des diapirs mantelliques peut accroître le flux de chaleur de 100 à 220 mW/m². Ce phénomène peut être extrêmement rapide si des failles permettent la circulation du magma dans la croûte supérieure (Poelschau et al, 1997).

II.3.2.2 Transfert de la chaleur par conduction

La chaleur émise par le manteau, la croûte et les sédiments est transférée par conduction c'est à dire de proche en proche dans la colonne sédimentaire. La chaleur transmise est déterminée par la loi de Fourier qui lie le flux de chaleur, la conductivité thermique et le gradient géothermique:

$$Q = K \times dT/dz$$

Avec Q le flux de chaleur mW/m², K la conductivité thermique W/m/K et dT/dz le gradient géothermique K/m.

La conductivité thermique d'un sédiment est donnée par la relation empirique:

$$K_s = \prod K_i^{1-\phi} \times K_w^{\phi}$$

Avec K les conductivités thermiques (s du sédiment, i du minéral, w de l'eau) et Φ la porosité du sédiment.

La loi de Fourier montre que l'augmentation de la température n'est pas linéaire avec la profondeur mais dépend de la conductivité thermique : le gradient géothermique augmente lorsque la conductivité thermique diminue. La conductivité thermique dépend de la lithologie (Tableau.1), de la porosité, de la nature des fluides de remplissage des pores (gaz, eau, hydrocarbures, huile-eau, eau-gaz ....) et de la température (donc de l'enfouissement).

W/m/°K	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
shales												
silts												
sandstones												
limestones												
dolomite												
salt												
granite												
basalt												
peridotite												

Tableau 1 : Ordres de grandeur de la conductivité thermique en fonction de la lithologie. (Source: Beicip)

La conductivité thermique est anisotrope pour la plupart des roches sédimentaires. Les facteurs d'anisotropie varient de 1,04 pour des grès à 2,5 pour des shales. Cependant, de nombreux auteurs considèrent que la composante horizontale n'a que peu d'effet en raison de l'absence de gradients thermiques latéraux significatifs.

II.3.3 Influence de la circulation de fluides

Les circulations de fluides dans les aquifères ont une influence majeure sur le transfert de la chaleur et donc sur le gradient géothermique à l'échelle régionale (Figure II.5). Le gradient thermique n'est pas affecté pour les formations situées sous l'aquifère. En revanche, les profils thermiques sont perturbés pour les formations situées au-dessus de l'aquifère. De façon simple, on considère que le gradient thermique de la formation soit diminue, si la température du fluide circulant est plus faible que celle de la formation, soit augmente si la température du fluide est plus élevée. Cette perturbation du champ thermique peut se traduire par une variation de l'ordre de 25% du flux de chaleur à la base de la colonne sédimentaire.

II.4 Modélisation de l'histoire thermique d'un bassin

Tous les bassins précédents ne sont pas nécessairement des systèmes pétroliers. Cependant, on peut reconstruire leur histoire thermique. La méthode utilisée peut être découpée en deux étapes : (1) la reconstruction des courbes d'enfouissement des différentes formations. Les paléo-épaisseurs des différentes formations sont recalculées en utilisant des lois de décompaction. Parallèlement, les principaux paramètres physiques qui contrôlent la température (conductivité thermique,

porosité, perméabilité) sont également calculés, et (2) la reconstruction de l'histoire thermique qui est étroitement liée aux hypothèses concernant l'évolution du flux de chaleur et l'importance de l'épaisseur de sédiments éventuellement érodée à un moment donné de l'histoire du bassin.

En se basant sur l'histoire thermique testée, la calibration de l'histoire du flux de chaleur est habituellement faite en utilisant des paramètres thermo-sensibles organiques ou inorganiques (traces de fission, inclusions fluides, argiles, susceptibilité magnétique...). Le problème majeur de la reconstruction de l'histoire thermique est que, malheureusement, il n'existe pas une solution unique. Il faudra contraindre au mieux l'histoire thermique du bassin avec le maximum de marqueurs de thermicité de qualité. La reconstruction de l'histoire thermique peut alors être considérée comme achevée lorsqu'un ajustement satisfaisant est obtenu entre valeurs de marqueurs simulées et mesurées. Il existe un grand nombre de marqueurs organiques de thermicité. Seuls la réflectance de la vitrinite, le taux de transformation de la MO et le T_{max}, utilisés dans le cadre de cette étude dans le bassin du Donets, seront présentés dans la suite du manuscrit. Souvent l'histoire du flux de chaleur d'un bassin est reconstruite à partir de la modélisation 1D d'un ou plusieurs puits. Plus que 40 puits ont été utilisés pour la modélisation 1D du bassin du Donets avec le logiciel PetroMod version 09.

II.5 Matière organique sédimentaire

La matière organique des êtres vivants est pour l'essentiel constituée de protides, lipides, glucides et lignine (contenue dans les végétaux supérieurs). Malgré les grandes différences observées selon les milieux sédimentaires, en moyenne 99% du carbone que contiennent ces êtres vivants à leur mort sont recyclés dans les chaînes alimentaires, alors que les 1% restants quittent le cycle de régénération et sont incorporés dans les sédiments. Comme la majeure partie des protides et glucides est recyclée, la matière organique s'enrichit en lipides et lignine. Elle sédimente donc avec la charge minérale. Les dépôts sédimentaires contiennent, outre une grande quantité d'eau (60% de leur masse totale), des minéraux et des restes organiques d'origines terrestre, marine ou lacustre. La conservation de la matière organique au sein des sédiments dépend notamment de la profondeur du dépôt, de la granulométrie du sédiment, du taux de sédimentation et des conditions

d'oxydoréduction. Une très faible quantité de cette matière organique, de l'ordre de 0.1% seulement, rencontrant des conditions de dépôt favorables à la conservation, peut prendre part à la formation de kérogène puis à la production de pétrole et de gaz (Tissot et Welte, 1984).

II.5.1 Classification

L'analyse du kérogène (matière organique insoluble dans les solvants organiques usuels) donne des informations robustes sur l'origine de la matière organique sédimentaire. En effet, l'étude de la matière organique autochtone permet de s'affranchir des processus de migration dans les bassins ou de contamination par les boues de forage. Parmi les techniques les plus utilisées, l'analyse élémentaire du kérogène isolé ou la pyrolyse Rock-Eval de la roche brute permettent de distinguer 3 types de kérogènes. Un exemple de classification obtenu par l'analyse élémentaire est reporté sur la Figure II 7):

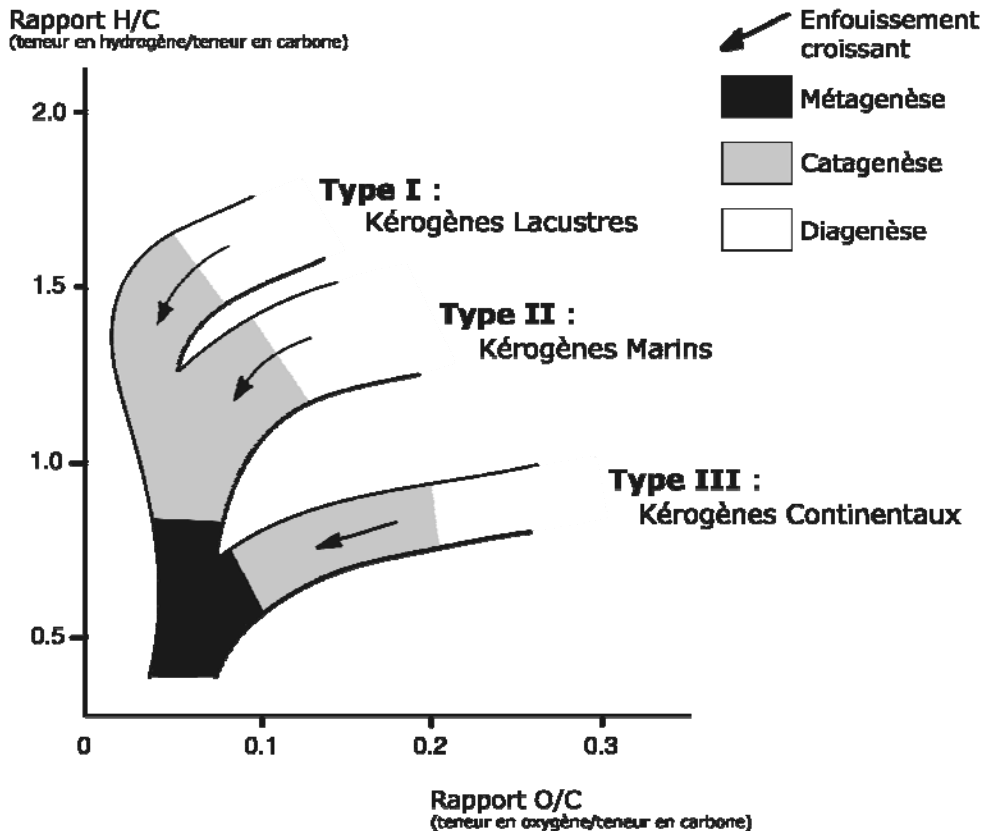


Figure. II.7. Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène et l'évolution de cette composition au

cours de l'enfouissement de la matière organique dans un bassin sédimentaire (diagenèse, catagenèse et métagenèse) (Van Krevelen, D.W., 1961).

1. Le kérogène de **Type I** est riche en hydrogène et pauvre en oxygène. Ce type de kérogène est principalement constitué de biomasse bactérienne et algaire déposée dans des environnements lacustres. Peu répandu, il est d'excellente qualité puisque 70 à 80 % du poids de la matière organique préservée dans les sédiments est susceptible de se transformer en hydrocarbures.
2. Le kérogène de **Type II**, plus commun, se rencontre surtout dans les milieux de sédimentation marins confinés. Les chaînes carbonées linéaires sont moins longues et les structures cycliques plus nombreuses que dans le type I. Ce matériel organique tire son origine d'une biomasse planctonique marine. Jusqu'à 40 à 60 % du poids de matériel organique est susceptible de se transformer en hydrocarbures.
3. Le kérogène de **Type III** provient de restes de végétaux supérieurs terrestres. Ces molécules sont riches en structures cycliques et portent de nombreuses fonctions oxygénées. Il est, par exemple, caractéristique des charbons humiques. Le potentiel pétrolier de cette matière organique est relativement faible puisque 10 à 30 % seulement du poids de leur contenu organique peut se transformer en hydrocarbures.

D’autres techniques peuvent être utilisées en complément pour la classification des matières organiques tels que la microscopie optique et les couplages GC-MS et GC-IRMS sur les fractions saturées et aromatiques du bitume ou du pétrole (matière organique soluble dans les solvants organiques usuels). Les analyses moléculaires et isotopiques donnent des informations moléculaires et isotopiques utiles pour déterminer l’origine de la matière organique mais également la nature rédox de la colonne d’eau et du milieu de sédimentation.

II.5.2 Evolution avec l'enfouissement

Au cours de l'enfouissement sédimentaire, la matière organique se dégrade progressivement en raison de l'élévation de la pression et de la température. Les modifications physico-chimiques qu'elle subit permettent de distinguer 3 principaux stades (Figures II.7 et II.8) :

1. **La diagenèse** au cours de laquelle la rupture de liaisons labiles au sein du kérogène (craquage primaire) va induire la production de H_2O et CO_2 mais aussi de composés lourds (résines et asphaltènes).

2. **La catagenèse** où « fenêtre à huile » correspond à la phase d'une intense dégradation du kérogène en raison de la rupture des liaisons stables C-C (Tissot et Welte, 1984). L'oxygène restant dans le résidu solide et dans les composés hétéroatomiques est présent sous forme de liaisons éther probablement à l'intérieur d'hétérocycles. Le bitume néoformé va également se dégrader en composés de faibles masses puis en gaz humides (C_2-C_5) (craquage secondaire). Les températures peuvent atteindre de 60 à 120°C selon la profondeur.

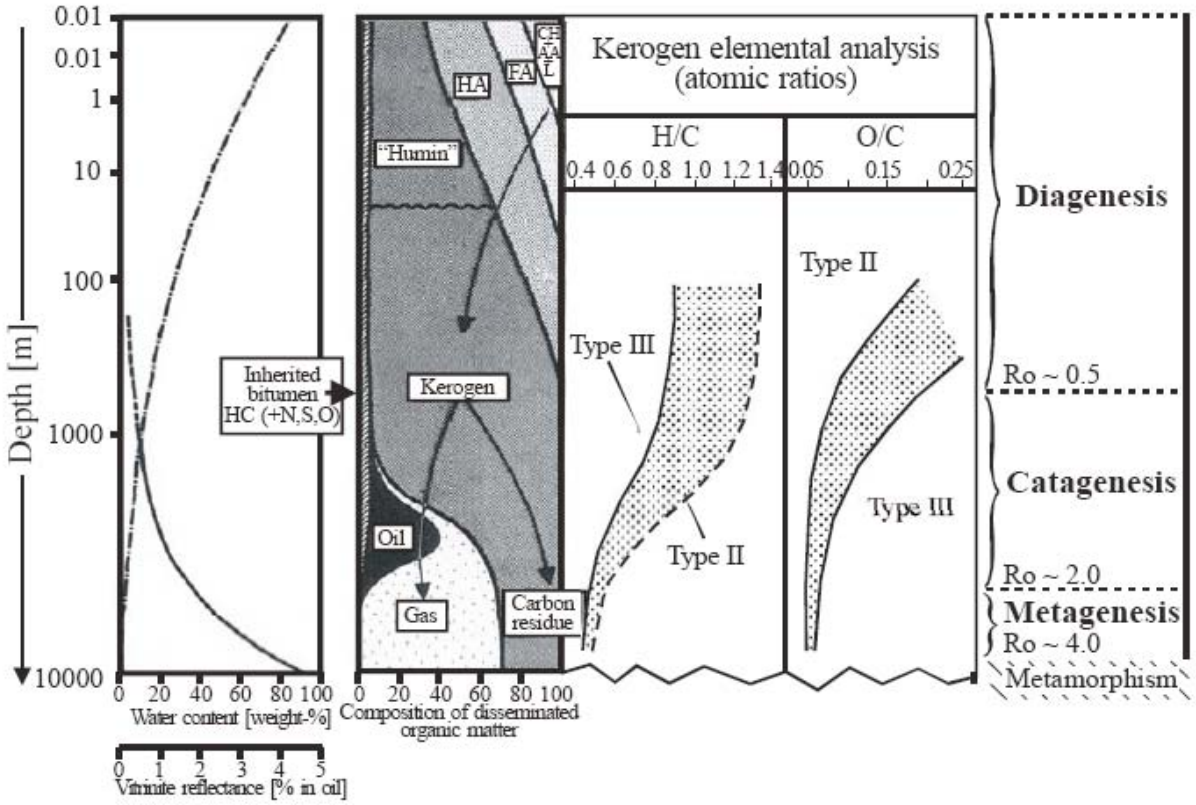


Figure II.8. L'évolution de la matière Organique pendant la diagenèse, catagenèse et métagenèse (modifié de Tissot et Welte, 1984).

3. **La métagenèse** où « fenêtre à gaz », dans ce stade et à cause de la grande augmentation de la température les hydrocarbures liquides (pétrole) générés dans la catagenèse se craquent en hydrocarbures gazeuses (gaz secs). La composition des produits issus du craquage tend progressivement vers celle du méthane. La déméthylation du kérogène joue aussi dans ce stade un rôle important dans la génération du méthane. Des gaz non hydrocarbonés (H_2O, CO_2, N_2) sont générés en raison de la dégradation tardive de liaisons hétéroatomiques les plus stables. Au cours de la métagenèse le kérogène aquifère une structure hautement aromatique beaucoup plus stable (Figure II.9). Ces transformations se produisent lorsque la température atteint en moyenne 160° à 180°C, et se poursuivent jusqu'au métamorphisme.

Des marqueurs de thermicité permettront d'évaluer le degré d'évolution de la matière organique au cours de l'enfouissement. Ces marqueurs sont utilisés dans la modélisation du système pétrolier pour calibrer les modèles thermiques calculés avec des données réelles du bassin étudié. Il est important de noter que ces marqueurs ont des domaines d'application bien définis en terme de température et des précautions doivent être prises lors de leur utilisation pour les études de thermicité.

II.5.3 Notion de marqueurs thermiques

Avec l'enfouissement des sédiments dans le bassin sédimentaire et à cause de l'échauffement, la maturité de la matière organique va augmenter, ce qui va être enregistré et archivé dans la matière organique fossile qu'on trouve aujourd'hui dans les bassins. Les indicateurs de maturité organique enregistrent la température maximale mais ne sont pas en mesure d'enregistrer les évènements thermiques plus froids (plus vieux ou plus récents) que la température maximale. Les transformations induites par l'élévation de la température sont irréversibles. De nombreux indices ont été utilisés pour mesurer les paléotempératures dans les formations géologiques et pour reconstruire l'histoire thermique des bassins sédimentaires comme la réflectance de la vitrinite déterminée par l'analyse optique et le taux de transformation de la matière organique et le T_{max} obtenu par la pyrolyse Rock-Eval....

II.5.3.1 Analyse optique

Les constituants élémentaires de la matière organique accumulée sont appelés macéraux (par analogie aux minéraux). Les macéraux forment des entités organiques différenciées avec des propriétés optiques et chimiques spécifiques dont l'association et la diversité constituent l'hétérogénéité macroscopique d'une roche carbonée (Robert, 1985). Les pétrographes ont défini les constituants microscopiques du charbon (les macéraux) et les ont classés en trois groupes (Teichmüller et Durand, 1983):

1- **La Liptinite** (ou exinite), dérivant de structures organiques riches en lipides, par exemple les cuticules des feuilles ou l'exine (paroi externe) des pollens.

2- **L'Inertinite** qui provient de l'oxydation poussée de la MO, par exemple à l'occasion de feux de forêts ou de l'oxydation. Elle est dépourvue de potentiel pétrolier.

3- **La Vitrinite**, dérivant de la gélification des tissus ligno-cellulosiques des végétaux supérieurs survenue au cours de la fossilisation pendant la diagenèse précoce.

Ces différents macéraux sont identifiés par observation de sections polies en lumière réfléchie visible et ultra violette. Le pouvoir réflecteur de ces macéraux est le pourcentage de l'intensité de la lumière visible réfléchie par rapport à la lumière incidente, mesuré au photomultiplicateur. Il croît de la liptinite à la vitrinite puis à l'inertinite. Le pouvoir réflecteur de la vitrinite ($\%R_r$) croît progressivement avec la maturité thermique de la matière organique (Figure II.8) en raison de la disparition des chaînes aliphatiques parallèles, de l'aromatisation progressive et de la réorganisation des unités aromatiques. Les études microscopiques mettent en évidence l'accroissement de domaines homogène de diffraction, correspondant à un réarrangement des unités aromatiques ayant tendance à acquérir une organisation en feuillets plus ou moins parallèles avec la maturation thermique (Durand, 1987) (Figure II.9).

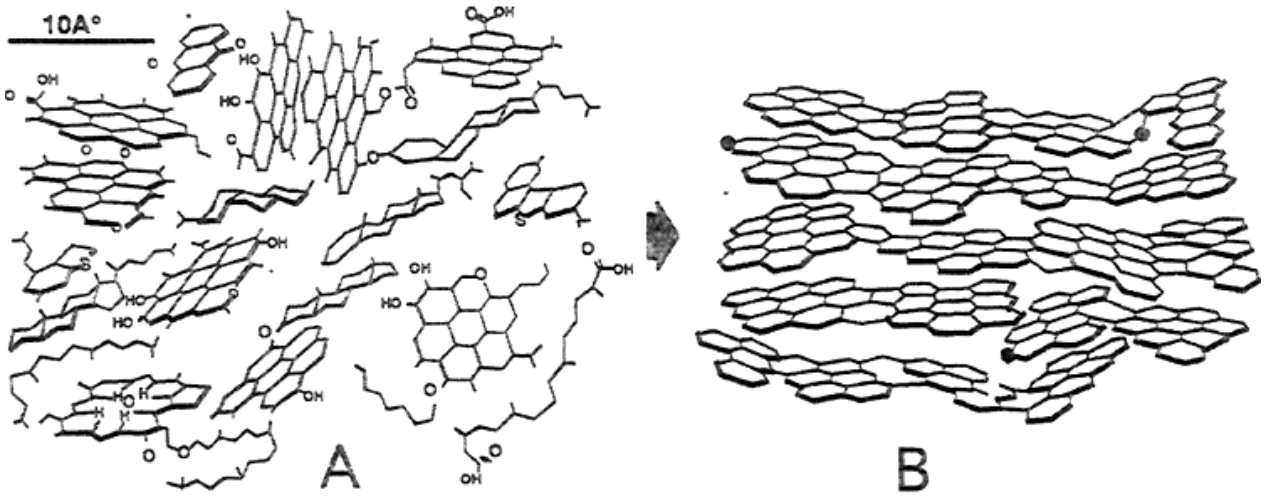


Figure II.9. Schéma des modifications de structures moléculaires du kérogène Type III (**A**: est un kérogène immature & **B**: est un kérogène thermiquement mature) (d'après Durand, 1987).

Ces modifications avec la maturation thermique provoquent l'augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite (%R_r). Il existe des normes internationales pour mesurer le pouvoir réflecteur de la vitrinite comme l'ISO 7405-3 (International Organization of Standardization, 1994 ; ICCP, 1998).

II.5.3.2 Pyrolyse Rock-Eval

C'est une pyrolyse en milieu ouvert utilisée pour identifier la matière organique et pour déterminer sa potentialité à produire des hydrocarbures avec la maturation thermique. Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à une thermodésorption à 250°C puis à des températures croissantes (de 250 à 650°C) sous atmosphère inerte (N2). Les effluents produits pendant la pyrolyse sont quantifiés en continu par un détecteur à ionisation de flamme '**FID**' (flamme Ionisation detector) pour les effluents hydrocarbonés et deux cellules infrarouge pour le CO et le CO_2. Le résidu de pyrolyse est ensuite soumis à une augmentation progressive de la température, en présence d'air. Le CO et le CO_2 qui sont émis par la matière organique au cours de l'oxydation sont alors détectés en continu par des cellules infrarouge.

Un pyrogramme Rock-Eval (Figure II.10) montre 4 pics. Le pic **S1** correspond aux hydrocarbures libres thermodésorbables à 250°C. Le pic **S2** est la quantité totale d'huile et de gaz issus du craquage thermique du kérogène

entre 250°C et 650°C. Le pic **S3** représente la quantité de CO_2 et CO piégés séparément lors du craquage du kérogène pendant la maturation thermique. Le pic **S4** correspondant au CO_2 et CO libérés par oxydation de la matière organique résiduelle à 650° C représente le carbone organique résiduel.

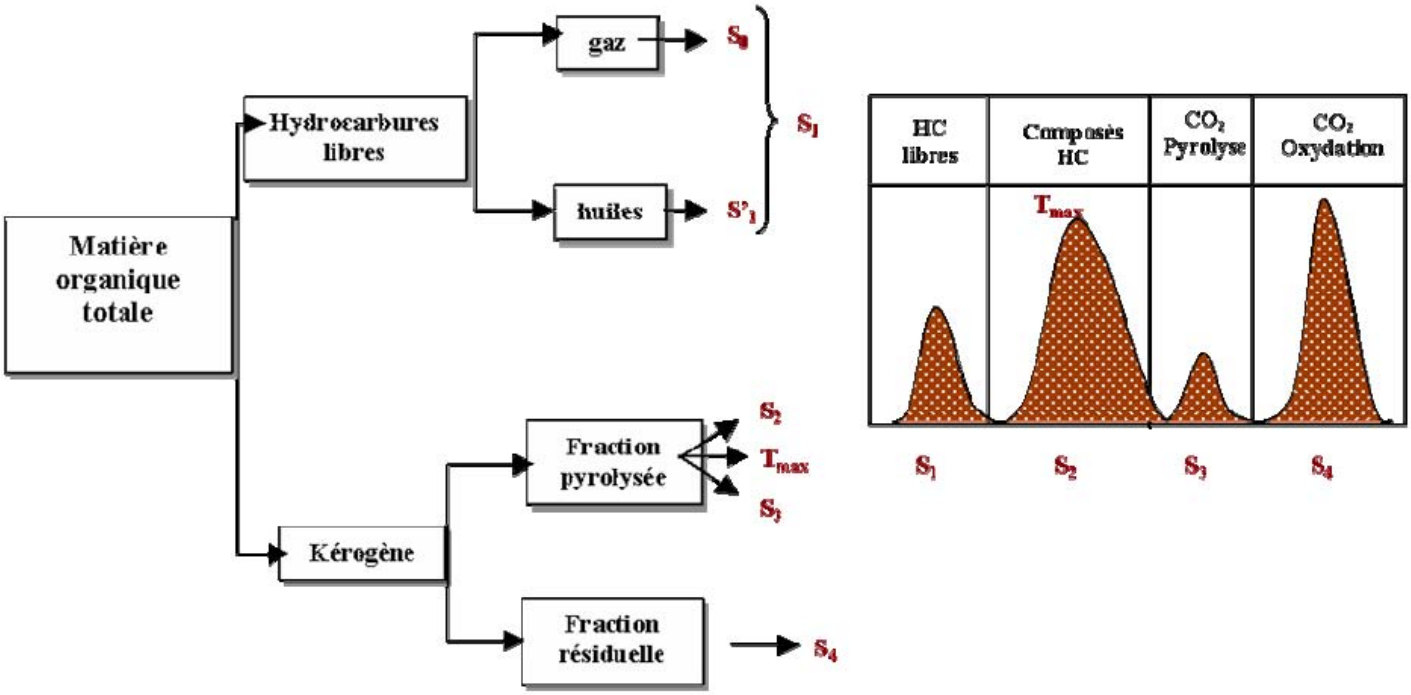


Figure II.10 Diagramme montrant les paramètres principaux mesurés au cours de la pyrolyse Rock-Eval 6 (d'après Lafargue et al., 1998).

Les paramètres classiquement calculés sont (Espitalié et al., 1985a et b Lafargue et al, 1998):

- **Le carbone organique total (COT %)** est calculé en intégrant tous les pics d'effluents générés au cours de la pyrolyse et l'oxydation et en ramenant à la masse d'échantillon analysé. Il est donné en pourcentage massique.

- **L'indice de production (IP)** est la production d'hydrocarbures libres en relation avec la concentration totale des hydrocarbures obtenus par pyrolyse: IP = S1/ (S1 + S2).

- **L'indice d'hydrogène (IH)** est le rapport du pic S2 sur le COT. Il est exprimé en mg d'hydrocarbures par gramme de COT et représente la capacité d'une roche à générer du pétrole.

- **L'indice d'oxygène (IO)** est le rapport du pic S3 sur le COT. Il est exprimé en mg de CO2 par gramme de COT et donne une idée sur la teneur en oxygène dans la matière organique.

- **Le taux de transformation** (noté **TT** ou **TR** pour transformation ratio) est calculé par la relation (Pelet, 1985) :

$$TR = 1200\,(IHo - IH)/IHo\,(1200 - IH)$$

Avec, IH l'indice d'hydrogène et IHo l'indice d'hydrogène initial

Le taux de transformation est compris entre (0 et 100 %). Il dépend également du type de matière organique. Il constitue un marqueur de thermicité pour la catagenèse.

- **Le T_{max} (°C)** c'est le sommet du pic S2. Il reflète la thermostabilité de la matière organique, c'est à dire son degré d'aromaticité**.** Il augmente avec la maturation thermique.

II.5.3.3 Précautions dans l'utilisation des marqueurs organiques de thermicité

Une évolution anormale du pouvoir réflecteur de la vitrinite (%R_r) avec la profondeur doit trouver son explication dans l'histoire du bassin (anomalie thermique, circulation de fluide, surpressions, intrusions et volcanismes ou remaniement). Si l'histoire géologique du bassin ne permet pas d'expliquer cette anomalie alors les données sont erronées.

Les limites de l'utilisation du taux de transformation viennent de la variation de type de la matière organique dans la même formation, ce qui provoque des changements considérables dans les valeurs de l'indice d'hydrogène (IH). Ces changements conduisent à une dispersion des valeurs du taux de transformation (TR), mais en général on peut déterminer une tendance globale de l'évolution de TR, malgré cette dispersion.

La mauvaise protection ou stockage des échantillons peut être une source importante d'erreur dans la détermination des marqueurs de thermicité, c'est due à l'oxydation de la matière organique. Par exemple, l'oxydation du charbon de la

Mahakam va conduire à une diminution du potentiel pétrolier (IH) à cause de la destruction des chaînes aliphatiques et une augmentation de leur thermostabilité mise en évidence par une augmentation du T_{max} (Landais et al., 1984; Gérard-Zaugg, 1994).

Afin de s'assurer de la cohérence des données, des corrélations peuvent être établies entre les différents paramètres organiques de thermicité. Par exemple la corrélation entre $\%R_r$ & T_{max} a été établie pour s'assurer que certains processus intervenant dans le bassin, telle que l'altération météorique ou la radiolyse, n'induisent pas une déviation significative dans l'évolution de certains paramètres par rapport à la tendance naturelle (Espitalié et al., 1987; Teichmüller et Durand, 1983; Landais et al., 1984 ; Copard et al., 2002). Alsaab et al. (2007a) utilisent cette relation pour montrer que la maturation en milieu confiné permet de simuler la tendance observée avec l'enfouissement sédimentaire (Figure. II.11).

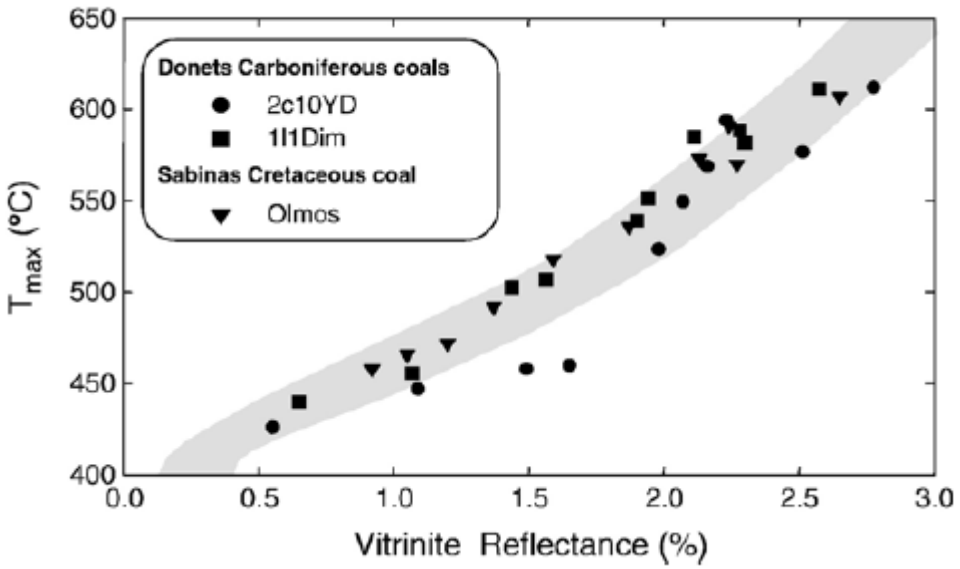


Figure II.11 La corrélation entre $\%R_r$ & T_{max} pour un charbon du bassin de Donets (d'après Alsaab et al., 2007a).

II.6 Simulation en laboratoire et théories cinétiques

La détermination des paramètres cinétiques (énergie d'activation, facteur préexponentiel) peut être réalisée à partir d'analyses de séries naturelles. Néanmoins, les données du milieu naturel sont peu fiables et ne permettent pas

d'établir un bilan de masse complet décrivant la dégradation thermique de la matière organique. C'est pour cette raison que l'on utilise des systèmes expérimentaux capables de reproduire les transformations observées en milieu géologique.

II.6.1 Systèmes de pyrolyse

La simulation en laboratoire consiste à compenser les faibles températures et les temps géologiques par des températures élevées et des temps courts. Une étude bibliographique non exhaustive montre que les pyrolyses en milieu fermé telles que la pyrolyse sous pression d'eau ou hydrous pyrolysis (Lewan et al., 1979; Lewan, 1985; Michels et al., 1994; Lewan et Ruble, 2002; Béhar et al., 2003), la pyrolyse en milieu confiné (Monthioux et al., 1985; Monthioux, 1986; Béhar et al., 1992; Landais et al., 1994) et la pyrolyse dans des capillaires en verre ou MSSV pyrolysis (Horsfield et al., 1989 ; 1992) reproduisent de façon satisfaisante les transformations de la matière organique naturelle. Les produits finaux sont comparables même si, de toute évidence, les chemins réactionnels sont différents entre le milieu naturel et les expériences en laboratoire en raison des écarts importants de températures. Le problème majeur de la pyrolyse en milieu fermé vient du recouvrement du craquage du kérogène (craquage primaire) et du bitume généré (craquage secondaire). En outre, les mécanismes impliqués sont différents entre un kérogène de type II et un kérogène de type III. Dans le cas des shales, Erdmann et Horsfield (2006) montrent que la contribution du kérogène à la production de gaz est faible par rapport à celle des effluents organiques liquides contenant plus de six atomes de carbone. En revanche, les mécanismes sont plus compliqués pour les charbons. La production de gaz est assurée par le kérogène, le bitume et le bitume solide produit de la recombinaison du bitume (Mastalerz et Glikson, 2000 ; Erdmann et Horsfield, 2006). L'analyse par microscopie optique montre deux étapes dans la dégradation du bitume solide pendant la maturation d'un charbon en milieu confiné: la première pour une réflectance de la vitrinite comprise entre 1 et 2% et la deuxième au delà de 2.2-2.3% (Alsaab et al., 2007a). Les systèmes de pyrolyse en milieu ouvert, dont la plus connue est la pyrolyse Rock-Eval, permet de limiter le craquage secondaire des effluents issus de la dégradation thermique du kérogène en raison de leur faible temps de séjour dans le milieu réactionnel.

II.6.2 Théorie cinétique

La complexité de la matière organique naturelle constitue un écueil majeur à l'établissement de modèle cinétique mécanistique. Ainsi, les modèles cinétiques actuels décrivent, en première approximation, la dégradation de la matière organique selon la loi d'Arrhénius :

$$dX/dt = k\ X$$

$$k = Ao \exp^{(-Ea/RT)}$$

Avec la constante de vitesse

Avec dX la fraction de réactant converti, Ao le facteur préexponentiel (s^{-1}), Ea l'énergie d'activation (J/mol), R la constante des gaz parfaits, T la température (K) et t le temps (s)

La linéarisation de la relation d'Arrhenius (Figure II.12) permet de déterminer le facteur préexponentiel à partir de l'ordonnée à l'origine (lnA) et l'énergie d'activation à partir de la pente (Ea).

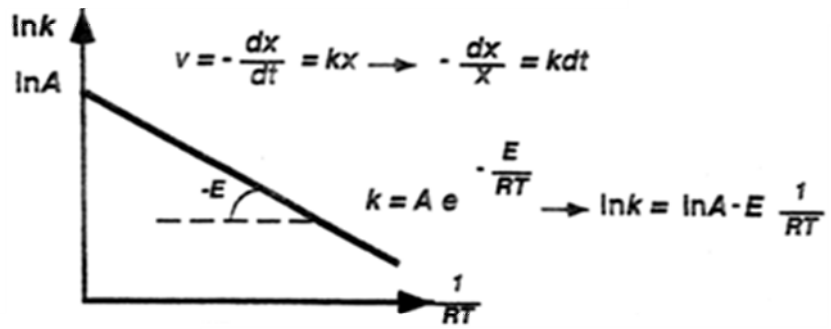


Figure II.12 Détermination directe des paramètres cinétiques (E: énergies d'activation & A: facteur préexponentiel) à partir de l'alignement des points expérimentaux dans un diagramme d'Arrhenius (D'après Durand, 1987).

II.6.2.1 Modèles cinétiques de dégradation du kérogène

Nous n'avons pas établi de modèle cinétique décrivant la dégradation thermique des charbons humiques Carbonifère au cours de la pyrolyse milieu confiné dans le cadre de cette étude. Il est vrai que peu de modèles cinétiques décrivant la dégradation thermique de ces charbons en milieu fermé sont disponibles dans la littérature actuellement. Ceux que l'on trouve dans les logiciels de modélisation de bassin sont essentiellement issus de pyrolyse Rock-Eval. Le tout premier, le modèle de dépolymérisation, décrit la décomposition thermique du kérogène suivant des réactions successives où les composés polaires constituent des intermédiaires réactionnels dans la formation des hydrocarbures (Van Krevelen, 1961 ; Tissot, 1969). Pour rendre de compte de la diversité des liaisons chimiques au sein du kérogène, des schémas réactionnels plus sophistiqués, décrivant la dégradation de la matière organique suivant un nombre limité de réactions parallèles indépendantes, ont été proposés. Chaque réaction chimique obéit à la loi d'Arrhénius (Figure. II.13).

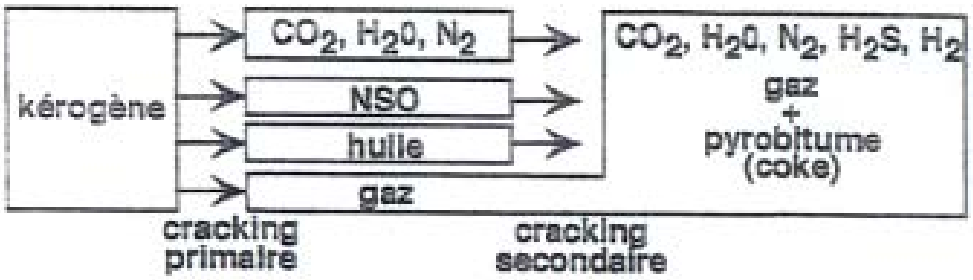


Figure. II.13 Modèle de la formation des produits pétroliers par le craquage primaire et secondaire. (D'après Durand, 1987).

Les hydrocarbures formés directement à partir du kérogène (craquage primaire) peuvent être dégradés à leur tour (craquage secondaire). Les modèles décrivant le craquage secondaire utilisent un nombre plus limité de réactions parallèles en raison de la plus faible diversité des liaisons chimiques (Durand, 1987; Taylor et al. 1998). Certains auteurs ont proposé une distribution gaussienne des énergies d'activation (Braun et Burnham, 1992; Burnham, 1989). Cependant, ce modèle ne donne pas de résultats satisfaisants, surtout pour la matière organique de type III (Burnham, 1989). Certains modèles considèrent une distribution discrète des énergies d'activation et un facteur

préexponentiel unique pour simplifier les calculs (Tissot et Espitalié, 1975; Espitalié et al., 1987). Des modèles cinétiques ont été établis pour chaque type de matière organique (Tissot et al., 1987; Béhar et al., 1997). Ainsi, les kérogènes de **type I**, essentiellement composés de chaînes aliphatiques, présentent des distributions d'énergies très étroites (Figure. II.14). Pour les kérogènes de **type II**, cette distribution est plus large que celle observée pour une matière organique de type I (Figure. II.14) car ce type est plus riche en aromatiques et moins riche en aliphatiques. La matière organique de **type III** présente une distribution d'énergies d'activation la plus étendue en raison d'une structure moléculaire plus complexe (Figure II.14).

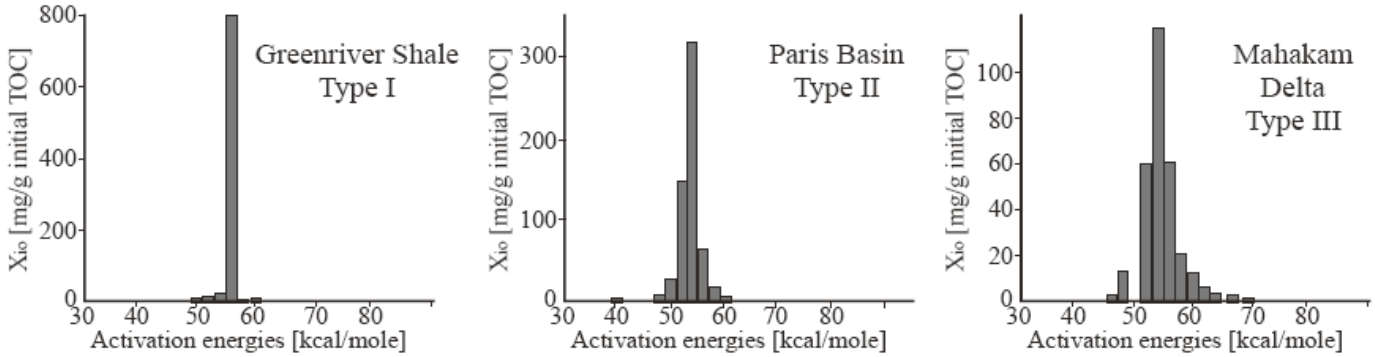


Figure II.14 Distribution typique des énergies d'activation pour différents types de kérogène, modifié de Tissot et al. (1987).

Grâce à l'évolution des techniques il est actuellement possible d'établir des modèles cinétiques compositionnels permettant de décrire l'évolution de la composition des effluents organiques au cours de la dégradation thermique de la matière organique en termes de fractions C_1, C_2-C_5, C_6-C_{14} aromatiques et saturés, C_{15+} aromatiques et saturés, composés lourds générées (Espitalié et al., 1987; Béhar et al., 1991, 1992, 1997, 2003). Un exemple est donné sur la Figure 15.

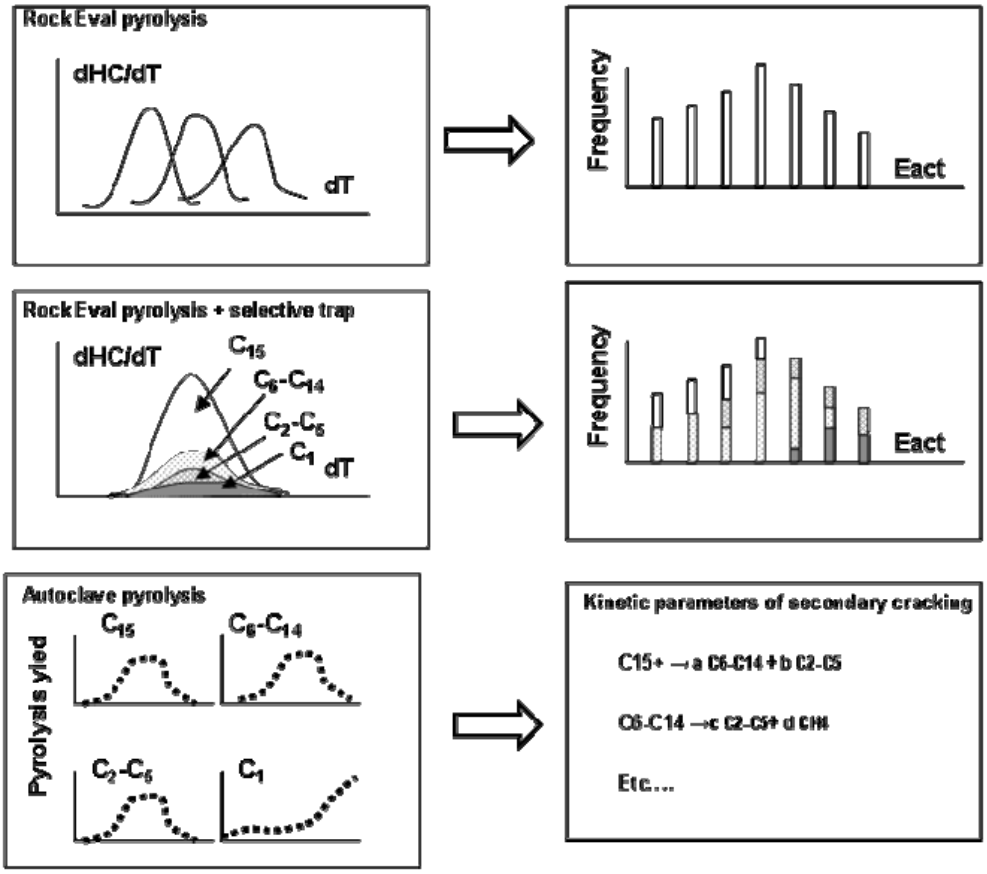


Figure II.15 Modèle compositionnel pour la dégradation du kérogène (Ungerer, 1990)

Jusqu'à présent, la cinétique du craquage secondaire a été beaucoup moins développée que celle de craquage primaire (Waples, 1998). Dans **PetroMod software**, quelques modèles de craquage d'huile sont intégrés. Chaque modèle est présenté par sa distribution d'énergie d'activation, son facteur préexponentiel et aussi son facteur de réduction qui décrit la réduction de la masse de la Matière Organique produite par le craquage d'huile qui est associé à une réaction de disproportionation menant à la formation d'hydrocarbures gazeux et à un carbone résiduel (Quigley et al., 1987).

II.6.2.2 Modèles cinétiques de dégradation de la vitrinite

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour décrire l'évolution du pouvoir réflecteur de la vitrinite avec l'augmentation de la température. Le premier modèle développé par Waples (1980) a été inspiré des travaux de Lopatin (1971). Dans ce modèle, le lien entre maturité (réflectance de la vitrinite

R_r%) et température est liée par une relation empirique qui fait doubler le taux de réaction tous les 10°C à partir d'une certaine température (105°C).

Cette approche manque de précision pour la détermination de l'histoire thermique. Plus tard, Larter (1989) et Burnham et Sweeney (1989) ont proposé des modèles cinétiques d'évolution de la réflectance de la vitrinite. Le modèle VITRIMAT par exemple (Burnham et Sweeney, 1989) reprend les principes de cinétiques jusqu'alors appliqués aux seuls kérogènes. La dégradation de la vitrinite est alors décrite par quatre réactions parallèles. A chacune de ces réactions sont associées des énergies d'activations (Figure II.16).

Basé sur le modèle VITRIMAT, un deuxième modèle (Easy%Ro), a été publié par Sweeney et Burnham (1990) (Figure II.16). Ce modèle repose sur l'équation cinétique de premier ordre (équation d'Arrhénius) où il ne considère alors plus qu'une seule série d'énergies d'activation pour décrire la dégradation thermique de la vitrinite et en déduire une valeur de réflectance (Figue II.16). Cependant, l'originalité du modèle vient du fait que ses concepteurs ont considéré que la matière organique se dégrade selon quatre réactions parallèles (Modèle VITRIMAT, Burnham et Sweeney, 1989), qui représentent l'élimination de H2O, CO2, CH_4 et CH_n. A ces quatre réactions sont associées des diagrammes de distribution d'énergie d'activation et des facteurs préexponentiels, calibrés à partir des rapports atomiques H/C et O/C mesurés lors d'expérimentations. Easy%Ro reste actuellement le modèle le plus utilisé pour la modélisation de systèmes pétroliers.

Le modèle de Carr (1999) par exemple propose un modèle reprenant les mêmes principes que Easy%Ro, mais en modifiant l'équation d'Arrhénius de façon à y intégrer l'effet de la pression sur la dégradation de vitrinite.

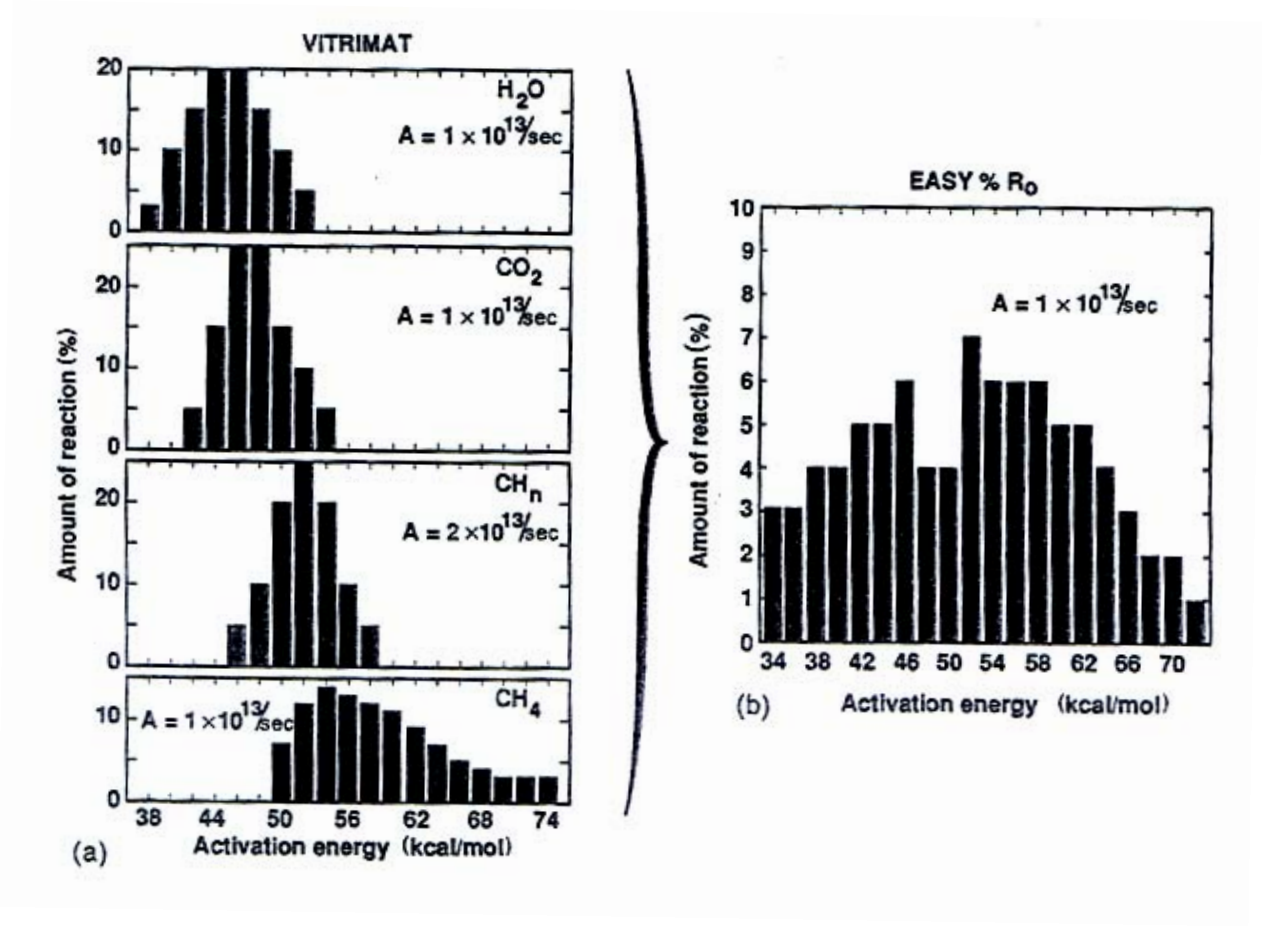
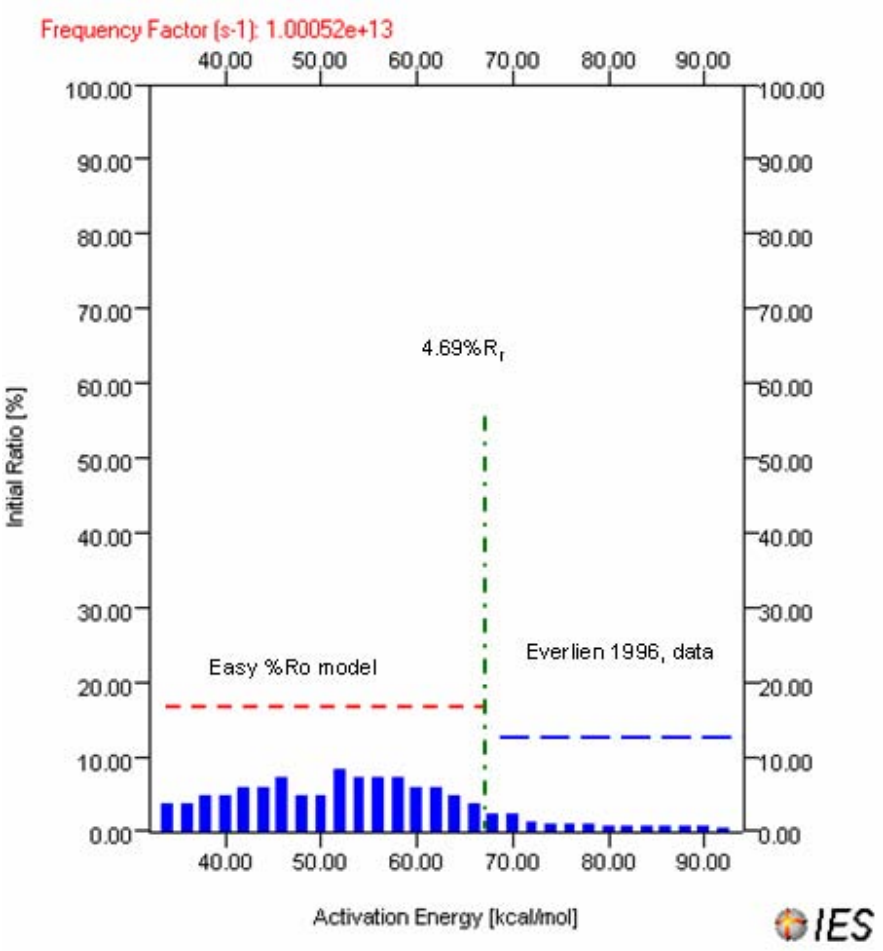


Figure II.16 Modèles (a) vitrimat et (b) Easy %Ro pour la dégradation de la vitrinite (Sweeney et Burnham, 1990).

La valeur maximale de la réflectance de la vitrinite (%R_r) calculée en utilisant l'algorithme Easy %Ro (Sweeney et Burnham, 1990) est limitée à une maturité de 4.69 % R_r. Cependant, dans certains bassins sédimentaires très chauffés comme le bassin du Donets (Ukraine), les valeurs de %R_r peuvent atteindre des valeurs supérieures que 6 %R_r. Nous avons employé une version étendue (Extended Easy %Ro model), qui permet de calibrer le R_r% à une maturité allant jusqu'à 6.23 % R_r (Figue. II.17). Ce nouveau modèle est développé en utilisant des donnés publiées par Everlien (1996) Il est important de noter que, jusqu'à 4.6% R_r, les deux modèles donnent des résultats identiques (Figure. II.17).



Figue. II.17. La distribution d'énergies d'activation pour le model Extended Easy %Ro intégré dans PetroMod.

II.6.2.3 Conclusion

La plupart des modèles cinétiques de dégradation du kérogène ont été établis à partir de pyrolyse en milieu ouvert. Cependant, des modèles alternatifs existent pour des systèmes de pyrolyse en milieu fermé telles que les pyrolyses en présence d'eau (Lewan et Ruble, 2002 ; Lewan et al., 2006) ou dans des tubes capillaires en verre (Horsfield et al., 1989 ; Horsfield et al., 1992 ; Schenk et Horsfield, 1998 ; Erdmann et Horsfield, 2006 ; Dieckmann et al., 2006) . En revanche, il n'existe pas de modèle cinétique pour la pyrolyse en milieu confiné dans la littérature. Il est actuellement admis que l'établissement de modèle cinétique de dégradation thermique du kérogène nécessite la combinaison de pyrolyses en milieu ouvert et de pyrolyses en milieu fermé (Erdmann et Horsfield, 2006). Cette approche est indispensable pour distinguer les effluents

provenant du craquage primaire de ceux issus du craquage secondaire. Les objectifs des modèles cinétiques sont d'estimer la production de bitume à partir d'une roche mère mais également de prédire la composition du pétrole dans un réservoir. Cependant, une prédiction correcte de la composition d'un pétrole dans un réservoir nécessite le couplage modèle cinétique-modèle pression-volume-température (PVT). En effet, des changements de phase du pétrole, telle qu'exsolution des gaz et l'augmentation de la viscosité due à la diminution de la pression, se produisent au cours de la migration secondaire (di Primio et Horsfield, 2006). En plus, il faudrait, pour l'établissement d'un modèle prédictif global, tenir compte de la stabilité des hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers (Mango et al., 1994 ; Dominé et al., 1998 ; Burklé-Vitzthum et al., 2004). Dans le cadre de cette étude nous n'avons pas établi de modèle cinétique pour la dégradation du charbon carbonifère du bassin du Donets, d'une part, faute de temps et de dispositifs expérimentaux adaptés, combinant pyrolyse ouverte et confinée et, d'autre part, les accumulations d'hydrocarbures dans le bassin du Donets contiennent essentiellement du méthane. Nous avons utilisé pour la modélisation du bassin du Donets le modèle simplifié de Burnham (1989) pour la dégradation du charbon carbonifère en méthane. Cette approche nous a permis, cependant, de faire des prédictions satisfaisantes concernant les accumulations de méthane en comparaison avec les observations de terrain. Nous verrons également dans la suite du manuscrit (Chapitre VI) qu'il est possible, dans certains cas, de s'affranchir d'un modèle cinétique et d'utiliser une relation simple issue des résultats de pyrolyse en milieu confiné pour déterminer les quantités de méthane généré par le charbon et pour prédire les zones d'accumulations dans le bassin du Donets.

II.7 Système pétrolier : cas des bassins à charbons

Un système pétrolier est défini comme un bassin sédimentaire ou une portion d'un bassin sédimentaire où l'on trouve à la fois les éléments (roche mère, roche réservoir, roche couverture et pièges) et les processus (expulsion et migration secondaire) nécessaire à la génération, la migration, l'accumulation et la préservation du pétrole et du gaz (Figure II.18). Les pièges pétroliers (structuraux ou stratigraphiques) doivent être mis en place avant l'expulsion du

bitume et la migration et l'accumulation du pétrole dans les roches réservoirs. Dans le cas contraire, le pétrole se retrouve à la surface (ou dysmigration) où il va progressivement se transformer en bitume solide (bio-bitume) sous l'effet de l'altération météorique. Les gaz, en particulier le méthane, seront perdus dans l'atmosphère contribuant ainsi aux gaz à effet de serre.

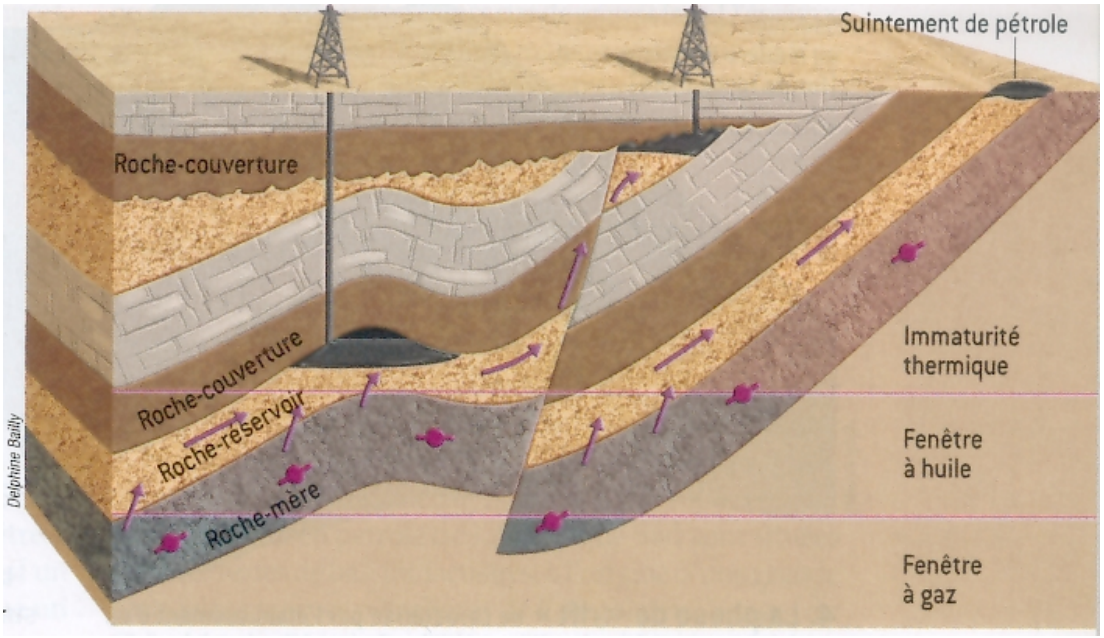


Figure II.18. Représentation simplifiée d'un système pétrolier (D'après Huc, 2003).

II.7.1 Charbon: roche mère pétrolière

La roche mère est un élément essentiel dans le système pétrolier car c'est l'usine à pétrole et à gaz. La matière organique fossile dans les roches sédimentaires se présente soit sous forme dispersée et dépasse rarement 5% en carbone organique pour les shales, soit sous forme accumulée pour les charbons (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992 ; Combaz, 1980). Les shales contenant au moins 2% en carbone organique sont considérés comme de bonnes roches mères pétrolières. Cependant, toutes les roches mères ne sont pas équivalentes et leur capacité à générer du pétrole ne dépend pas uniquement de la teneur en carbone organique mais de la nature de la matière organique et des conditions de dépôt et de sédimentation. Le charbon, souvent associé à des sédiments clastiques, est une roche sédimentaire pouvant contenir plus de 90% de carbone organique. C'est une roche mère qui peut générer des hydrocarbures au cours

de l'enfouissement sédimentaire. Cependant les charbons génèrent moins de pétrole que les shales.

Le potentiel pétrolier varie d'un charbon à l'autre selon l'origine de la matière organique. En effet, il convient de distinguer deux types de charbons : les charbons sapropéliques, issus de la dégradation d'algues (torbanites ou Boghead coals) ou de spores/pollens (Cannel coals) en milieu anaérobie, et les charbons humiques, issus de la « houillification » des tourbes, produits de l'humification en conditions anaérobies des végétaux par les bactéries et les champignons. Ces débris végétaux reconnaissables dans les charbons immatures sont représentés par l'huminite (R_r <0.4%) et par la vitrinite dans les charbons matures (R_r >0.4%). Les potentiels pétroliers des charbons sapropéliques sont plus importants que ceux des charbons humiques. Cependant, les charbons sapropéliques sont plus rares dans la nature que les charbons humiques.

Les potentialités pétroligènes varient au sein même des charbons humiques en fonction de l'âge. La plupart des accumulations commerciales d'huiles suspectées issus de charbons humiques sont associés à des charbons tertiaires et crétacés (Isaksen et al., 1998). La capacité des charbons humiques à générer des hydrocarbures évolue dans le sens Tertiaire≥ Jurassique> Permien≥ Carbonifère (Petersen et Nytoft, 2006). Il a été suggéré que l'évolution des plantes, des gymnospermes primitifs aux angiospermes, au cours des temps géologiques contrôle le potentiel pétrolier des charbons humiques. D'un point de vue moléculaire, la présence de polymères naturels dans les angiospermes, telle que la résine Dammar, comme pour les charbons du crétacé de la Mahakam (Indonésie), semble favoriser la production des hydrocarbures liquides au cours de la maturation thermique (Michels et al., 2000).

Il y a très peu de gisements commerciaux associés à des charbons humiques Carbonifères. Cependant, Durand et Parrate (1982) et Bertrand (1984) pensent que l'absence de gisements associés aux charbons Carbonifère peut être due (1) à la migration et la perte des hydrocarbures à la surface favorisées par la tectonique du bassin, l'érosion des roches réservoirs et couvertures et la présence de CO2 d'origine mantellique, et (2) à la dégradation bactérienne des hydrocarbures piégés au cours de l'histoire géologique du bassin. En effet, les gisements de l'East Midlands (Angleterre) sont issus de charbon humique pré-

Jurassique (Suggate, 2002). Classiquement, la capacité de génération d'huile d'un charbon Carbonifère peut être évaluée à partir de l'indice d'hydrogène et de la composition macérale. Un potentiel pétrolier (IH) supérieur à 200 mg HC/g TOC semble indispensable pour qu'il y ait génération et expulsion d'huile par les charbons humiques (Killops et al., 1998). Il a été établi que les charbons humiques riches en liptinite sont plus aptes à générer des hydrocarbures que ceux riches en vitrinite. Cependant, cette classification macérale grossière n'est pas un bon guide pour définir correctement la capacité pétroligène des charbons humiques (Powell et al., 1991). Il a été montré que des charbons humiques riches en desmocollinite, macéral de la famille de la vitrinite, peuvent générer des hydrocarbures (Clayton et al., 1991 ; Killops et al., 1998 ; Alsaab et al., 2007a).

II.7.2 Roches réservoirs

Une roche réservoir est une roche suffisamment poreuse et perméable. Il s'agit des sables, carbonates, dolomites, ou des roches fracturées contenant des failles et des fractures qui permettent le déplacement des fluides des roches mères vers les zones d'accumulation ou la surface. La porosité des roches réservoirs est comprise entre 5 à 30% du volume total de la roche. Les hydrocarbures (liquides et gazeux) formés dans les roches mères se déplacent dans ce système de drains jusqu'à trouver des zones favorables à leur accumulation. Dans le cas contraire ils sont perdus à la surface. Les veines de charbon dans les formations sédimentaires sont souvent associées à des intercalations de roches (carbonates, shales, anhydrite...) pouvant jouer le rôle de drains, de réservoirs et de couvertures.

II.7.3 Roches couvertures

C'est une roche imperméable située au dessus des roches réservoirs. Il s'agit de roches argileuses ou d'évaporites (sel massif, anhydrite ...). Son rôle est de confiner et de préserver les hydrocarbures générés par les roches mères et accumulés dans les roches réservoirs. L'absence de cette roche se traduit dans le système pétrolier par une migration des hydrocarbures vers la surface (dismigration) avec pour conséquences la transformation du pétrole en un résidu solide sous l'effet de l'altération météorique (lessivage par les eaux météoritiques, oxydation abiotique et biodégradation) et la perte des gaz dans

l'atmosphère. Les formations riches en veines de charbons présentent également des intercalations de roches couvertures.

II.7.4 Pièges pétroliers

Les pièges sont des configurations géologiques qui empêchent la dispersion du pétrole et du gaz en direction de la surface. Ils sont normalement identifiés par les méthodes sismiques. En général, on distingue deux types de pièges (1) les pièges structuraux qui sont des zones de déformation géométriques des couches géologiques et qui permettent l'accumulation des hydrocarbures comme les plis et les failles ; et (2) les pièges sédimentaires qui sont définis comme des zones de variation latérale de la porosité et de la perméabilité des roches réservoirs comme les récifs ou des zones de variation locale de la porosité des roches. On trouve parfois ces deux types de pièges combinés dans les diapirs de sel.

II.7.5 Migration des fluides dans les formations sédimentaires

II.7.5.1 Perméabilité

Les mouvements de fluides sont observés dans les formations présentant des perméabilités élevées. Ce paramètre est fonction de la lithologie de la formation étudiée, et peut varier d'une dizaine d'ordres de grandeur entre les roches les plus perméables et les roches les moins perméables (Figure II.19). Il s'exprime en millidarcy ou en m^2 (1 darcy = 9.87E-13 m^2). La perméabilité permet de décrire la capacité des sédiments à expulser des fluides (liquide et/ou gaz) sous l'effet d'un gradient hydraulique. Le débit d'écoulement de fluide dans les roches est également une fonction à la fois de la différence de gradient hydraulique en volume unitaire complètement saturé mais aussi de la viscosité du fluide.

La perméabilité est un paramètre anisotrope. On distingue ainsi des perméabilités horizontales et verticales. Cette anisotropie est généralement décrite par un facteur dit « facteur d'anisotropie » qui est le rapport de la perméabilité horizontale/perméabilité verticale. L'anisotropie contrôle le sens d'écoulement des fluides dans le milieu sédimentaire. Elle est reliée en premier lieu à l'orientation préférentielle de certains minéraux lors de l'enfouissement. Ainsi, des formations argileuses intensément compactées peuvent présenter des facteurs d'anisotropie de 2 ordres de grandeur. Le deuxième facteur

d'anisotropie est à relier directement à la modélisation elle-même: ainsi, une formation composés d'intercalations de bancs d'argiles et de carbonates présentera des anisotropies très élevées, puisque la perméabilité horizontale est très élevée (les carbonates peuvent jouer leur rôle d'aquifère), alors que la perméabilité verticale est très limitée puisque les formations argileuses se comportent comme des aquitards et limitent les échanges verticaux de fluide (Burrus, 1997). Dans de tels cas de figure, il n'est pas rare de voir des facteurs d'anisotropie de 3 à 4 ordres de grandeur. L'anisotropie de la perméabilité est particulièrement prononcée dans les schistes, où le facteur d'anisotropie excède facilement 10.

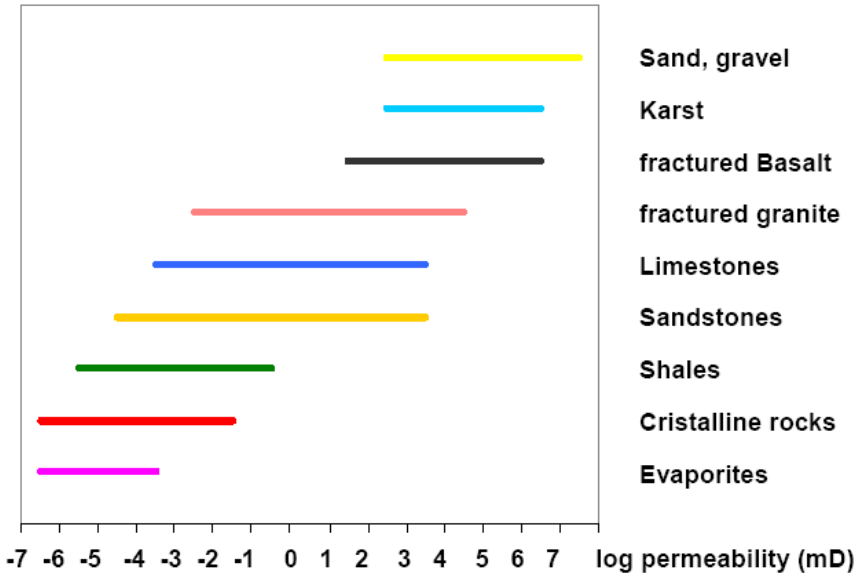


Figure II.19 Ordres de grandeur de la perméabilité (log mD) en fonction de la lithologie (Source: Beicip).

La perméabilité diminue avec la porosité au cours de l'enfouissement sédimentaire. La formule de **Kozeny-Carman modifiée** (d'après Burrus et al., 1991) est couramment utilisée pour de lier porosité et perméabilité:

$$K = 0{,}2\ \phi^3 / So^2 (1-\phi)^2 \quad \text{si } \Phi > 0{,}1$$

$$K = 20\ \phi^5 / So^2 (1-\phi)^2 \quad \text{si } \Phi < 0{,}1$$

Avec K la perméabilité (m^2), ϕ la porosité et So la surface spécifique (m^{-1}).

Cette méthode n'est applicable qu'aux roches siliciclastiques, et les quelques essais d'application aux roches carbonatées n'ont donné que des résultats mitigés (Gonçalvès et al., 2003). D'autres méthodes d'estimation de la perméabilité intrinsèque des formations sédimentaires ont également été proposées. On peut citer par exemple la méthode dite fractale (Pape et al., 1999), qui relie la perméabilité des grès (en incluant les grès argileux) à la distribution des grains.

II. 7.5.2 Expulsion

Il est maintenant accepté que l'expulsion des fluides hors de la roche mère pétrolière est un processus polyphasique où les hydrocarbures sont expulsés séparément de la phase aqueuse (Durand, 1983; Sandvik et Mercer, 1990; Mann et al., 1997). Cependant, les forces responsables de l'expulsion du pétrole de la roche mère ne sont pas clairement définies. Plusieurs mécanismes basés soit sur la diffusion thermique (Stainforth et Reinders, 1990) ou sur le développement de surpression dans le bassin due à la compaction mécanique (Athy, 1930; Ungerer et al., 1983), la formation des hydrocarbures (Mann et al., 1997), la diminution de la porosité par la cimentation (Wangen, 2001) ont été proposés pour expliquer l'expulsion du pétrole hors de la roche mère. Les observations de terrain conduisent à la conclusion qu'une étape de saturation de la roche mère en bitume est indispensable pour qu'il y ait expulsion. La diffusion thermique comme force motrice dans les roches mères pétrolières semble peut probable dans la mesure où elle empêcherait la roche d'atteindre la phase de saturation en hydrocarbures.

Les processus impliqués lors de l'expulsion sont différents dans le cas des charbons car ils se distinguent des shales par une macroporosité importante au stade de la tourbe. Cette macroporosité diminue sous l'effet de la compaction et donc de l'enfouissement sédimentaire. Huang (1999) propose un modèle d'expulsion en trois phases selon le degré de maturité de la matière organique:

- à la fin du stade diagénétique (réflectance de la vitrinite = 0.4-0.7%), les macropores (>30 mm) représentent jusqu'à 40% de la porosité totale. A ce stade de la maturation thermique, les effluents liquides générés par le kérogène de type III sont essentiellement constitués de bitume lourd riche en composés polaires et d'eau. Sous l'effet de la compaction une huile lourde en solution dans l'eau peut être expulsée. Il n'est pas nécessaire d'atteindre le

stade de la saturation en bitume pour qu'il y ait expulsion en raison de la macroporosité des charbons. De plus, le CO2 généré en abondance par les charbons humiques va favoriser l'expulsion de l'huile lourde. Ce processus peut donner lieu à des occurrences commerciales d'huiles lourdes immatures,

- la deuxième phase correspond à un réflectance de la vitrinite entre 0.7-1.2%. A ce stade les macropores représentent 20% de la porosité totale et ont une influence pratiquement négligeable sur l'expulsion. Seule la surpression induite par les processus de dégradation (i) du kérogène en bitume et en gaz, (ii) du bitume en gaz, et (iii) du bitume solide en gaz sera responsable de l'expulsion du pétrole. Cependant, à ce stade, la microporosité du charbon augmente fortement induisant un accroissement de la surface spécifique et donc de la capacité d'adsorption du charbon. Certains composés organiques seront adsorbés et piégés dans la microporosité du charbon. Le pétrole expulsé sera riche en hydrocarbures légers,
- la porosité augmente au cours de la maturation en formant des vacuoles (traces de la volatilisation des composés organiques liquides) dans une phase avancée de la maturation thermique ~ 3% R_r (Alsaab et al., 2007a). Les macropores sont pratiquement inexistants. Les espèces organiques piégées, le kérogène et le bitume solide continuent à craquer pour donner des condensats, du gaz humide puis du gaz sec avec la maturité. Un pétrole très léger est expulsé sous la forme d'une solution gazeuse.

II.7.5.3 Migration secondaire

Les hydrocarbures (liquide et gaz) expulsés des roches mères vont se déplacer dans les systèmes de drains vers les roches réservoirs. Les systèmes de drains peuvent être constitués par des pores ou/et des failles et fractures. Le déplacement des hydrocarbures est contrôlé par la flottabilité, la pression capillaire et l'hydrodynamisme. Les distances parcourues vers les pièges sont, suivant les cas, comprises entre la dizaine de mètres et plusieurs centaines de kilomètres (Demaison et Huizinga, 1991).

Les hydrocarbures vont migrer des zones de haute énergie (forte pression-forte température) vers les zones de plus faibles énergies (faible pression-faible température). La diminution des conditions pressions/températures va induire des modifications dans les propriétés physico-chimiques du pétrole. Par

exemple, l'exsolution des gaz (C_1-C_4) va être responsable d'une augmentation de la viscosité du pétrole (di Primio et Horsfield 2006).

II.8 Modélisation du système pétrolier

Au tout début de l'exploration pétrolière, les forages étaient réalisés à l'endroit où en surface des affleurements indiquaient la présence de pétrole. Puis avec les progrès de la géologie pétrolière, et tout particulièrement avec les avancés de la géophysique, la présence de certaines structures géologiques, tels que des plans anticlinaux, permirent d'améliorer l'exploration pétrolière. Mais même avec ces données, la décision de forer restait plus basée sur une intuition ou une expérience générale que sur des informations pertinentes. A présent, une étude systématique utilisant les nouvelles connaissances sur la génération et la migration des pétroles permettent de limiter les incertitudes et de ce fait les risques financiers inhérents au forage d'un puits. Ceci est d'un intérêt crucial, tout particulièrement dans les régions hostiles comme les forages en mer où forer est très coûteux.

La simulation numérique nécessite au préalable un certain nombre de données sur l'histoire et la nature du bassin sédimentaire. Il s'agit de connaître :

1- la nature des différentes couches sédimentaires,

2- l'histoire de l'enfouissement du bassin, c'est-à-dire l'évolution de la profondeur des différentes couches de sédiment avec le temps, depuis la formation de la roche mère jusqu'à aujourd'hui,

3- l'histoire thermique du bassin, plus précisément l'évolution de la température à différentes profondeurs au cours du temps,

4- la nature de effluents générés lors de la dégradation thermique de la matière organique afin d'établir des modèles cinétiques compositionnels.

L'objectif de la modélisation de bassin est de reconstruire l'histoire géologique et thermique, et de prédire la composition et la quantité des hydrocarbures accumulés dans le système pétrolier. Les modèles de bassin

prennent en compte la compaction, l'érosion, les transferts de chaleur dans le bassin, les lois cinétique de dégradation thermique de la matière organique et les lois de migration des fluides (Welte et Yalcin, 1988; Burrus et al., 1991; Littke et al., 1994; Wygrala, 1988). Divers logiciels sont disponibles sur le marché mais les plus utilisés sont: Genex et Themispack (IFP), PetroMod (IES Gmbh) et BasinMod (PRA). Destinés avant tout pour la prospection pétrolière, ils reposent globalement sur des principes identiques. Dans ce travail, nous avons utilisé le logiciel PetroMod Version 09 pour faire la modélisation 1D & 2D du bassin du Donets en Ukraine.

II.8.1 Modèle conceptuel

Le principe de la modélisation du système pétrolier est la traduction des concepts géologiques dans une forme numérique (Welte et Yalcin, 1988). La simulation sur ordinateur exige la quantification de tous les paramètres. L'intégration de données géologiques, géochimiques et géophysiques pour comprendre le système géologique réel s'appelle le modèle conceptuel (Welte et Yalcin, 1988). Afin de traiter le développement d'un bassin sédimentaire par le simulateur, il doit être subdivisé en séquence d'événements discrète et non interrompue : les unités géochronologiques (Wygrala, 1988). Chaque événement représente une période, pendant laquelle un des trois processus géologiques de base (i) dépôt, (ii) érosion ou (iii) hiatus se produit (Wygrala, 1988). Les différents processus géologiques peuvent se produire en même temps dans diverses parties du bassin. Les couches sédimentaires sont définies comme des unités sédimentaires physiquement existantes à un certain temps géologique (chaque couche est déposée pendant un événement simple). Ces couches peuvent être érodées pendant un événement érosionnel postérieur (Wygrala, 1988). L'idée est de déterminer les variations de champs thermique du bassin sédimentaire au cours de temps géologique et d'utiliser ces températures ainsi que d'autres paramètres des couches pour estimer la génération, la migration et l'accumulation des hydrocarbures dans les pièges pétroliers *(*Figure.II.20*)*.

Les données de base pour l'évaluation du potentiel de génération des hydrocarbures d'un système pétrolier sont:

1- la géologie régionale (histoire régionale de la formation du bassin),

2- l'identification la matière organique dans la roche mère (type, IH, TOC ....),

3- l'évaluation du type, de la quantité et du degré de maturité de la matière organique,

4- le flux de la chaleur et sa variation avec le temps géologique,

5- la génération, la migration et l'accumulation des hydrocarbures (modèle cinétique),

6- la thermodynamique et l'hydrodynamique du bassin étudié.

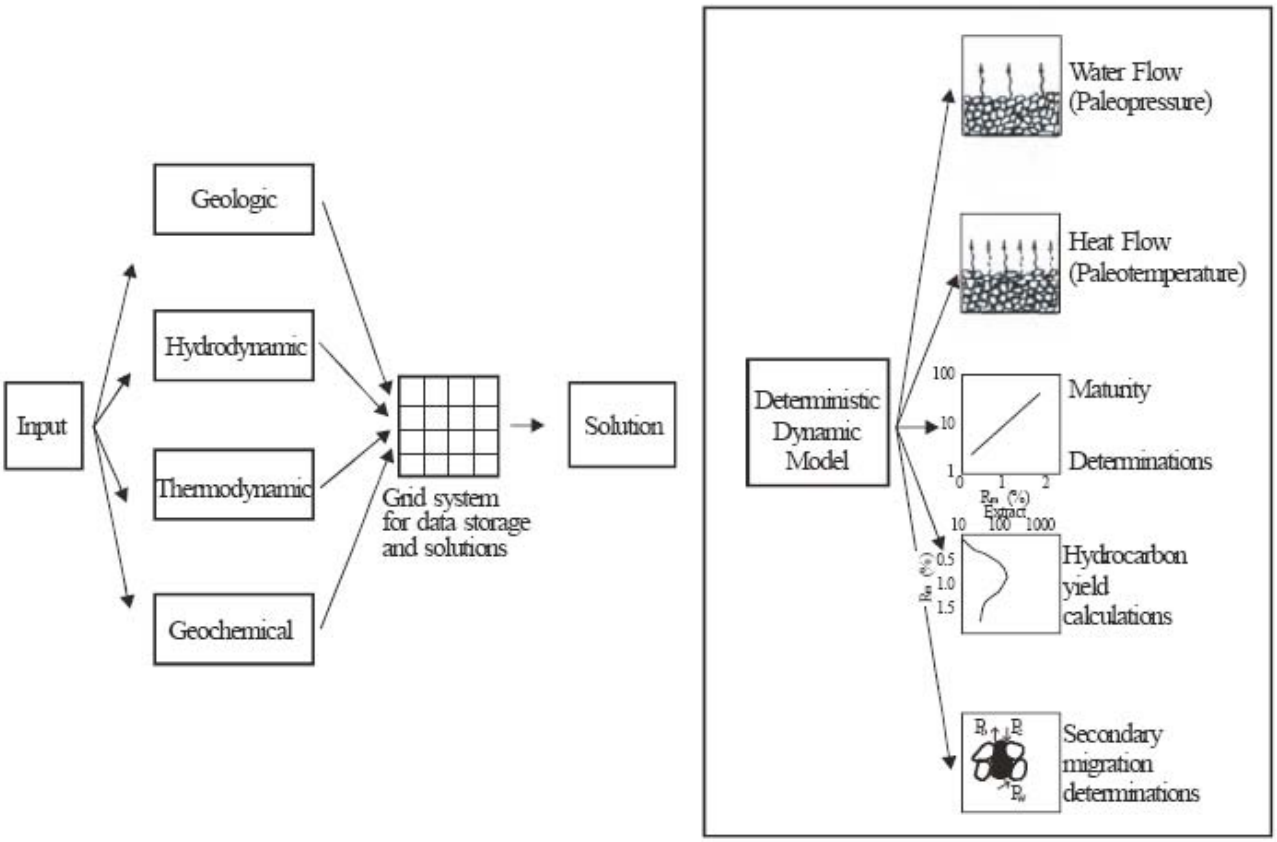


Figure. II.20. Schéma de développement d'un modèle déterministe du système pétrolier, modifié de Tissot and Welte (1984).

Les paramètres d'entrée suivants doivent être quantifiés ou indiqués pour chaque couche sédimentaire dans le système pétrolier étudié:

1- l'arrangement structural de la zone étudiée (épaisseurs actuelles et originales des couches, le système des failles),

2- les caractères physiques et chimiques de chaque couche (lithologies, porosités actuelles et cémentation ou comportement des fractures, compressibilités, perméabilités, COT, IH et type de matière organique),

3- les conditions limites des séquences sédimentaires (présent et paléo bathymétrie PWD, les températures d'interface de sédiment / eau SWIT, et présent et paléo flux de la chaleur HF),

4- les propriétés physiques et thermiques des lithologies, des fluides et de la matière organique (à la base de données, des valeurs par défaut pour le matériel commun sont incluse dans PetroMod version 09),

Les marqueurs de thermicité, comme par exemple la réflectivité de vitrinite $\%R_r$ ou T_{max}, ne sont pas des paramètres d'entrée mais sont mesurés afin de calibrer l'histoire thermique du bassin sur des puits principaux.

II.8.2 Simulation numérique de la production et migration des hydrocarbures

A partir du modèle conceptuel, qui inclut toutes les informations disponibles sur l'évolution géologique du secteur d'étude et comprenant des données géochimiques, pétrophysiques et organiques, un modèle numérique de la production, migration et accumulation des hydrocarbures peut être développé.

II.8.2.1 La génération de l'huile et du gaz

La conversion du kérogène en hydrocarbures (pétrole et gaz) peut être modélisée une fois que le mécanisme principal de réaction de cette conversion et l'histoire de la température de la roche mère sont connus dans le bassin étudié (Tissot et Welte, 1984; Yalcin et Welte, 1988). La simulation de la génération des hydrocarbures est basée sur des réactions cinétiques calculées à partir des pyrolyses en laboratoire. Les paramètres cinétiques sont représentés

par une distribution de l'énergie d'activation et un (ou des) facteur préexponentiel (plusieurs modèles cinétiques pour les trois types de la matière organique sont incluse dans PetroMod version 09).

II.8.2.2 La migration de l'huile et du gaz

Le transport des fluides est représenté dans le système pétrolier par la direction et la vitesse de trois phases séparées (huile, gaz et eau). Les perméabilités relatives sont déterminées en fonction de la saturation de ces trois phases. Cependant leur densité et leur viscosité sont les principaux paramètres qui contrôlent ces mouvements dans les roches. Il est important de préciser que l'hétérogénéité des séquences sédimentaires et l'anisotropie de la perméabilité ont une grande influence sur la direction de l'écoulement (latéral et vertical) dans le bassin sédimentaire. Les outils de la modélisation du système pétrolier utilisent en général deux méthodes pour simuler le transport des fluides en phases séparées :

i)- La méthode de Darcy flux (full physics modelling): cette méthode est basée sur la loi multiphasée d'écoulement de Darcy avec des considérations spéciales qui doivent être faites concernant les effets des pressions capillaires et des perméabilités relatives et l'état de l'écoulement aux conditions limites des formations géologiques. La formulation de ces concepts suppose que la vitesse d'écoulement est contrôlée par les perméabilités relatives et la viscosité des fluides. La formulation des multi-composants transportés peut décrire le comportement de dissolution-exsolution de plusieurs composants chimiques avec la variation de la pression et de la température (PVT) pendant la migration secondaire (Mann et al., 1997). Cependant, le problème majeur de cette méthode est le temps nécessaire pour faire les calculs (de l'ordre de quelques jours) qui est impraticable dans les industries pétrolières. Il faut donc simplifier la géométrie du modèle (par exemple diminuer la résolution) ce qui est aussi acceptable avec les moyens actuellement disponibles.

ii)- La méthode de Flowpath (ray tracing): cette méthode prend en compte la flottabilité comme la force d'entraînement principale de la migration des hydrocarbures dans le système pétrolier. Elle considère que le transport du fluides est un problème géométrique qui se produit seulement dans les roches porteuses qui sont traitées comme des conducteurs des flux migrants

(Hantschel et al., 1999). La migration via cette méthode se produit instantanément par rapport à l'échelle des temps géologiques, négligeant les interactions physiques pendant la migration. Le désavantage de cette méthode est l'imperfection du modèle physique de la migration dans le système pétrolier. Cette approche n'est pas valable pour les cas compliqués de la migration des hydrocarbures.

En raison des avantages et inconvénients des deux méthodes précédentes, une troisième, nommée Hybride (Darcy/flowpath), a été proposée. Cette nouvelle méthode tient compte à la fois des interactions physiques entre les fluides pendant la migration et avec la simplification géométrique du modèle sera évitée en utilisant la méthode de flowpath. Dans ce manuscrit la méthode Hybride a été utilisée pour une réelle description des composés migrés à partir du charbon dans le bassin du Donets et pour ne pas déformer les informations géométriques originales du secteur étudié.

II.8.3 Analyse de sensibilité

Le principe de l'analyse de sensibilité est défini par Yükler et Mcelwee (1976) comme *étude de la réaction du système vers des perturbations possibles*.

Dans la modélisation des systèmes dynamiques où beaucoup de propriétés de bassin ne peuvent pas être mesurées directement mais peuvent seulement être déduites des méthodes géophysiques ou même basées sur des connaissances géologiques inexactes de la région étudiée, ces propriétés doivent être corrigées au cours de la modélisation de système pétrolier du bassin étudié (Yukler et Mcelwee, 1976; Welte et Yükler 1981).

De plus, la simulation de bassin implique d'installer un modèle d'un vrai système qui exige certaines simplifications et prétentions menant de ce fait aux erreurs dans le modèle conceptuel et plus tard dans le modèle numérique (Welte et Yükler 1981).

Du modèle physique et physico-chimique des processus géologiques les effets relatifs de la variation des données peuvent être analysés et les sensibilités des résultats, un point crucial s'il est difficile mesurer des données, peuvent être évaluées (Welte et Yukler 1981). L'analyse de sensibilité des données utilisées pour réaliser le modèle aide beaucoup dans le calcul de telles erreurs (Yukler et Mcelwee, 1976).

Références bibliographiques:

Allen, P.A., Allen, J.R., 1990. Basin Analysis: principles and applications. Blackwell scientific publications, 451 pp.

Alsaab, D., Suarez-Ruiz, I., Elie, M., Izart, A., Martinez, L., 2007a. Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system, in M. Mastalerz and J.C. Hower, eds., Special Issue TSOP 2005. International Journal of Coal Geology, v. 71, p.85-102.

Alsaab, D., Izart, A., Elie, M., Sachsenhofer, R.F., A. Privalov, V., 2007b. 2D Modelling of Coalification history, Hydrocarbons (Oil & Gas) Generation, Expulsion and Migration in Donets Basin (Ukraine). Abstract, AAPG Hedberg Research Conference. Basin Modelling Perspectives: Innovative Developments and Novel Applications. May 2007. 3p.

Athy, L.F., 1930. Density, porosity and compaction of sedimentary rocks. AAPG Bulletin, v. 14, p. 1-24.

Barker, C.E., 2000. A paleolatitude approach to assessing surface temperature history for use in burial heating models. International Journal of coal geology, v. 43, p. 121-135.

Béhar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modeling. Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. 46, p. 151-181.

Béhar F., Kressmann S., Rudkiewicz J. L., Vandenbroucke M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic. Geochemistry, v. 19, p. 173- 189.

Béhar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoechiometric coefficients for oil and gas generation. Organic geochemistry, v. 26, p. 321-339.

Béhar, F., Lewan, M.D., Lorant, F., Vandenbroucke, M., 2003. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. Organic Geochemistry, v. 34, p. 575-600

Bertrand, P., 1984. Geochemical and petrographic characterization of humic coals considered as possible oil source rocks. Organic Geochemistry, v. 6, p. 481–488.

Braun R.L., Burnham, A.K., 1992. PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. Organic Geochemistry, v. 19, p. 161-172.

Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire,P.-M., Dessort, D., Pradier, P., Brevart, O., 2004. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. Organic Geochemistry 35, 3-31.

Burnham, A.K., 1989. A simple kinetic model of petroleum formation and Cracking. LLNL Report 21665, March 1989, p. 1-11.

Burnham, A.K., Sweeney, J.J., 1989. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 2649-2657.

Burrus, J., 1997. Contribution à l'étude du fonctionnement des systèmes pétroliers: apport d'une modélisation bidimensionnelle. Thèse, Ecole des Mines de Paris, 382 p.

Burrus J., Kuhfuss A., Doligez B., Ungerer P., 1991. Are numerical models useful in reconstructing the migration of hydrocarbons? a discussion based on the Northern Viking Graben, in: England W.A. et Fleet A.J. (eds), Petroleum migration. Geological society, special publication N°.59, pp. 89-109.

Carr, A.D., 1999. A vitrinite reflectance kinetic model incorporating overpressure retardation. Marine and Petroleum Geology, v. 16, p. 355-377.

Clayton, J.L., Rice, D.D., Michael, G.E., 1991. Oil-generating coals of the San Juan basin, New Mexico and Colorado, U.S.A. Organic Geochemistry, v. 17, p. 735-742.

Cojan, I. Renard, M., 2006. Sédimentologie. Edition Dunod, 444 p.

Combaz, A., 1980. Les kérogènes vus au microscope, in: B. Durand, (Editeur), Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Éditions Technip. Paris, France, p. 55-87.

Copard, Y., Disnar, J.R., Becq-Giraudon, J.F., 2002. Erroneous maturity assessment given by Tmax and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals. International Journal of Coal Geology, v. 49, p. 57– 65.

Crampton, S.L. Allen, P.A., 1995. Recognition of forebulge unconformities associated with early stage Foreland Basin development: example from the North Alpine Foreland Basin. AAPG Bulletin, v. 79, p. 1495-1514.

Decelles, P. G., Giles, K. A., 1996. Foreland basin systems: Basin Research, v. 8, p. 105-123.

Demaison, G.J. Huizinga, B.J., 1991. Genetic classification of petroleum systems. AAPG Bulletin, v. 75, p. 1626-1643.

Dieckmann, V., P. G. Caccialanza, R. Galimberti, 2002. Evaluating the timing of oil expulsion; about the inverse behavior of light hydrocarbons and oil asphaltene kinetics, in R. di Primio, J. Connan, R. Eganhouse, P. Schaeffer, and P. van Bergen, eds., Advances in organic geochemistry 2001; Proceedings of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry: Oxford, Pergamon. Organic Geochemistry, v. 33, p. 1501–1513.

Dieckmann, V., Ondrak, R., Cramer, B., Horsfield, B., 2006. Deep basin gas: New insights from kinetic modelling and isotopic fractionation in deep-formed gas precursors. Marine and Petroleum Geology, v. 23, 183–199.

di Primio, R.; Horsfield, B., 2006. From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction. AAPG Bulletin, v. 90, p. 1031-1058.

Dominé, F., Dessort, D., Brevart, O., 1998. Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils. Organic Geochemistry, v. 28, 597-612.

Durand, B., (Editeur), 1980. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Éditions Technip. Paris, France, 550 p.

Durand, B., Parratte, M., 1982. Oil potential of coals: a geochemical approach. Symposium of Petroleum Geochemistry Exploration in Europe, Glasgow, September 1982.

Durand, B., 1987. Du kérogène au pétrole et au charbon: les voies et les mécanismes des transformations de matières organiques sédimentaires au cours de l'enfouissement. Mémoires Société Géologique de France, N°. 151, p. 77-95.

Erdmann, M., Horsfield, B., 2006. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 70, p. 3943–3956.

Espitalié, J., Marquis, F., Sage, L. Barsony, I., 1987. Géochimie organique du bassin de Paris. Revue. Institut Français du Pétrole., v. 42, p. 271-302.

Espitalié, J., Ungerer, P., Irwin, I. Marquis, F., 1987. Primary cracking of kerogen. Experimenting and modeling C1, C2-C5, C6-C15, C15+ classes of hydrocarbon formed. Organic Geochemistry, v. 13, p. 893-899.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Part I. Revue. Institut Français du Pétrole., v. 40, 563-584.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Part II. Revue. Institut Français du Pétrole., v. 40, 755-785.

Everlien, G., 1996. High-temperature programmed pyrolysis of Paleozoic source rocks from Northern Germany and adjacent areas and its thermodynamic constraints. Organic. Geochemistry. v. 24, 985– 998.

Gérard-Zaugg, 1994. Effect de la maturation thermique sur les processus d'oxydation des charbons. Thèse de l'Université de Nancy I. 242 p.

Gonçalvès, J., Violette, S., Robin, C., Pagel, M., Guillocheau, F., De Marsily, G., Bruel, D., Ledoux, E., 2003. 3-D Modelling of salt and heat transport of the Paris basin: diagenetic implications. Bulletin Société Géologique de France, v. 174, p. 429-439.

Hantschel, T., Kauerauf, A. I., Wygrala, B., 1999. Finite element analysis and ray tracing modeling of petroleum migration. Marine and Petroleum Geology, v. 17, p. 815-820.

Hedberg, H. D., 1936. Gravitational compaction of clays and shales. American. Journal. Science, v. 31, p. 241-287.

Horsfield, B., Disko, U., Leistner, F., 1989. The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications. Geologische Rundschau, N.° 78, p. 361–374.

Horsfield, B., Schenk, H. J., Mills, N., Welte, D. H., 1992. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: Compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis, in C. Eckhardt and J. R. Maxwell, eds., Advances in organic Geochemistry 1991. Organic Geochemistry, v. 19, p. 191– 204.

Huang, D., 1999. Advances in hydrocarbon generation theory II. Oils from coal and their primary migration model. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22-1999, p.131–139.

Huc, A.Y., 2003. Le pétrole des profondeurs océaniques. Pour la Science, N°. 307, p. 44-52.

ICCP, 1998; International Commitee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). Fuel, v. 77, p. 349-358.

Inan, S., Yalçin, M.N., Mann, U., 1998. Expulsion of oil from petroleum source rocks: inferences from pyrolysis of samples of unconventional grain size. Organic Geochemistry, v. 29, p. 45-61.

International Organization for Standardization, 1994. ISO 7404-3. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 3: Method of determining maceral group composition. Switzerland. 6 p.

Isaksen, G.H., Curry, D.J., Yeakel, J.D., Jenssen, A.I., 1998. Controls on the oil and gas potential of humic coals. Organic Geochemistry, v. 29, p. 23–44.

Keen, C.E., Lewis, T., 1982. Measured radiogenic heat production in sediments from continental margin of eastern North America: implications for Petroleum generation. AAPG Bulletin, v. 66, p. 1402-1407.

Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Boudou, J.P., 1998. Predicting generation

and expulsion of paraffinic oil from vitriniterich coals. Organic Geochemistry, v. 29, p. 1–21.

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot D., 1998. Rock Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contaminations studies. Revue Institut Français du Pétrole, v. 53, p. 421-437.

Landais, P., Monthioux, M., Meunier, J.D., 1984. Importance of the oxidation/maturation pair in the evolution of humic coals. Organic Geochemistry, v. 7, 249– 260.

Landais, P., Michels, R., Elie, M., 1994. Are temperature and time the only constraints to the simulation of organic matter maturation. Organic Geochemistry, v. 22, 617–630.

Larter, S., 1989. Chemical models of vitrinite reflectance evolution. International Journal of Earth Sciences, v. 78, p. 349-359.

Lewan, M.D., Winters, J.C., McDonald, J.H., 1979. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. Science, v. 203, p. 897-899.

Lewan, M.D., 1985. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, series A, v. 315, p. 123-134.

Lewan, M.D., Ruble, T.E., 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. Organic Geochemistry, v. 33, p. 1457-1475.

Lewan, M.D., Kotarba, M.J., Curtis, J.B., Wiecław, D., Kosakowski, P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and –IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 70, p. 3351–3368.

Littke, R., Büker, C. Lückge, A. Sachsenhofer, R.F. Welte, D.H., 1994. A new evaluation of paleo-heat flows and eroded thicknesses for the Carboniferous Ruhr basin, western Germany. International Journal of Coal Geology, v. 26, 155-183.

Lopatin, N.V., 1971. Temperature and geologic time as factors in coalification. Akademia Nauk SSR Izvestiya Seriya Geologicheskaya, v. 3, p. 95-106.

Mallon, A.J., Swarbrick, R.E., 2002. A compaction trend for non-reservoir North Sea Chalk. Marine and Petroleum Geology, v. 19, p. 527-539.

Maan, U., Hantschel, T., Schaefer, R. G., Krooss, B., Leythaeuser, D., Little, R., sachsenhofer, R. F., 1997. Petroleum migration mechanisms, pathways, efficiencies and numerical simulations, in D. H. Welte, Petroleum and Basin Evolution. pp. 468-490.

Mango, F.D., Hightower, J.W., James, A.T., 1994, Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas. Nature, v. 368, p. 536–538.

Mastalerz, M., Glikson, M., 2000. In-situ analysis of solid bitumen in coal: examples from the Bowen Basin and the Illinois Basin. International Journal of Coal Geology, v. 42, p. 207-220.

Maxant, J., 1980. Variation of density with rock type, depth, and formation in the Western Canada basin from density logs. Geophysics, v. 45, p. 1061-1076.

McKenzie, D.P. 1978. Some remarks on the development of sedimentary basins. Earth and Planetary Science Letters, v. 40, p. 25-32.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. Energy and Fuels, v. 8, p. 741-754.

Michels, R., Burkle, V., Mansuy, L., Langlois, E., Ruau, O., Landais, P., 2000. Role of polar compounds as source of hydrocarbons and reactive medium during the artificial maturation of Mahakam coal. Energy & Fuel, v. 14, 1059–1071.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J.C., 1985. Comparison between natural and artificial series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. Organic Geochemistry, v. 8, 275-292.

Monthioux, M., 1986. Maturations naturelle et artificielle d'une série de charbons homogènes. Thèse d'Etat. Université d'Orléans. Orléans, France, 331 p.

Pape, H., Clauser, C., Iffland, J., 1999. Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. Geophysics, v. 64, p. 1447-1460.

Pelet, R., 1985. Evolution quantitative des produits formés lors de l'évolution de la matière organique. Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. 40, p. 551-562.

Petersen, H.I., Nytoft, H.P., 2006. Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. Organic Geochemistry, v. 37, p. 558–583.

Poelschau, H.S., Baker, D.R., Hantschel, Th., Horsfield, B., Wygrala, B., 1997. Basin simulation and the design of the conceptual basin model, in Welte et al, eds., Petroleum and basin evolution, Springer-Verlag, pp.5-70.

Powell, T.G., Boreham, C.J., Smyth, M., Russell, N., Cook, A.C., 1991. Petroleum source rock assessment in non-marine sequences: pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales. Organic Geochemistry, v. 17, p. 375–394.

Quigley, T.M., Mackenzie, A.S., Gray, J.R., 1987. Kinetic theory of petroleum generation, in: B. TISSOT, ed., Migration of hydrocarbons in sedimentary basins, Institut Français du Pétrole, pp. 649-665.

Robert, P., 1985. Histoire géothermique et diagenèse organique. Bulletin Centres de Recherches Exploration – Production Elf – Aquitaine. Mémoire 8, 345 p.

Robin, P., 1975. Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge. Dissertation de l'Université Catholique Louvain. Pp.162.

Schenk, H.J., and Horsfield, B., 1998. Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. Organic Geochemistry, v. 29, p. 137 154.

Sclater, J.G., Christie, P.A.F., 1980. Continental stretching: an explanation of the post Mid Cretaceous subsidence of the central North Sea basin. Journal geophys. Research, v. 85, p. 3711-3739.

Spiegel, C., R.F. Sachsenhofer, V.A. Privalov, M.V. Zhykalyak, E.A. Panova, 2004, Thermotectonic evolution of the Ukrainian Donets Basin: evidence from apatite fission track data. Tectonophysics, v. 383, p. 193-215.

Suggate, R.P., 2002. Application of Rank (Sr), a maturity index based on chemical analyses of coals Application of Rank (Sr), a maturity index based on chemical analyses of coals. Marine and Petroleum Geology, v. 19, 929–950.

Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. AAPG Bulletin, v. 74, p. 1559-1570.

Sylvester, A.G. 1988. Strike-slip faults. Geological Society of America Bulletin, v. 100, 1666-1703.

Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. International Journal of Coal Geology, v. 2, p. 197-230.

Tissot B., 1969. Première données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments: Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. Revue de l'Institut Français du Pétrole B., v. 24, p. 470-501.

Tissot, B., Espitalié, J., 1975. L'évolution de la matière organique des sédiments: application d'une simulation mathématique. Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. 24, p. 470–501.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer Verlag, Berlin, 699p.

Tissot, B.P., Pelet R., Ungerer, Ph., 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oils and gas generation. v. 71, p. 1445-1466.

Tissot, B., 1988. Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins: Geological and Geochemical Aspects. Oil & Gas Science and Technology - Revue l'Institut Français du Pétrole, v. 43, p. 143-153.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1992. Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. 2nd edition. Springer-Verlag. New York, 720 p.

Ungerer P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry, v. 16, p. 1-25.

Van Hinte, J.E., 1978, Geohistory analysis - application of micropaleontology in exploration geology. AAPG Bulletin, v. 62, p. 201-222.

Van Krevelen, D.W., 1961. Coal, Typology Chemistry Physics Constitution, 1st Ed., Elsevier, Amsterdam, The Nederlands, 514p.

Waples D.W., 1980. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration. AAPG Bulletin, v. 64, p. 916-926.

Waples, D.W., 1998. Basin modelling: how well have we done?, in: S.J., Düppenbacker, and J.E. Iliffe, eds., Basin Modelling: Practice and progress, Geological Society Special Publication 141. Geological Society of London.

Waples, D.W., 2001. A new model for heat flow in extensional basins: radiogenic heat, asthenospheric heat, and the McKenzie model. Natural resources research, v. 10, p. 227-238.

Welte, D.H., Yükler, M.A., 1981. Petroleum origin and accumulation in basin evolution - A quantitative model. AAPG Bulletin, v. 65, p. 1387-1396.

Welte, D.H., Yalcin, M.N., 1988. Basin modelling - A new comprehensive method in petroleum geology. Organic Geochemistry, v. 13, p. 141-151.

Wygrala, B.P., 1988. Integrated computer-aided basin modelling applied to analysis of hydrocarbon generation history I a northern Italian oil field. Organic Geochemistry, v. 13, p. 187-197.

Wygrala, B.P., 1989. Integrierte Studie eines Erdölfeldes im südlichen Po-Becken, Norditalien (Integrated study of an oil field in the southern Po basin, northern Italy). Dissertation, Univ. Köln, Berichte Kernforschungsanlage Jülich, N°. 2313, p. 217.

Yalcin, M. N., and D. H. Welte, 1988, Thermal history evolution of sedimentary basins and significance for hydrocarbon generation. Bulletin of the Turkish Association of Petroleum Geologists, v. 1, p. 12–26.

Yalcin, M. N., R. Littke, and R.F. Sachsenhofer, 1997, Thermal history of sedimentary basins, in D. H. Welte, B. Horsfield, and D. R. Baker, eds., Petroleum and basin evolution, Berlin: Springer, p. 71–167.

Yukler, M.A. and Mcelwee, C., 1976. Sensitivity analysis of groundwater flow systems. Transactions of the Geophysical Society of South Africa, v. 57, p. 248.

Chapitre III

Présentation du Bassin du Donets en Ukraine

Ce chapitre est focalisé sur l'origine du bassin de Donets, son évolution au cours de temps, son contexte tectonique et finalement l'origine et le type de la matière organique. Une deuxième partie présentera la construction des coupes géologiques (6 coupes) dans le bassin de Donets à partir d'une carte géologique et des données des puits. Ces coupes seront utilisées ensuite pour réaliser la modélisation 2D du bassin.

III.1. Introduction générale

Le bassin du Donets se situe principalement en Ukraine, la partie Est du bassin se prolonge en Russie. Ce bassin couvre une superficie de 60000 km^2. (Figure. III.1.). Il fait partie du bassin du Dniepr-Donets (DDB) qui a une orientation NW-SE. Le DDB est localisé entre deux boucliers, le massif cristallin Voronezh au Nord et le massif cristallin Ukrainien au Sud (Figure. III.1.). Il est subdivisé en différents segments appelés Pripyat, Dniepr-Donets, et Donbas (Donets Basin). Le bassin du Dniepr-Donets présente des épaisseurs d'environ 14 Km de sédiments principalement terrigènes dans le segment du Dniepr-Donets et d'environ 21 Km dans le Donbas. La couverture d'âge Mésozoïque et Cénozoïque a une épaisseur de 2 km excepté dans le Donbas où elle a été érodée.

Le bassin du Donets est un bassin de type rift contenant des roches d'âge Dévonien (pré et syn-rift phases) et une séquence complète de roches d'âge Carbonifère (post-rift phase) (Privalov, 2000). Les formations du Carbonifère ont des épaisseurs qui peuvent atteindre plusieurs milliers de mètres. Une majeure partie du bassin de Donets a été inversée et est appelée Donbas Foldbelt.

Le bassin de Donets est considéré comme un des plus grands bassins de charbon dans le monde, il contient de plus de 52 Gtons de charbon (Privalov et al., 2004). Les formations de charbon appartiennent au Carbonifère avec une épaisseur totale de 60 m qui augmente de l'extrémité vers le centre du bassin (Privalov et al., 2004; Sachsenhofer et al., 2003).

Le Donbas représente un bon exemple de l'évolution naturelle d'une série de charbon, allant d'un charbon bitumineux et sub-bitumineux,

avec des valeurs de réflectance de la vitrinite (%R_r) de l'ordre de 0,4-0,8 % dans la partie ouest et nord-ouest, à un charbon de type anthracite et meta-anthracite, avec des valeurs de %R_r très importantes jusqu'à > 6,5 % dans la partie centrale et sud-est (Figure.III.2). Suite à l'importance économique du bassin de Donets, plusieurs études ont été faites pour expliquer l'origine et la formation du charbon. Plusieurs théories ont été proposées pour déterminer la cause des fortes maturités observées. Triplett et al., (2000) estiment que le bassin contient 231 Mtons de réserves de charbon. Le métamorphisme du charbon dans le bassin de Donets a mené à la formation d'une ressource très importante de méthane (plus que 117 trillion m^3) selon les données publiées concernant les évaluations faites par Ukrainian and Western CBM professionals (d'après Triplett et al., 2000). La teneur moyenne en méthane dans le charbon est de 14,7 m^3/ton (Marshall et al., 1996).

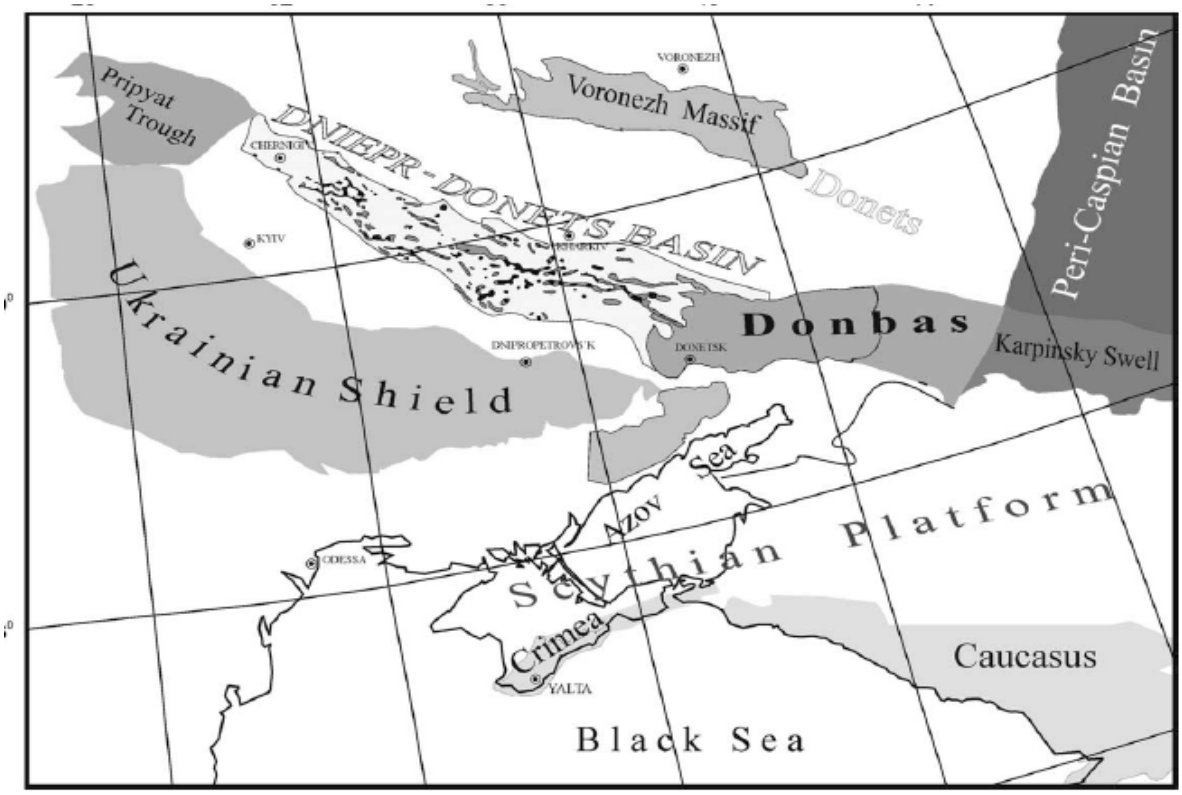


Figure. III.1. Localisation du bassin du Donets ou Donbas (d'après Saintot et al., 2003a).

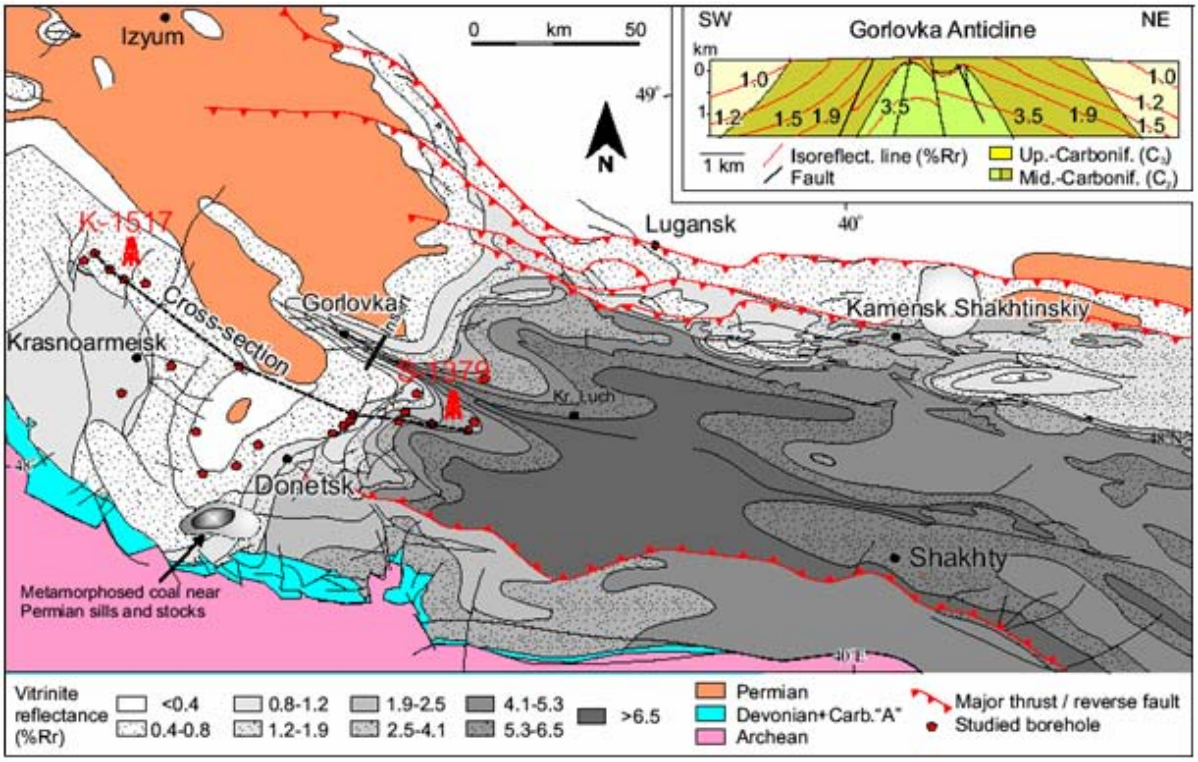


Figure.III.2. Carte de la réflectance de la vitrinite du bassin du Donets (modifiée de Sachsenhofer et al., 2002).

III.2. L'origine et l'évolution du bassin du Donets

Le Donbas est un bassin de rift formé au Dévonien pendant la grande phase de rift de la partie Sud du Craton de l'Europe de l'Est (Stovba and Stephenson, 1999). Le socle est constitué par des roches cristallines de l'Eastern European Craton. Il a été recouvert par une couche de sédiments d'une épaisseur supérieure à 20 kilomètres, issue des phases d'érosion allant du Dévonien moyen jusqu'au Carbonifère (Chekunov et al., 1993).

III.2.1. Dévonien (syn-rift phase)

La phase principale de rift se produit pendant le Dévonien Supérieur. L'épaisseur totale des roches du Dévonien (pré et syn-rift), comprenant également des roches volcaniques, le long de la marge Sud du bassin de Donets est de 750 m (Fig.III.3). L'épaisseur de la formation dévonienne dans le centre du bassin est inconnue, mais peut atteindre 5 kilomètres (Sachsenhofer et al., 2002).

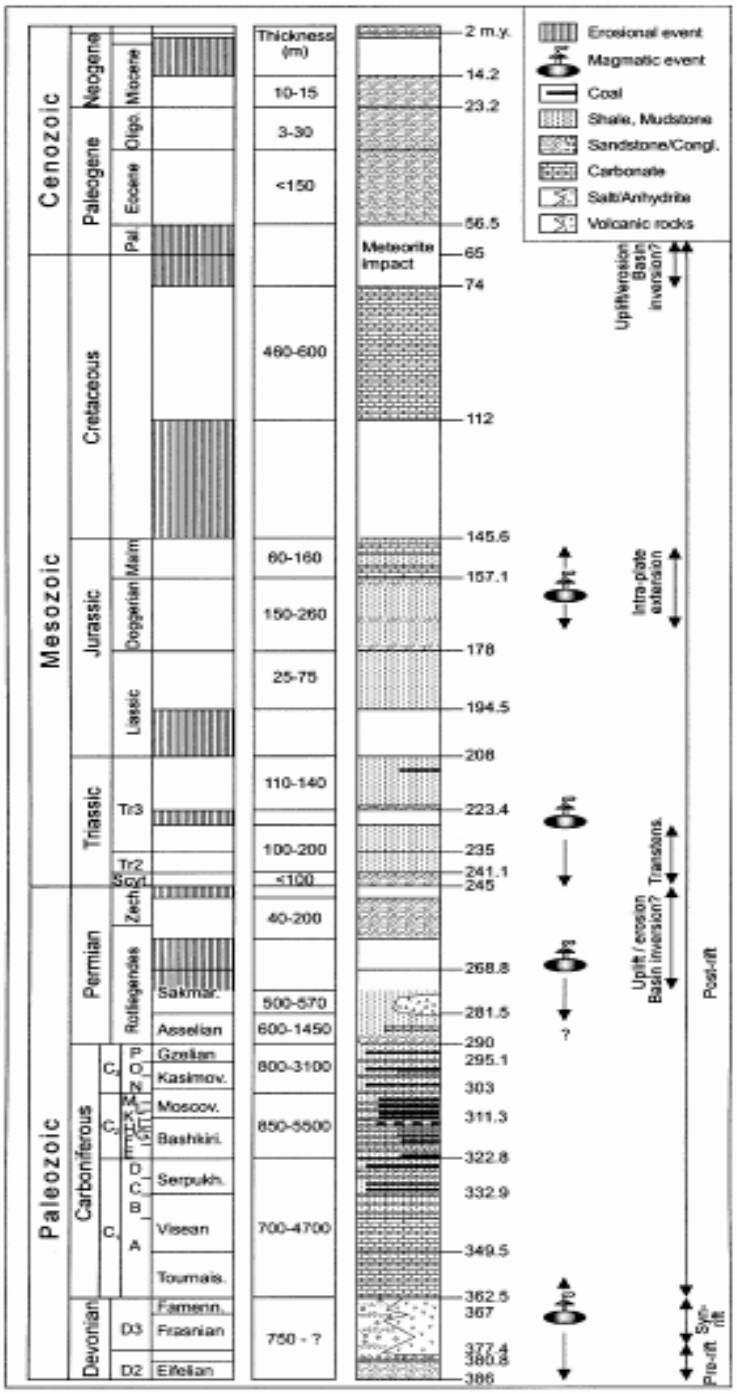


Figure.III.3. Stratigraphie et évolution du bassin du Donets (Sachsenhofer et al., 2002).

III.2.2. Paléozoïque supérieur (post-rift phase)

La majeure phase de la subsidence post-rift s'est produite pendant le Permo-Carbonifère. La séquence du Carbonifère est subdivisée en trois

parties: Carbonifère Inférieur (C1), Carbonifère Moyen (C2), et Carbonifère Supérieur (C3). Celle-ci sont encore subdivisés en unités lithostratigraphiques appelées suites (Makarov, 1982, 1985). C1 se compose, de la base au sommet, des suites A–D, C2 comporte les suites E–M et C3 contient les suites N-P. Leur corrélation avec l'échelle de temps standard est présentée dans la Fig.III.3 (Izart et al., 1996). Les suites C, K, L et M sont particulièrement riches en charbon (Levenshtein et al., 1991). Des traces de magmatisme, datées de la phase post-rift, elles se situent dans le bassin du Donets (Fig.III.3). Elles incluent le Carbonifère (stocks et dykes ultrabasiques) et le Permien (290 –260 Ma) trachyliparites (Lazarenko et al., 1975; Stovba et Stephenson, 1999).

III.2.3. Le soulèvement du bassin au Permien (Uplift phase)

Dans le Donbas chaîne plissée du Donbas (Foldbelt), les roches permiennes et une grande partie des roches carbonifères ont été érodées pendant le soulèvement permien. Les mécanismes responsables de ce soulèvement (vraisemblablement lié à l'orogénèse hercynienne de Caucase/Oural ou à l'activité de diapir asthénosphérique) sont encore mal compris (Fig.III.3) (Stephenson et al., 2001). En utilisant des données de l'houillification (coalification), Nagorny et le Nagorny (1976) estiment que l'érosion permienne est supérieure à 11 kilomètres dans la partie centrale du bassin et peut atteindre plus de 15 kilomètres sur la marge sud du bassin. Stovba et Stephenson (1999), en se basant sur des extrapolations sismiques de la stratigraphie absente, suggèrent une érosion d'environ 10 kilomètres. Plusieurs auteurs supposent que l'inversion du bassin s'est produite pendant le soulèvement du Permien (Privalov, 1998).

III.2.4. Mésozoïque et Cénozoïque (post-rift phase)

Des roches relativement minces, séparées du Permien ou du Carbonifère par une surface de discordance à angle faible, ont été déposées pendant

le Mésozoïque et le Cénozoïque, puis érodées dans le Donbas (Fig.III.3; Sachsenhofer et al., 2002), alors qu'elles sont toujours présentes dans le bassin du Dniepr. Les événements magmatiques se sont produits pendant les stades transtensionals: on trouve des trachy-andesites dans les formations triasiques (~ 230 –200 Ma) et des lamprophyres dans les formations jurassiques (~ 160 Ma) (Lazarenko et al., 1975; Boorder et al., 1996; Privalov, 2000; Fig.III.3). Aleksandrov et al. (1996), utilisent des données sismiques profondes et des observations de terrain dans le bassin, ils ont constaté l'existence de grandes intrusions magmatiques cachées et leur halos hydrothermaux dans la partie ouest du Donets.

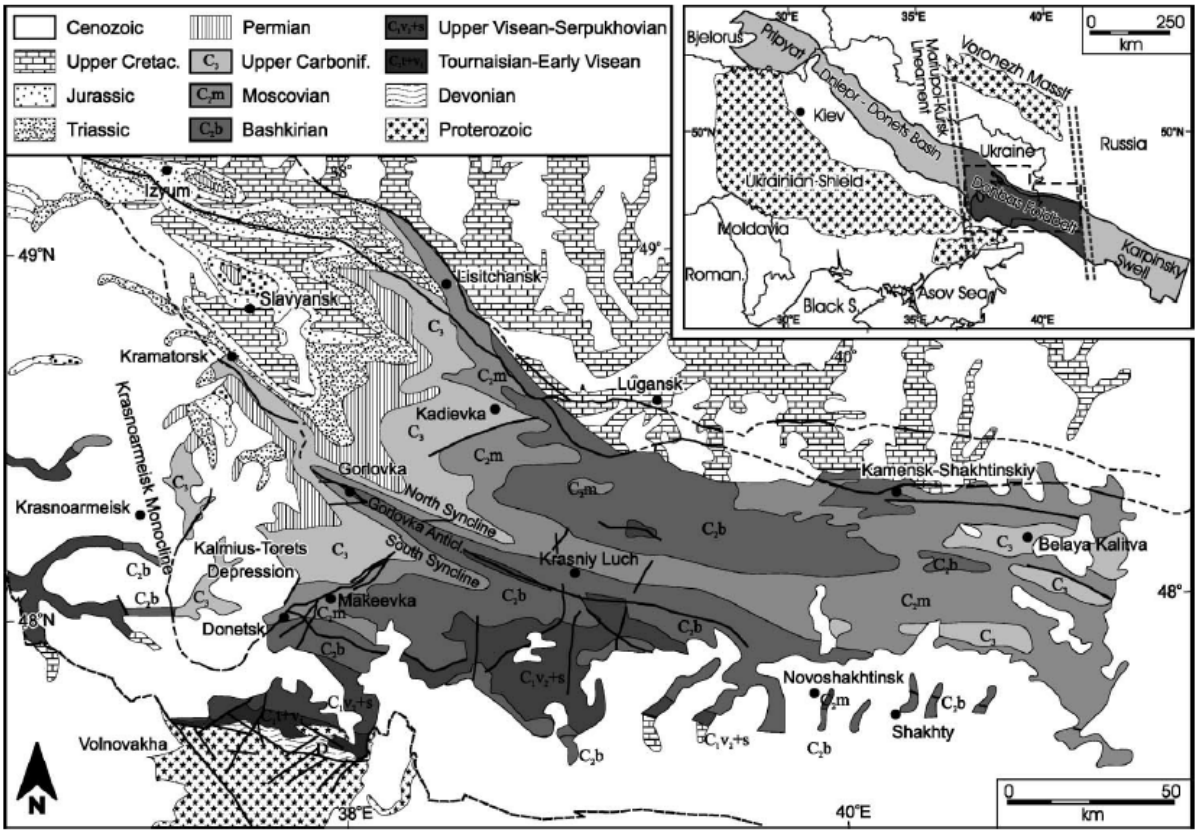


Figure.III.4. Carte géologique du bassin de Donets montrant les formations à la surface (d'après Sachsenhofer et al., 2003).

Deux grandes théories sont proposées pour l'âge de l'inversion du bassin. La première, basée sur des observations de terrain, propose un soulèvement majeur pendant le Permien Supérieur (Fig.III.3;

Sachsenhofer et al., 2002; Privalov et al., 2004). La seconde propose une compression principale et inversion du bassin pendant le passage Crétacé Supérieur-Tertiaire (Stovba et Stephenson, 1999).

III.3. Stratigraphie et Erosion du Donets

Le bassin du Donets est le résultat d'un rifting intracratonique au Dévonien. Il contient des séquences pré-rift et syn-rift recouvertes par des séquences épaisses post-rift d'âge Carbonifère, Permien, Mésozoïque et Cénozoïque. Dans le rift, les sédiments dévoniens surmontent un socle cristallin d'âge Précambrien alors que, sur les bordures du rift, les couches du Dévonien sont absentes avec des couches du Carbonifère qui transgressent sur le socle. L'épaisseur maximum de sédiments accumulés du Paléozoïque au Cénozoïque est de 2 à 5 km au NW et de 15 à 20 km au SE. La chronologie de la sédimentation est la suivante (Izart et al., 1996; 1998):

- sédimentation pré-rift du Dévonien (Eifelien): débute au Dévonien moyen et est constituée de grès peu épais,

- sédimentation syn-rift du Dévonien (Frasnien et Famennien) qui contient des intercalations clastiques, carbonate et du sel. L'épaisseur des sédiments atteint environ 4 km au centre du rift,

- sédimentation post-rift du Carbonifère qui contient des alternances de grès, charbon, calcaire, argilite et siltite. L'épaisseur des sédiments atteint au maximum 13km. Des érosions existent à la base du Moscovien, du Kasimovien et du Gzhelien, mais sont difficilement mesurables,

- sédimentation post-rift du Permien, Mésozoïque et Cénozoïque à épaisseur faible (2 km pour le Permien et inférieure à 1 km pour le Mésozoïque et le Cénozoïque). Ces formations sont érodées dans la totalité du bassin, sauf dans la partie ouest et nord-ouest, où on trouve des épaisseurs très faibles de Permien et Mésozoïque (Figure.III.4).

Selon les études de Izart et al. (2003, 2006), Sachsenhofer et al. (2003), le Donbas présente, au centre du bassin, pendant le Dévonien : 700m environ de grès, calcaire et argilite d'âge Eifelien, Givétien et

Frasnien inférieur et 2800 m environ d'évaporites, argilite et grès d'âge Frasnien supérieur et Famennien. Pendant le Carbonifère, la sédimentation est calcaire (environ 700m) pendant le Tournaisien et le Viséen inférieur. Puis, elle devient paralique avec dépôt de grès fluviatile, charbon, calcaire et argilite marine et siltite deltaïque pendant le Viséen supérieur et Serpukhovien (7500m environ), le Bashkirien (2100m environ), le Moscovien (1800m environ) et le Kasimovien et Gzhelien (2800m environ). Le Permien inférieur (Asselien et Sakmarien, 2500m environ) présente des évaporites, argilites et calcaires. Le Permien supérieur, le Mésozoïque et le Cénozoïque (300m à 400m environ) présente des grès, des argilites et de la craie.

Seule la stratigraphie séquentielle du Carbonifère supérieur et du Permien inférieur a été étudiée dans une zone de transition entre le domaine continental et marin du bassin du Donets (Figure III.5, Izart et al., 1996; Izart et al, 1998). Ces études ont montré que les dépôts du Moscovien forment une séquence de deuxième ordre qui peut être subdivisée en quatre séquences du troisième ordre correspondant aux étages Véreien, Kashirien, Podolskien et Myachkovien, qui elles-mêmes peuvent être subdivisées en séquences de quatrième ordre (400 Ka environ), et enfin en séquences à haute fréquence du quatrième (100 Ka environ) ou du cinquième ordre (40 Ka environ) (Figure III.5). Par exemple une séquence élémentaire à haute fréquence est constituée de grès fluviatile déposé en bas niveau marin, de charbon et du calcaire déposés pendant la période de transgression marine (rétrogradation), d'argilite marine déposée pendant la période d'inondation maximale et d'alternance d'argilites et de siltites deltaïques pendant la phase de régression marine (progradation).

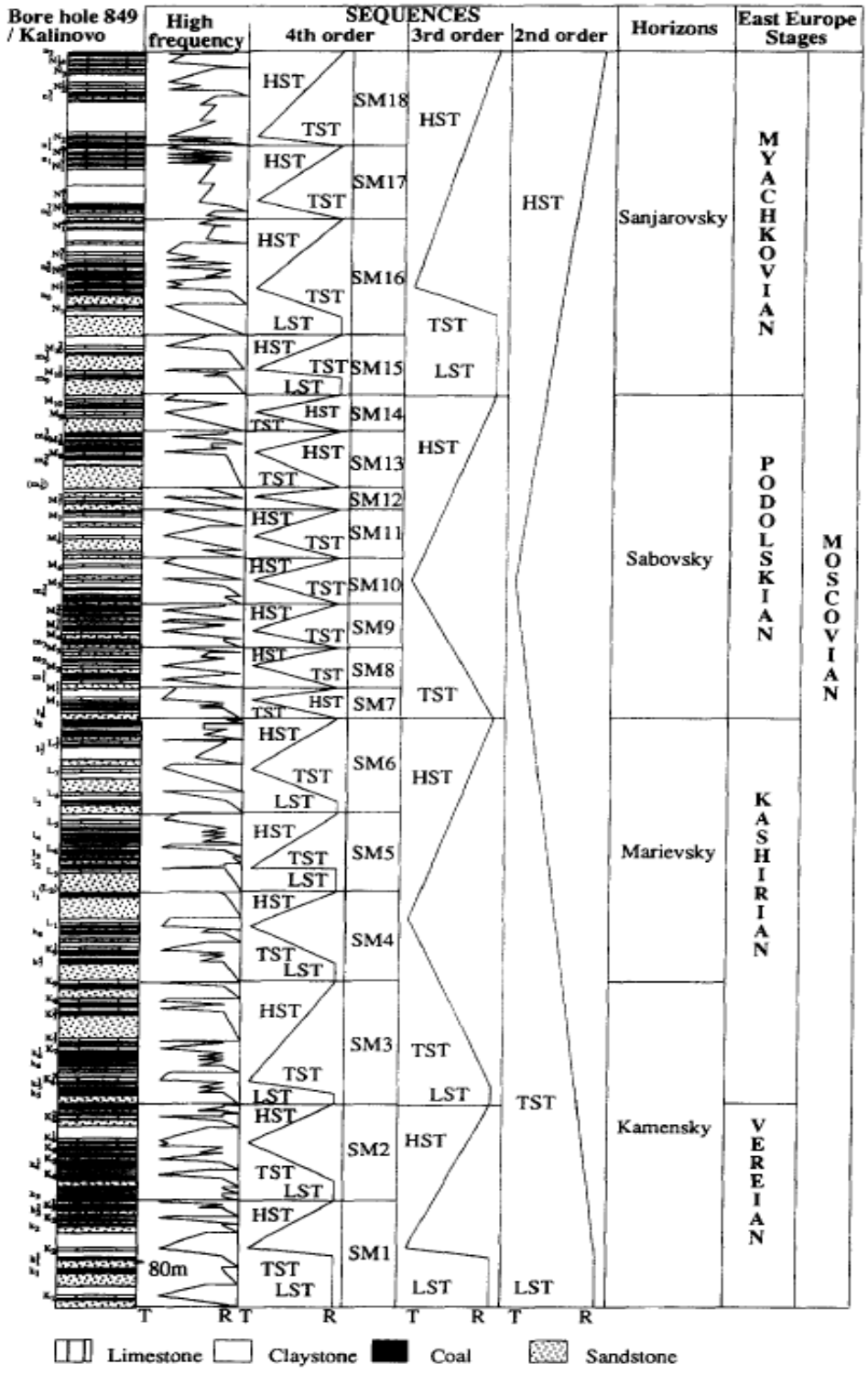


Figure III.5. Séquences du Moscovien dans le bassin de Donets, **LST**= cortège de bas niveau marin, **TST**= cortège transgressif, **HST**= cortège de haut niveau marin, **T**= transgression, **R**= régression, SM1-SM18= numéro de séquence de quatrième ordre (d'après Izart et al., 1998).

Les travaux de Sachsenhofer et al (2002), qui utilisent la modélisation 1D et 2D pour estimer l'érosion permienne, montrent qu'elle est de l'ordre de 2–3 kilomètres dans les zones du monoclinal de Krasnoarmeisk et de la dépression de Kalmius-Torez (Figure. III.6), et de 4–6 km à l'est de zone faillée de Donetsk- Kadievka (Figure. III.6). Nagorny et Nagorny (1976) ont supposé une érosion supérieure à 15 kilomètres dans la partie sud du bassin, de 11 kilomètres dans la partie centrale, et d'environ 2 kilomètres dans la partie Nord.

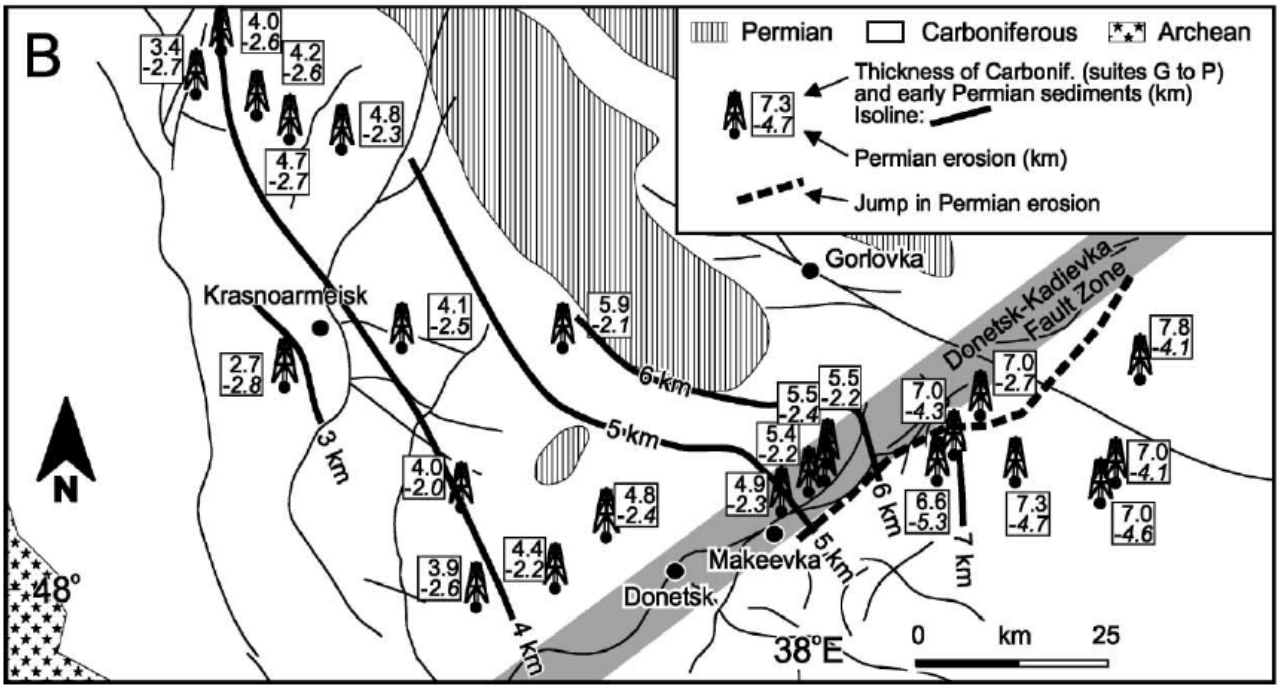


Figure.III.6. Surface d'érosion permienne dans le bassin de Donets (d'après Sachsenhofer et al., 2002).

III.4. Subsidence et tectonique du bassin

Les grandes épaisseurs des formations dans le bassin du Donets suggèrent que la subsidence totale est d'environ 23 km et que la subsidence tectonique maximale est d'environ 6 Km dans le Donbas alors qu'elle est de 3-4 km dans le bassin du Dniepr (Van Wees et al., 1996). D'après Stovba et al. (1996), le bassin du Dniepr présente des stades pré-rift et syn-rift pendant le Dévonien, un stade post-rift du Carbonifère au

début du Cénozoïque avec des périodes de réactivation tectonique, puis une phase d'inversion pendant le Cénozoïque.

D'après Izart et al. (1996; 2003), du fait de la subsidence tectonique importante pendant le Carbonifère, deux phases de rifting peuvent être distinguées (Figure.IV.7):

- **La phase 1** de rifting du Dévonien au Carbonifère Inférieur qui présente un taux moyen de subsidence tectonique de 40m/Ma qui correspond à la phase de rifting initiale et de début de phase post-rift de Stovba et al. (1996).
- **La phase 2** de rifting du Viséen Supérieur à l'Assélien qui présente un taux de subsidence tectonique de 90m/Ma qui correspond à la phase post-rift de Stovba et al. (1996). Pendant cette phase, Privalov et al. (1998) placent successivement soit des périodes de compression, soit d'extension produisant la formation de pull-apart dans le Donbas.

Un soulèvement a lieu pendant le Sakmarien et le Permien Supérieur (Privalov et al., 1998), puis une compression pendant le Trias Supérieur (phase Cimmérienne) et à la limite entre le Crétacé et le Tertiaire (phase Alpine) selon Privalov et al. (1998) et Stovba et Stephenson (1999). Le soulèvement à l'est de la faille de Donetsk dans la région de Torez peut atteindre 11 km selon Privalov et al. (1998).

Pendant le Carbonifère les séquences sont contrôlées soit par la subsidence tectonique régionale dans le graben de Donets et le soulèvement des horsts qui l'entourent, soit par l'eustatisme avec une origine glaciaire et/ou liée à la tectonique des plaques (Izart et al., 1996).

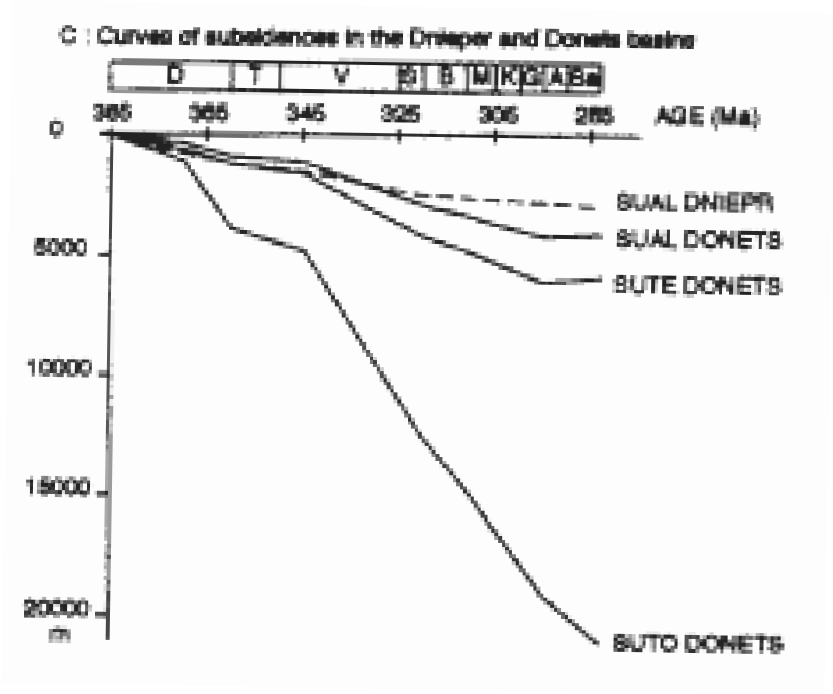


Figure.IV.7. Courbes de subsidence totale du bassin du Donets (SUTO DONETS) et courbes de subsidences tectoniques du bassin du Donets (SUAL DONETS et SUTE DONETS) et du bassin du Dniepr (SUAL DNIEPR). (d'après Izart et al, 1996).

L'âge du soulèvement et du plissement du bassin est un grand sujet de discussion et de polémique:

- Selon l'idée traditionnelle, Privalov et al., (1998) supposent un âge principalement Permien. Cette hypothèse est également corroborée par de nouveaux résultats sur des puits profonds (Privalov et al., 2002). Pendant le Trias Supérieur, le Jurassique Inférieur et le Crétacé Supérieur, le bassin a subi des activités de compression locales surtout dans les parties nord, nord-est (Popov, 1963; Nagorny, 1971; Privalov et al., 1998), la partie sud-est du Donbas Foldbelt (Belokon, 1975), et la partie sud-ouest de la Dépression de Kalmius – Torets (Popov, 1963)
- En revanche, Stovba et Stephenson (1999) et Saintot et al (2003a & b), sur la base de données sismiques profondes et microtectoniques, favorisent une phase transtensionelle pendant

le Permien et un soulèvement au Crétacé Supérieur. Ils associent ce soulèvement à une phase de compression à la fin du Crétacé. Selon Saintot et al (2003b), la formation de l'Anticlinal principal au centre du bassin est due aux mouvements actifs de sel pendant le Permien.

III.5. Flux de chaleur dans le bassin

L'amplitude et la distribution de paléo flux de chaleur dans le bassin, sont semblables à leur valeurs actuelles (Gordienko et al., 1999). Sachsenhofer et al (2002); Spiegel et al. (2004), utilisant la modélisation 1D et 2D et les traces de fission, montrent la distribution des flux de chaleur dans le bassin (Figure.III.8):

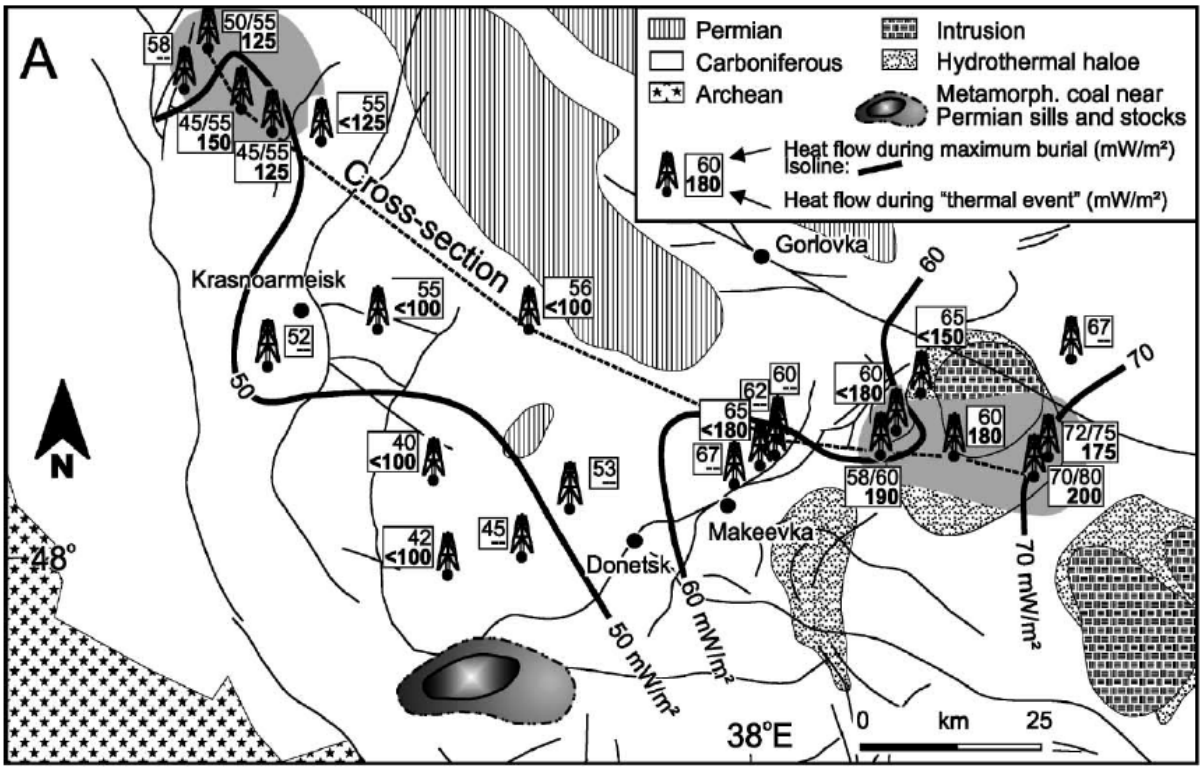


Figure.III.8. Distribution des flux de chaleur dans le bassin de Donets (flux de chaleur calculé pendant l'enfouissement maximal du bassin et flux de chaleur calculé pendant l'intrusion magmatique dans le bassin) (d'après Sachsenhofer et al., 2002)

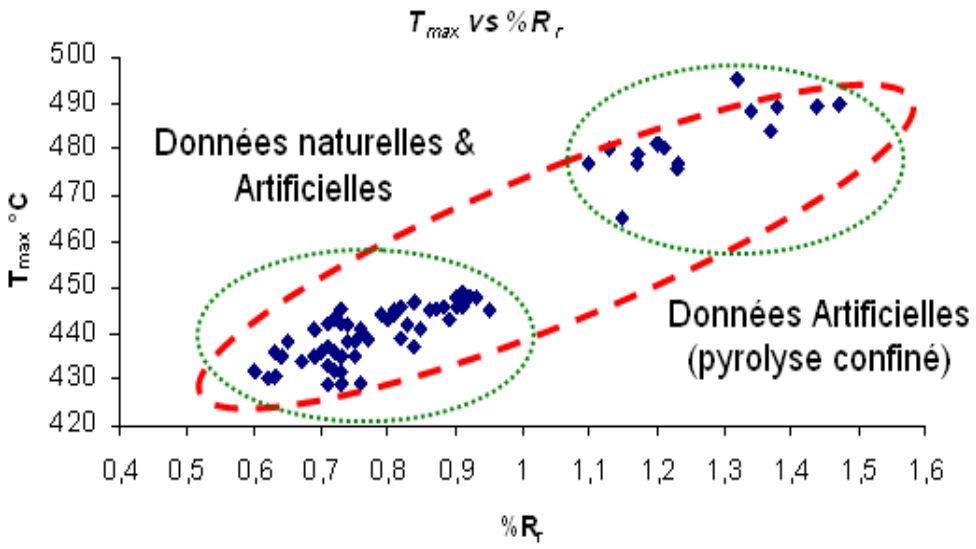
Figure.III.8. montre que le flux de chaleur général, calculé pendant l'enfouissent maximal du bassin, est compris dans la gamme de 40 –75 mW/m^2. Il augmente vers la partie sud du bassin, à l'est de Donetsk ce flux de chaleur est de 60 –75 mW/m^2. Le flux de chaleur est moins important dans la partie ouest et nord-ouest (40 –55 mW/m^2).

Des événements thermiques additionnels sont suggérés dans la région du Synclinal Sud et dans la région au nord de Krasnoarmeisk. L'événement thermique dans la région du Synclinal Sud peut être interprété par une intense activité magmatique (intrusion magmatique) au Permien (Aleksandrov et al., 1996). Sachsenhofer et al. (2002) datent l'événement thermique au nord de Krasnoarmeisk au Permien Supérieur (?) avec une phase d'extension (Privalov et al., 1998; Privalov, 2000). Les valeurs du flux de chaleur augmentent pendant les événements thermiques (Sachsenhofer et al., 2002). Ils sont dans la gamme 170- 200 mW/m^2 dans la région du Synclinal Sud et de l'ordre de 125- 150 mW/m^2 dans la région au nord de Krasnoarmeisk (Figure.III.8).

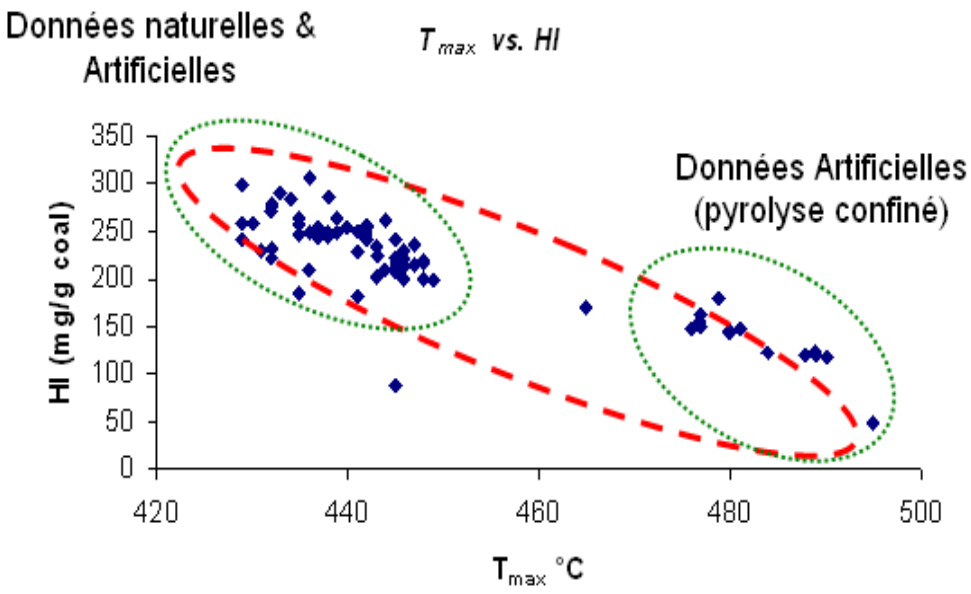
III.6. Charbons dans le bassin

Les formations du Carbonifère dans le bassin de Donets contiennent environ 130 couches de charbon d'une épaisseur totale d'environ 60 m, chacune faisant plus de 0.45 m (Ritenberg, 1972). Les charbons les plus importants au niveau commercial sont les charbons du Serpukhovien (Mississippien) et du Moscovien (Pennsylvanien moyen) (Sachsenhofer et al., 2003). Ces charbons sont très différents dans leur degré de maturité, on trouve des charbons de type bitumineux et sub-bitumineux avec des valeurs de réflectance de la vitrinite (%R_r) de l'ordre de 0.4-0.8 % dans la partie ouest et nord-ouest et aussi des charbons de type anthracite et meta-anthracite avec des valeurs de %R_r très importants jusqu'à > 6.5 % dans la partie centrale et sud-est du bassin (Figure.III.2; Sachsenhofer et al., 2002; 2003). Plusieurs études ont été réalisées sur les charbons de Donets pour déterminer la capacité de ces charbons à générer des hydrocarbures (pétrole et gaz). Les Figures III. 9 & III.10 montrent une très bonne corrélation entre les données naturelles

publiées par Izart et al. (2006) et Sachsenhofer et al. (2003) et les données artificielles publiées par Alsaab et al. (2007). Les valeurs de T_{max}, IH et $\%R_r$ sont mesurées à partir des analyses Rock-Eval, soit directement sur l'échantillon du charbon, soit après pyrolyse en milieu confiné du charbon (Alsaab et al., 2007). Les valeurs d'IH & T_{max} des charbons de Donets seront utilisées avec d'autres paramètres pour réaliser la modélisation 2D dans ce bassin (voir chapitre V).



Figures III.9. Diagramme montrant les valeurs de T_{max} des charbons du Donets *vs*. $\%R_r$ pour des séries naturelles et artificielles.



Figures III.10. Diagramme montrant les valeurs d'IH des charbons du Donets *vs*. T_{max} pour des séries naturelles et artificielles.

III.7. Construction des coupes géologiques

Pour présenter la tectonique du Donbas, nous avons construit une coupe axiale (en direction NW-SE) et cinq coupes transversales (en direction NE-SW) dessinées sur la carte géologique du Donets (Makarov, 1990; Figure.III.11). Ces coupes seront utilisées après avoir intégré les données nécessaires pour réaliser la simulation 2D de la paléothermicité et de la génération et migration des hydrocarbures dans le bassin du Donets (Voir chapitre V).

- La coupe axiale (**S1**, voir Figure.III.11) a déjà été utilisée par Sachsenhofer et al. (2002) pour une simulation 2D. Dans ce travail, ils traitent seulement de la thermicité sans prendre en compte la genèse et la migration des hydrocarbures et les différentes théories concernant la formation du bassin.
- La coupe transversale à l'est de Donetsk (**S4**, voir Figure.III.11) est parallèle au seul profil sismique qui existe dans le bassin du Donetsk (Figure.III.12; Grad et al, 2003; Maystrenko et al, 2003). Les coupes transversales (**S2, S3, S4, S5 et S6** voir Figure.III.11)

partent du contact entre le massif Priazov et la bordure méridionale du bassin du Donbas, puis traversent le synclinal de la dépression de Kalmius-Torez, l'anticlinal de Gorlovka et le synclinal de la dépression de Bakhmut et enfin se terminent à la bordure Nord du Donbas. Des failles normales, inverses et de décrochement (faille centrale de Gorlovka) recoupent ces coupes. La comparaison entre notre coupe transversale et le profil sismique (Figure.III.12) nous a permis de dessiner le Dévonien au centre du bassin, de dessiner les failles en profondeur et de déterminer la direction des failles dans la zone autour de Gorlovka pour les coupes géologiques parallèles.

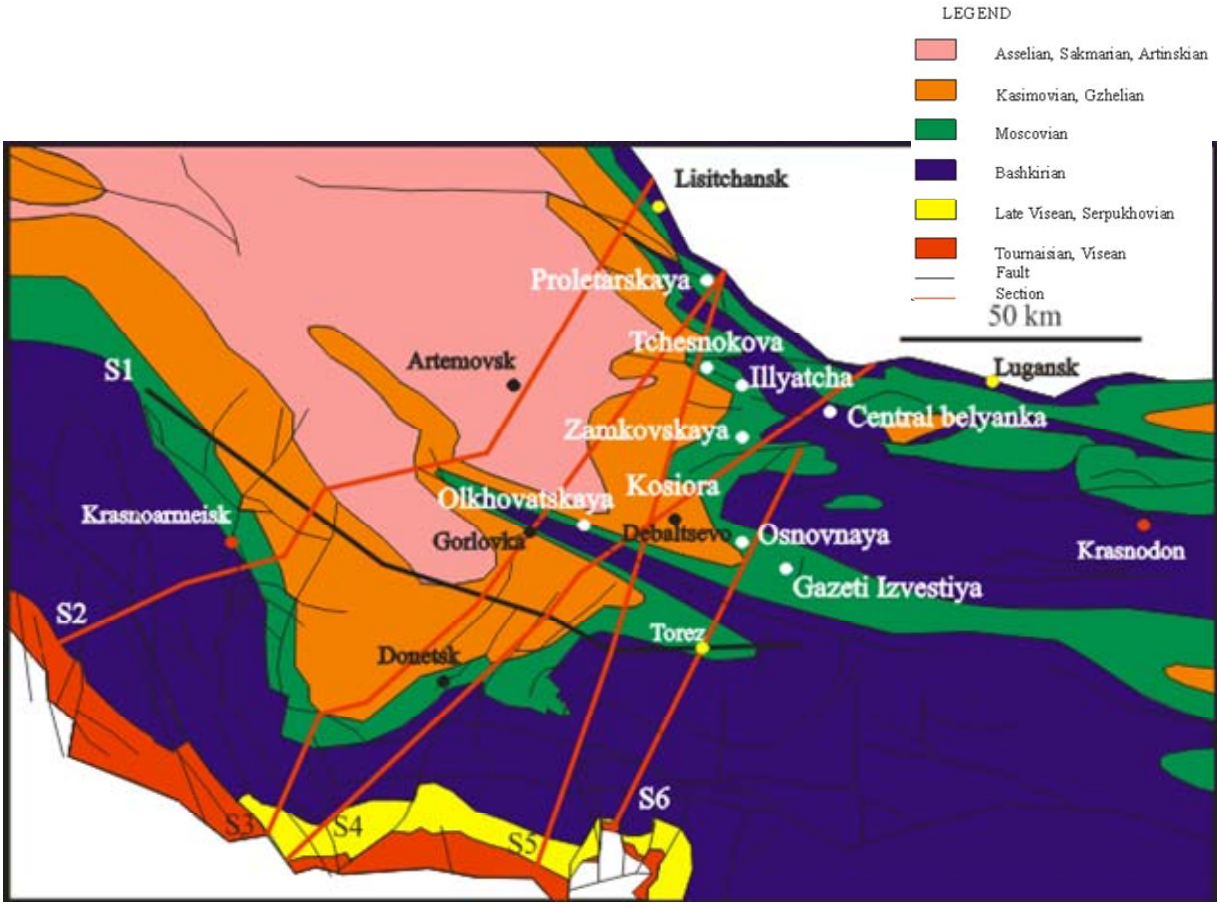


Figure.III.11. Carte géologique du bassin du Donets avec la position des coupes géologique réalisées au cours de cette étude.

Selon les coupes géologiques dessinées ici (Voir chapitre V) la partie centrale du bassin de Donets est beaucoup plus épaisse que les bordures du bassin, les épaisseurs actuelles dans la partie centrales peuvent atteindre jusqu'à 15 Km de profondeur, par contre les épaisseurs des formations sont beaucoup plus faibles sur les bordures du bassin (elles peuvent arriver jusqu'à moins d'un kilomètre). La coupe montre aussi que la région a été le siège de grands événements tectoniques illustrés par le réseau de failles normales et inverses surtout dans la partie centrale autour de l'anticlinal de Gorlovka.

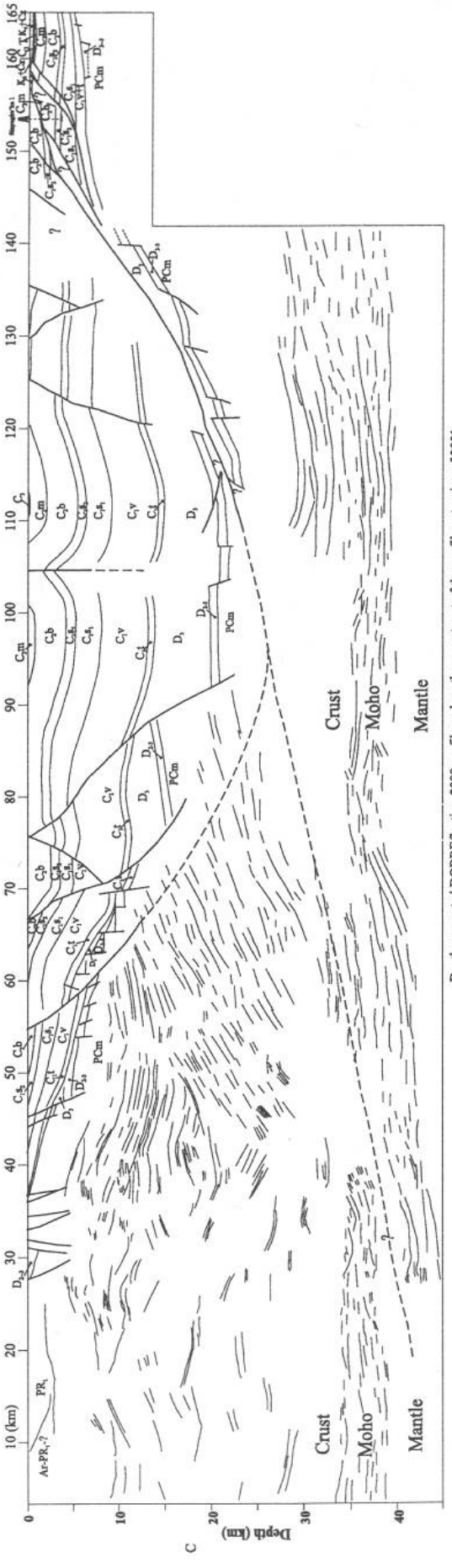


Figure III.12 Profil sismique profond montre les limites manteau, Moho et croûte terrestre D: Dévonien et C: Carbonifère (après Maystrenko et al., 2003)

Références bibliographiques

Aleksandrov, A.L., Gordienko, V.V., Derevskaya, K.I., Zemskov, G.A., Ivanov, A.P., Panov, B.S., Shumlyanskiy, V.A., Epov,O.G., 1996. Deep Structure, Evolution of Fluid Systems and Endogenic Gold-Bearing Potentiality, South-Eastern part of Ukrainian Donets Basin (in Russian). Edition of Institute of Fundamental Researches of Ukrainian Scientific Association, Kyiv. 74 pp.

Alsaab, D., Suarez-Ruiz, I., Elie, M., Izart, A., Martinez, L., 2007. Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system, in M. Mastalerz and J.C. Hower, eds., Special Issue TSOP 2005, International Journal of Coal Geology, v. 71, p. 85-102.

Belokon, V.G., 1975. Deep structure of the Donbas (in Russian). Geology Journal, v. 5, p. 11 – 27.

Boorder, H., van Beek, A.J.J., Dijkstra, A.H., Galetsky, L.S., Koldewe, G., Panov, B.S., 1996. Crustal architecture of the Donets Basin: tectonic implications for diamond and mercury– antimony mineralization. Tectonophysics, v. 268, p. 293– 309.

Chekunov, A.V., Kaluzhnaya, L.T., Ryabchun, L.I., 1993. The Dniepr–Donets paleorift, Ukraine, deep structures and hydrocarbon accumulations. J. Pet. Geol., v. 16, p. 183– 196.

Gordienko, V.V., Zavgorodnyaya, O.V., Usenko, O.V., 1999. The heat flow of the Donets Basin. Geophys. Journal, v. 19, p. 209– 214.

Grad, M., Gryn, D., Guterch, A., Janik, T., Keller, R., Lang, R., Lyngsie, S.B., Omelchenko, V., Starostenko, V.I., Stephenson, R.A., Stovba, S.M., Thybo, H., Tolkunov, A., 2003. ‘‘DOBREfraction ’99’’—velocity model of the crust and upper mantle beneath the Donbas Foldbelt (East Ukraine). Tectonophysics, v. 371, p. 81– 110.

Izart, A., Briand, C., Vaslet, D., Vachard, D., Coquel, R., Maslo, A., 1996. Stratigraphy and sequence stratigraphy of the Moscovian in the Donets Basin. Tectonophysics, v. 268, p. 189– 209.

Izart, A., Briand, C., Vaslet, D., Vachard, D., Broutin, J., Coquel, R., Maslo, A., Maslo, N., Kotzinskaya, R., 1998. Stratigraphy and sequence stratigraphy of the Upper Carboniferous and Lower Permian in the Donets Basin. In: Crasquin-Soleau, S., Barrier,E .(Eds.), Stratigraphy and Evolution of Peri-Tethyian Platforms. Peri-Tethys Memoir 3, v. 177. Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, pp. 9– 33.

Izart, A., Le Nindre, Y., Stephenson, R., Vaslet, D., Stovba, S., 2003. Quantification of the control of sequences by tectonics and eustacy in the Dniepr– Donets Basin and on the Russian Platform during Carboniferous and Permian. Bulletin Société Géologie Française, v. 174, p. 93– 100.

Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Elie, M., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., Alsaab, D, Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A., Zhykalyak, M.V., 2006. Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy. International Journal of Coal Geology, v. 66, p. 69-107.

Lazarenko, E.K., Panov, B.S., Gruba, V.I., 1975. The Mineralogy of the Donets Basin, 1 (in Russian) Naukova dumka, Kiev. 225 pp.

Levenshtein, M.L., Spirina, O.I., Nosova, K.B., Dedov, V.S., 1991. Map of coal Metamorphism in the Donetsk Basin (Paleozoic surface). 1:500.000. Ministry of Geology of the USSR, Kiev.

Makarov, I.A., 1982. Description of the stratigraphic cross-sections of the lower and middle Carboniferous of the Donets Basin (in Russian). Ukr. Geol. Minist., PGO Donbas Geology, Artemovsk GPE.

Makarov, I.A., 1985. Description of the stratigraphic cross-sections of the upper Carboniferous of the Donets basin (in Russian). Ukr. Geol. Minist., PGO Donbas Geology, Artemovsk GPE.

Makarov, I.A., 1990. Geological map of Donbas (1/300000). Ukr. Geol. Minist., PGO Donbas Geology, Artemovsk GPE.

Marshall, J.S., Pilcher, R.C., Bibler, C.J., 1996. Opportunities for the development and utilization of coal bed methane in three coal basins in Russia and Ukraine. In: Gayer, R., Harris, I. (Eds.), Coalbed Methane and Coal Geology. Geol. Soc., Spec. Publ., v. 109. The Geological Society, Bath, p. 89– 101.

Maystrenko, Y., Stovba, S., Stephenson, R., Bayer, U., Menyoli, E., Gajewski, D., Huebscher, C., Rabbel, W., Saintot, A., Starostenko, V., Thybo, H., Tolkunov, A., 2003. Crustal-scale pop-up structure in cratonic lithosphere: DOBRE deep seismic reflection study of the Donbas fold belt, Ukraine. Geology, v. 31, p. 733– 736.

Nagorny, Yu.N., 1971. On folding of alpine tectonogenesis in the Donbas (in Russian). Geology and Prospecting of Coal Deposits. Nedra, Moscow, p. 62–70.

Nagorny, Yu.N., Nagorny, V.N., 1976. Peculiarities of geological evolution of the Donets Basin (in Russian). Geotectonics, v. 1, p. 74–86.

Popov, V.S., 1963. Tectonics of the Donets Basin (in Russian). In: Kuznetzov, I.A.(Ed.), Geology of Coal and Oil Shale Deposits of the USSR, v.1, Nedra, Moscow, p. 103-151.

Privalov, V.A., 1998. Block rotations and scenario of the tectonic evolution of the Donets Basin (in Russian).Geologiya i geohimiya goryutchikh kopalin (Geology and geochemistry of fossil fuels), v. 4, p. 142-158.

Privalov, V.A., Panova, E.A., Azarov, N. Ya., 1998. Tectonic events in the Donets Basin: spatial, temporal, and dynamic aspects (in Russian). Geologiya i Geochimiya Goruchykh Kopalin Geology and Geochemistry Fossil Fuels, v. 4, p. 11-18.

Privalov, V.A., 2000. Local extension as factor governing the localization of centres of magmatism and endogenous mineralization in the Donbas (in Russian).Transactions of Donetsk State Technical University (Trudi DonGTU), v. 11, p. 115– 120.

Privalov, V.A., Zhykalyak, N.V., Ovcharenko, V.A., Panova, E.A., 2002. Magnitudes of different aged displacements for regional faults of northern margin of the Donbas (in Russian). Mineralni Resursi Ukraini (Mineral Resources of Ukraine). Ministry of Ecology and Natural Resources, Ukrainian State Geological Prospecting Institute, Kiev, v. 2, p. 21– 23.

Privalov, V.A., Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Panova, E.A., Zhykaliak, M.V., Antsiferov, V.A. and Alssab, D., 2004. Coalbed methane in Donbas (Ukraine), relationships with methane exploitation and mining outbursts. Abstract, International Science and Technology Conference, “Rock Geology, Rock Mechanics and Mine Surveying”, November 2004, Donetsk, Ukraine, 8p.

Ritenberg, M.I., 1972. Method of the investigation of facies and cycles (in Russian). In: Makedonov, A.V. (Ed.), Correlation of Coalbearing Sediments and Coal Seams in the Donets Basin. Nauka, Leningrad, p. 71– 95.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Zhykalyak, M.V., Bueker, C., Panova, E., Rainer, T., Shymanovskyy, V.A., Stephenson, R., 2002 The Donets Basin (Ukraine/Russia): Coalification and thermal history. International Journal of Coal Geology, v. 49, p. 33-55.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Izart, A., Elie, M., Kortensky, J., Panova, E.A., Sotirov, A., Zhykalyak, M.V., 2003. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology. International Journal of Coal Geology, v. 55, p. 225- 259.

Saintot, A., Stephenson, R., Stovba, S., Maystrenko, Y., 2003a. Structures associated with inversion of the Donbas Foldbelt. Tectonophysics, v. 373, p. 181–207.

Saintot, A., Stephenson, R., Brem, A., Stovba, S., Privalov, V., 2003b. Paleostress field reconstruction and revised tectonic history of the Donbas fold and thrust belt (Ukraine and Russia). Tectonics, v. 22, p. 1059.

Spiegel, C., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Zhykalyak, M.V., Panova, E.A., 2004. Thermotectonic evolution of the Ukrainian Donets Basin: evidence from apatite fission track data. Tectonophysics, v. 383, p. 193-215.

Stephenson, R.A., Stovba, S.M., Starostenko, V.I., 2001. Pripyat– Dniepr– Donets Basin: implications for dynamics of rifting and the tectonic history of the northern Peri-Tethyan platform. In: Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F., Crasquin-Soleau, S. (Eds.), Peri-Tethyan Rift/Wrench Basins and Passive Margins, Peri-Tethys Memoir 6. Me´moires du Muse´um National d'Histoire Naturelle, Paris, v. 186, p. 369– 406.

Stovba, S.M., Stephenson, R.A., 1999. The Donbas Foldbelt: its relationships with the uninverted Donets segement of the Dniepr-Donets Basin, Ukraine. Tectonophysics, v. 313, p. 59-83.

Stovba, S.M., Stephenson, R.A., Kivshik., M., 1996. Structural features and evolution of the Dniepr-Donets Basin, Ukraine, from regional seismic reflection profiles. Tectonophysics, v. 268, p. 127-147.

Triplett, J., Filippov, A., Pisarenko, A., 2000. Coal mine methane in Ukraine: Opportunities for production and investment in the Donets coal basin. Report is available online at http://www.peer.org.ua/Handbook/Hand_E.pdf.

Van Wees, J.D., Stephenson, R.A., Stovba, S.M., Shymanovskyi, V.A., 1996. Tectonic variation in the Dniepr–Donets Basin from automated modelling of backstripped subsidence curves. Tectonophysics, v. 268, p. 257– 280.

Chapitre IV

Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous Coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system

Sous le contrôle du temps et de la température produits par l'enfouissement croissant, la matière organique sédimentaire subit une altération thermique qui conduit à la génération de pétrole ou de gaz et à un résidu organique solide de très haut rang. Il est généralement accepté que le kérogène de type II est pétrolifère. Il n'y a cependant pas de consensus concernant l'évaluation des charbons humiques comme sources du pétrole. Les tentatives de corrélation des roches mères du pétrole et la modélisation de bassin ont attribué aux charbons d'âge Jurassique à Tertiaire de hautes capacités de génération de pétrole (Wilkinson et George, 2002 et références incluses ; Pedersen et al., 2006). Parce que la plupart des observations de terrain n'ont pas indiqué d'accumulations de pétrole lié au charbon, ces charbons sont généralement considérés comme source du gaz et de condensats (Petersen, 2006). L'évolution floristique au travers du temps est suspectée être le principal facteur contrôlant la capacité des charbons post-Paléozoïques à générer des hydrocarbures non-volatiles (Petersen et Nytoft, 2006). Cependant, l'occurrence de champs pétroliers dérivés de charbons d'âge pré-Jurassique a été rapportée. Suggate (2002) a suggéré que les charbons humiques du bassin houiller d'âge Carbonifère du Nottinghamshire et Yorkshire en Angleterre ont contribué aux champs d'hydrocarbures de l'Est des Midlands. Durand et Parratte (1982) et Bertrand (1984) ont écrit que l'absence des champs pétroliers associés aux charbons du Carbonifère résulte d'une probable perte de pétrole par migration pendant la très longue période de temps géologique.

La capacité des charbons à générer des hydrocarbures dépend fortement de leur composition macérale et selon la règle généralement admise, les charbons riches en liptinite produisent du pétrole alors que les charbons riches en vitrinite produisent du gaz. Cependant, les charbons riches en hydrogène de Nouvelle Zélande, pauvres en liptinite et contenant plus de 80% de vitrinite, ont de grande potentialités pour générer du pétrole (Powell et al., 1991 ; Killops et al., 1998). De plus, Isacksen et al. (1998) n'ont pas observé de relation claire entre la teneur en liptinite et la capacité des charbons humiques d'âge Jurassique moyen de la mer du Nord de Norvège à produire du pétrole. Ainsi, quelques macéraux du groupe de la vitrinite, tels que la desmocollinite (ou collodetrinite), sont de plus en plus reconnus pour avoir un potentiel pour la génération du pétrole (Bertrand, 1984 ; Killops et al., 1994, 2001 ; Suggate, 2002 ; Wilkins et George, 2002, et références incluses).

Combinées à l'analyse macérale, les méthodes de pyrolyse offrent la possibilité d'évaluation du potentiel de génération du pétrole des charbons et des macéraux isolés. Les systèmes de pyrolyse ouverte incluant la pyrolyse Rock-Eval (Espitalié et al., 1977 ; Verheyen et al., 1984 ; Sykes et Snowdon, 2002), mais aussi la chromatographie en phase gazeuse (Schenck et al., 1983 ; Katz et al., 1991 ; Isacksen et al., 1998) ont été intensivement utilisés à cet effet. Cependant, les oléfines rarement trouvées dans les pétroles bruts sont générés pendant les expériences de chauffage dans les systèmes de pyrolyse ouverte (Behar et al., 2003). Donc, des systèmes de pyrolyse fermée utilisant différents types de réacteurs incluant le verre (Saxby et al., 1986 ; Horsfield et al., 1989 ; Lu et Kaplan, 1990 ; Boreham et al., 1999), l'acier inoxydable (Brooks et Smith, 1969 ; Lewan et Williams, 1987 ; Kholi et al., 1994 ; Mishra et al., 1996 ; Petersen, 2002 ; Kotarba et Lewan, 2004) et les tubes en or (Monthioux et al., 1985 ; Monthioux et Landais, 1988 ; Behar et Hatcher, 1995 ; Huang, 1996 ; Xiong et al., 2004 ; Su et al., 2006) ont été développés pour reproduire la houillification naturelle. Un excès d'eau liquide pendant les expériences de chauffage dans des tubes d'acier inoxydable est sans équivoque, essentiel pour obtenir des produits de pyrolyse similaires à ceux trouvés dans la nature. Brooks et Smith (1969) ont détecté seulement de petites quantités d'alcènes quand 5% en poids d'eau est ajouté pendant les expériences de chauffage de lignite. Des investigations géochimiques et isotopiques ont indiqué que l'eau liquide est une source d'hydrogène pour les hydrocarbures nouvellement formés pendant la maturation thermique (Lewan, 1997 et références incluses ; Schimmelmann et al., 1999, 2001). Cependant, de nombreuses études ont montré qu'il est aussi possible de produire des produits de pyrolyse de type pétrole en absence d'eau quand on utilise d'autres types de réacteurs. La qualité de la simulation dépend fortement des conditions expérimentales et du milieu de réaction (Saxby et al., 1986 ; Horsfield et al., 1989 ; Mansuy et al., 1995 ; Michels et al., 2000). Saxby et al. (1986) n'ont pas observé d'oléfines dans les pyrolysats pendant six années de pyrolyse anhydre de torbanite et lignite dans des tubes de verre. Utilisant des tubes capillaires de verre (pyrolyse en récipient scellé à l'échelle microscopique ou MSSV) pour réduire le volume libre, Horsfield et al. (1989) ont amélioré grandement la qualité de la simulation comparée aux tubes classiques en verre. L'addition d'eau en excès n'est pas nécessaire dans la pyrolyse en milieu confiné (Monthioux et al., 1985 ; Huang, 1996 ; Su et al., 2006). Les données

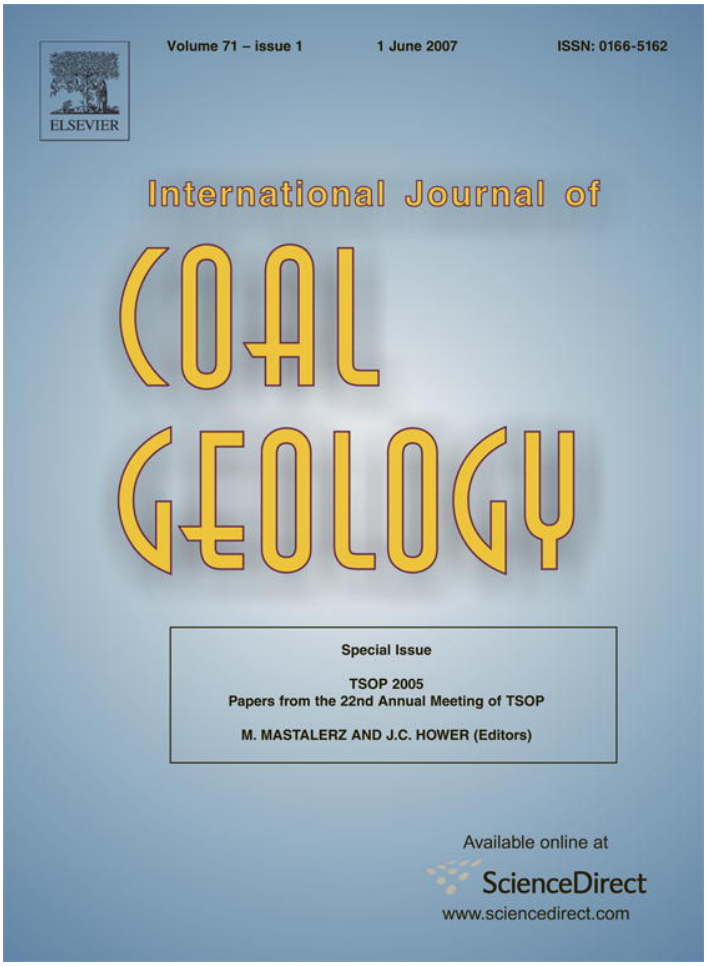
expérimentales indiquent clairement que l'eau générée par la matière organique est suffisante pour la formation des hydrocarbures dans un environnement confiné (Landais et al., 1994 ; Michels et al., 1994). Quelques papiers ont été publiés concernant la capacité de ces systèmes de pyrolyse à stimuler la houillification naturelle (Monthioux et al., 1985 ; Monthioux et Landais, 1988 ; Michels et Landais, 1994 ; Behar et al., 1997a, 2003). Nous pensons que chacun des systèmes de pyrolyse doit être vu comme un ajout et non comme un remplacement. La pyrolyse ouverte nous rend capable de simuler le craquage primaire tandis que la pyrolyse fermée prend en compte le craquage secondaire. Cependant, les craquages primaires et secondaires se chevauchent dans la pyrolyse fermée. Le besoin d'ajouter de l'eau dans le système fermé de pyrolyse pour améliorer la qualité de la simulation reste encore matière à débat. La pyrolyse aqueuse présente un avantage majeur pour expulser le pétrole. Cependant, cette technique nécessite d'ajouter un excès d'eau dans le milieu de réaction (100 à 250 % en poids). En dépit de son ubiquité dans le milieu géologique, la proportion d'eau décroît cependant progressivement avec le rang du charbon (Hildenbrand et al., 2006). Donc, comme déjà signalé par Saxby et al. (1986), il peut bien y avoir des cas dans lesquels l'eau n'est pas en contact intime avec la matière organique au moment de la génération. Monthioux (1988) pensait que le système de réaction naturelle devrait être considéré comme quasi-confiné dans le cas des charbons en tenant compte de leurs propriétés physiques et chimiques. Dans ce cas, la pyrolyse à système fermé non-aqueux utilisant des tubes en verre (Horsfield et al., 1989) ou des cellules en or (Monthioux et al., 1985) peuvent être appropriés pour simuler la houillification naturelle. Les données expérimentales montrent clairement que l'addition d'eau en excès n'est pas utile pour obtenir des produits proches des pétroles bruts. Nous agréons que les mécanismes impliqués ne sont pas les mêmes en absence ou en présence d'eau. Lewan (1997) a démontré expérimentalement que la présence d'eau en excès inhibe la transformation du bitume en bitume solide pendant la maturation artificielle des sédiments marins. Cependant, la quantité de bitume solide est faible ou nulle pour le kérogène de type III pendant la pyrolyse confinée non-aqueuse, cela indiquant que sa formation dépend aussi de la nature de la matière organique (Behar et al., 1991). De la même manière, l'addition d'eau en excès retarde fortement l'évolution thermique du kérogène résiduel (Michels et Landais, 1994). Cela peut avoir des implications importantes pour estimer le gaz de charbon.

Cependant, le but de cette étude n'est pas de comparer la pyrolyse aqueuse et la pyrolyse confinée. Une comparaison pertinente aurait besoin de chauffer le même échantillon en utilisant deux techniques de pyrolyse (Behar et al., 2003). Ici, nous préférons apporter une information additionnelle pour mieux comprendre les transformations se passant dans le charbon pendant la maturation artificielle dans un milieu confiné. Prosaïquement, jusqu'à maintenant, seules les analyses géochimiques et moléculaires furent utilisées pour démontrer que la pyrolyse confinée reproduisait avec succès les transformations de la matière organique pendant la houillification naturelle (Monthioux et al., 1985 ; Monthioux et Landais, 1989 a, b). Les études pétrographiques furent limitées aux mesures de la réflectance de la vitrinite alors que les changements dans la composition macérale et la relation entre la porosité et le bitume solide et la génération de gaz pendant la pyrolyse confinée n'ont jamais été étudiés avant. De plus, la plupart des simulations expérimentales utilisant la pyrolyse confinée furent faites sur le lignite et les charbons immatures (Michels et Landais, 1994 ; Behar et Hatcher, 1995 ; Behar et al., 1995, 2003). Seulement quelques études portant sur des charbons du Paléozoïque ou comparant le comportement thermique de charbons d'âges différents sont cités dans la littérature (Landais et al., 1989, 1991 ; Landais, 1991 ; Piedad-Sanchez et al., 2005). Cette étude porte sur la caractérisation et la réactivité thermique de trois charbons : un charbon mature d'âge Crétacé du Bassin de Sabinas à teneur faible en liptinite et dont les paramètres pétrographiques et géochimiques indiquent que le pic de génération du pétrole a été atteint pendant la houillification naturelle et deux charbons immatures du Bassin du Donets qui se situent au début de la fenêtre à huile et ont des compositions macérales différentes. Cette étude est ciblée sur les objectifs suivants :

1. comparaison du comportement thermique d'un charbon d'âge Crétacé du bassin de Sabinas-Piedras Negras (Mexique) et de deux charbons d'âge Carbonifère du bassin du Donets (Ukraine) pendant la maturation artificielle,
2. changements de la composition macérale en fonction de la croissance de la maturité dans la pyrolyse confinée,
3. rôle que joue la vitrinite dans la génération du pétrole, surtout dans le cas des charbons du Carbonifère
4. relations entre la proportion de bitume solide et le taux d'extraction et entre la porosité et la teneur en gaz.

En suivant une caractérisation générale des matériaux de départ, les charbons furent soumis aux expériences de pyrolyse sous des conditions confinées. Les pyrolysats non-extraits furent analysés au microscope optique tandis que la pyrolyse Rock-Eval et l'analyse chimique élémentaire furent effectuées sur les échantillons de départ et les résidus solides extraits. Les quantités de bitume et de gaz générés pendant la pyrolyse confinée furent mesurées. Les hydrocarbures saturés et aromatiques furent analysés par spectrométrie et chromatographie gazeuse.

Provided for non-commercial research and educational use only.
Not for reproduction or distribution or commercial use.



This article was originally published in a journal published by Elsevier, and the attached copy is provided by Elsevier for the author's benefit and for the benefit of the author's institution, for non-commercial research and educational use including without limitation use in instruction at your institution, sending it to specific colleagues that you know, and providing a copy to your institution's administrator.

All other uses, reproduction and distribution, including without limitation commercial reprints, selling or licensing copies or access, or posting on open internet sites, your personal or institution's website or repository, are prohibited. For exceptions, permission may be sought for such use through Elsevier's permissions site at:

http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
International Journal of Coal Geology 71 (2007) 85–102
International Journal of COAL GEOLOGY
www.elsevier.com/locate/ijcoalgeo

Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system

D. Alsaab [a], I. Suarez-Ruiz [b], M. Elie [a,*], A. Izart [a], L. Martinez [a]

[a] *UMR CNRS 7566-G2R Université H. Poincaré, BP-239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, Cedex, France*
[b] *Instituto Nacional del Carbón - (INCAR) - CSIC. Ap.Co., 73, 33080-Oviedo, Spain*

Received 6 January 2006; received in revised form 17 September 2006; accepted 19 September 2006
Available online 17 November 2006

Abstract

The goal of this work is to study the ability of two immature Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) to act as source for oil. Heating experiments in confined medium were performed to compare the thermal behavior of these coals, 111 Dim (%R_r=0.55; H/C at.=0.79) and 2c10YD (%R_r=0.65; H/C at.=0.80), relative to a mature Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos, %R_r=0.92, H/C at.=0.77). Macerals analysis carried out on starting materials showed that Olmos is exhausted in liptinite contrary to 2c10YD (20 vol.%) and 111Dim (6 vol.%). The vitrinite content is lower for 2c10YD (59 vol.%) than for Olmos (84 vol.%) and 111Dim (80 vol.%). Solid bitumen occurs often dispersed in the raw coals. Both petrographic and geochemical analyses on starting materials revealed that the selected Carboniferous Donets coals have better potentialities for bitumen generation than the Cretaceous Sabinas coal. The presence of long chain *n*-alkanes (>*n*-C_8) in the pyrolysis-GC chromatograms indicates that the two raw Carboniferous coals from Donets Basin can yield non-volatile hydrocarbons under further thermal maturation. It is speculated that some vitrinite macerals present in hydrogen-rich Carboniferous coals from Donets Basin can act as source rocks for oil. As a matter of fact, results showed that the 'oil window' occurs between ~1.0%R_r and ~2.0%R_r for both Cretaceous Sabinas and Carboniferous Donets coals during confined pyrolysis. As expected from geochemical and petrographic analyses of starting samples, the Carboniferous Donets coals yielded more bitumen and hydrocarbons than Cretaceous Sabinas coal during artificial maturation. Low proportions of solid bitumen (<12 vol.%) are also formed between 1.1%R_r and 1.5%R_r during confined pyrolysis of coals. Two solid bitumen groups have been identified, which correspond to distinct phases of neo-formation. The drop in the solid bitumen content at higher ranks indicates that it contributes to generation of gas during experimental simulation. Moreover, their morphology and porosity change with the level of maturity. The porosity of the vitrinite matrix increases as well as the pore size with increasing maturity. A relationship has been observed between the porosity and the weight loss: the higher pore content of Carboniferous Donets coals is correlated with a higher generation of gas compared to Cretaceous Sabinas coal.
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Artificial maturation; Carboniferous coals; Cretaceous coals; Oil potential; Sabinas Basin; Donets Basin

* Corresponding author.
E-mail address: marcel.elie@g2r.uhp-nancy.fr (M. Elie).

0166-5162/$ - see front matter © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.coal.2006.09.006

Author's personal copy

1. Introduction

Under the influence of time and temperature due to increasing burial, sedimentary organic matter undergoes thermal alteration that leads to oil or gas generation and residual organic solid of higher rank. It is generally accepted that type-II kerogen is oil-prone. There is, however, no consensus concerning the assessment of humic coals as sources for oil. Oil-source rock correlation attempts and basin modeling attributed to coals from Jurassic to Tertiary age range high oil-generative capacities (Wilkins and George, 2002 and references therein; Pedersen et al., 2006). Because most of field observations did not indicate Carboniferous coals-sourced oil accumulations, these coals are generally considered as sources for gas and condensates (Petersen, 2006). Floral evolution through the geologic time is suspected to be the main factor controlling the ability of post-Paleozoic coals to generate non-volatile hydrocarbons (Petersen and Nytoft, 2006). However, the occurrence of oilfields derived from pre-Jurassic coals has been reported. Suggate (2002) suggested that humic coals in the Carboniferous Nottinghamshire–Yorkshire Coalfield in England contributed to the East Midlands hydrocarbon fields. Durand and Parratte (1982) and Bertrand (1984) believed that the near absence of Carboniferous coals associated with oilfields result from a probable loss of oils by migration over the very long period of geological time.

The ability of coals to generate hydrocarbons strongly depends on their macerals composition, and as a general rule liptinite-rich coals are oil-prone while vitrinite-rich coals are gas-prone. However, hydrogen-rich New Zealand coals poor in liptinite and containing more than 80% of vitrinite have high potentialities of generation for oil (Powell et al., 1991; Killops et al., 1998). In addition, Isaksen et al. (1998) did not observe any clear relationship between the liptinite content and capability of Middle Jurassic humic coals of the Norwegian North Sea for oil generation. So, some vitrinite group macerals, such as desmocollinite, are more and more recognized to have the potential for oil generation (Bertrand, 1984; Killops et al., 1994, 2001; Suggate, 2002; Wilkins and George, 2002 and references therein).

Combining to maceral analysis, the pyrolytic methods offer the possibility of qualitatively and quantitatively assessing the oil-generative potential of both coals and maceral concentrates. Open pyrolysis systems, including Rock-Eval pyrolysis (Espitalié et al., 1977; Verheyen et al., 1984; Sykes and Snowdon, 2002), but also pyrolysis-gas chromatography (Schenck et al., 1983; Katz et al., 1991; Isaksen et al., 1998), have been extensively used for these purposes. However, olefins rarely found in crude oils are generated during heating experiments in open-pyrolysis systems (Behar et al., 2003) So, closed-pyrolysis systems using different type of reactors including glass (Saxby et al., 1986; Horsfield et al., 1989; Lu and Kaplan, 1990; Boreham et al., 1999), stainless steel (Brooks and Smith, 1969; Lewan and Williams, 1987; Kholi et al., 1994; Mishra et al., 1996; Petersen, 2002; Kotarba and Lewan, 2004) and gold tubes (Monthioux et al., 1985; Monthioux and Landais, 1988; Behar and Hatcher, 1995; Huang, 1996; Xiong et al., 2004; Su et al., 2006) have been developed for reproducing the natural coalification. Excess of liquid water during heating experiments in stainless steel tubes is unequivocal essential to obtain pyrolysis products similar to those found in nature. Brooks and Smith (1969) detected only small amounts of alkenes when 5 wt.% of water is added during heating experiments of brown coals. Geochemical and isotopic investigations have indicated that liquid water is a source of hydrogen for the newly formed hydrocarbons during thermal maturation (Lewan, 1997 and references therein; Schimmelmann et al., 1999; 2001). However, several studies have shown that it is also possible to yield oil-like pyrolysis products in absence of water when using the others types of reactor. The quality of simulation strongly depends on experimental conditions and reacting medium (Saxby et al., 1986; Horsfield et al., 1989; Mansuy et al., 1995; Michels et al., 2000). Saxby et al. (1986) did not observe olefins in pyrolyzates during six years of anhydrous pyrolysis of torbanite and brown coal in glass tubes. Using sealed glass capillary tubes (micro-scale sealed vessel MSSV pyrolysis) to reduce free volume, Horsfield et al. (1989) greatly improve the quality of simulation compared to classical glass tubes. The addition of excess water is not needed in confined-medium pyrolysis (Monthioux et al., 1985; Huang, 1996; Su et al., 2006). Experimental data clearly indicate that water generated by organic matter is sufficient for the formation of hydrocarbons in a confined environment (Landais et al., 1994; Michels et al., 1994). Some papers have been published concerning the ability of these pyrolysis systems to simulate the natural coalification (Monthioux et al., 1985; Monthioux and Landais, 1988; Michels and Landais, 1994; Behar et al., 1997a, 2003). We think that each of these pyrolysis systems must be viewed as additional and not as a replacement. Open pyrolysis enables us to simulate the primary cracking while the closed pyrolysis takes into account the secondary cracking. However, primary and secondary cracking are overlapped in the latter. The

Author's personal copy

need to add water in closed-system pyrolysis to improve the quality of simulation still remains matter of debate. Hydrous pyrolysis presents a major advantage for expelling of oil. However, this technique needs to add an excess of water in the reacting medium (100 to 250 wt.%). Despite its ubiquity in the geological medium, the proportion of water, however, progressively decreases with the coal rank (Hildenbrand et al., 2006). So, as already pointed out by Saxby et al. (1986), there may well be cases in which liquid water is not in intimate contact with organic material at the time of generation. Monthioux (1988) thought that the natural-reaction system should be considered as 'quasi confined' in the case of coals on account of their physical and chemical properties. In this case, the non-hydrous closed-systems pyrolysis using glass tubes (Horsfield et al., 1989) or gold cells (Monthioux et al., 1985) can be appropriated to simulate natural coalification. Experimental data clearly show that the addition of water in excess is not needed to obtain products closed to crude oils. We agree that the involved mechanisms are not the same in absence or in presence of water. Lewan (1997) experimentally demonstrated that the presence of water in excess inhibits the transformation of bitumen into solid bitumen during artificial maturation of marine sediments. However, the amount of solid bitumen is low or nil for type III kerogen during non-hydrous confined pyrolysis, thus indicating that its formation also depends on the nature of organic material (Behar et al., 1991). In the same way, the addition of water in excess dramatically retards the thermal evolution of residual kerogen (Michels and Landais, 1994). This may have important implications for estimating of the coalbed gas.

However, the purpose of this study is not to compare hydrous pyrolysis and confined pyrolysis. A relevant comparison should be needed to heat the same sample using these two pyrolysis techniques (Behar et al., 2003). Here, we prefer to provide additional information to better understand the transformations occurring in the coal during artificial maturation in confined medium. As a matter of fact, till now, only geochemical and molecular analyses were performed to demonstrate that confined pyrolysis satisfactorily duplicates the transformations of organic matter during the natural coalification (Monthioux et al., 1985; Monthioux and Landais, 1989a,b). Petrographic examinations were limited to vitrinite reflectance measurements while the changes occurring in the maceral composition and the relationship between porosity/solid bitumen formation and gas generation during confined pyrolysis have never been studied before. In addition, most of experimental simulations using confined pyrolysis were carried out on lignite and immature coals (Michels and Landais, 1994; Behar and Hatcher, 1995; Behar et al., 1995, 2003). Only some studies dealing with Paleozoic coals or comparing thermal behavior of coals different in age during confined pyrolysis are reported in the literature (Landais et al., 1989; 1991; Landais, 1991; Piedad-Sánchez et al., 2005). This study deals with the characterization and the thermal reactivity of three coals: a mature Cretaceous coal from Sabinas Basin depleted in liptinite and whose both petrographic and geochemical parameters indicate that peak of oil generation has been reached during natural coalification and two immature coals from Donets Basin that lie at the beginning of oil window and have different maceral compositions. This study is targeted at the following objectives:

1. comparison of thermal behavior of one Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras (Mexico) and two Carboniferous coals from Donets (Ukraine) during artificial maturation,
2. changes in maceral composition with increasing maturity in confined pyrolysis,
3. role plays by vitrinite on the generation of oil, especially in the case of Carboniferous coals,
4. relationships between solid bitumen content/extract yield and between porosity/gas yield.

Following a general characterization of starting materials, coals were subjected to pyrolysis experiments under confined conditions. Unextracted pyrolysates were analyzed by optical microscopy whereas Rock-Eval pyrolysis and elemental analysis were performed on extracted raw samples and solid residues. The amounts of bitumen and gas generated during confined pyrolysis were measured. Saturates and aromatic hydrocarbons were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry.

2. Geological settings and sampling

2.1. Sabinas–Piedras Negras Basin

The Sabinas Basin encompasses an area of about 37,000 km^2. The Sabinas basin initially developed on the margin of the North American craton during the early Mesozoic opening of the Gulf of Mexico with a preferential direction NW–SE (transtensional or extensional phase), and then it folded during the Laramide orogen (compressional phase) (Cserna, 1960; Longoria, 1984; Santamaría-Orozco, 1990). The most important source rocks in this basin correspond to the following formations: Olmos (Maastrichtian), Eagle Ford (Late

Author's personal copy

Cretaceous), la Peña (Early Cretaceous), la Virgen (Early Cretaceous), and la Casita (Late Jurassic) (Eguiluz de Antuñano, 2001). A vitrinite-rich coal from Olmos (Maastrichtian) of the Mimosa coal mine was selected for this study.

2.2. Donets Basin (Donbas)

The Donets Basin is located in the south-eastern part of Ukraine, extending into the territory of Russia. Geologically, the Donets Basin represents a large bending flexure that covers an area of approximately 60,000 km^2 (Triplett et al., 2000; Sachsenhofer et al., 2003). There are over 330 identified Carboniferous coal seams to a depth of 1800 m. However, only a hundred seams are considered mineable due to either thin seam thickness or depth constraints (Privalov et al., 1998). Two vitrinite-rich coals from Donets Basin were studied: 2c10YD from the Serpukhovian seams of the Yuzhno Donbasskaya #1 coal mine and 1l1Dim from the Moscovian seams of the Dimitrova coal mine.

3. Methodology

3.1. Confined-system pyrolysis

Three coal samples from Donets (2 coals) and Sabinas (1 coal) basins were selected for the experimental artificial maturation. The starting materials are vitrinite-rich coals with a reflectance of 0.92% for Sabinas coal and 0.55–0.65% for Donets coals. Artificial maturation was performed by confined-system pyrolysis on unextracted coals. About 1 g of coal powdered and sieved (<250 μm) was placed inside a gold cell (L=5 cm, i.d.=1 cm). The loaded gold tubes were evacuated and purged with Ar twice over to minimize the pre-exiting gas, and were then welded under an Ar atmosphere. The sealed gold cells were placed into the high-pressure autoclaves and isothermally heated at 330, 360 and 400 °C for different periods of times (1, 5 and 30 days) and under an external hydrostatic pressure of 700 bars. Temperature was controlled by an internal thermocouple in contact with the gold cells (accuracy ±1 °C). After the pyrolysis runs, the gold cells were recovered and carefully cleaned, then pierced and kept at ambient temperature for 2 h to measure the weight loss.

3.2. Geochemical analysis of organic effluents

The raw and heated samples were extracted using a Dionex ASE 200 instrument (Dionex, CA, USA) at 100 °C with dichloromethane as solvent following the conditions: 5-min heat up time, 8-min static time, 60% flush, 200 s purge with nitrogen and pressure 130 bars. About 1 g of powdered sample (sieve <250 μm) was placed inside an 11 ml stainless steel extraction cell for each raw coal. Heated coals were also powdered (sieve <250 μm) before solvent extraction. Coals have the ability to trap the bitumen generated during the natural coalification (Littke and Leythaeuser, 1993). On the other hand, in confined-system pyrolysis the coal network and pore structures are altered by high temperatures, facilitating the solvent extraction of generated bitumen (Monthioux and Landais, 1987). Monthioux (1988) recommended extracting several times natural coals grounded to compare natural and artificial series. Two coals, Olmos and 2c10YD, were extracted four times. Each organic extract was recovered in a vial, concentrated by evaporation under nitrogen using Turbo Vap 500 and then weighted to calculate the cumulative extract yield. The trends observed in Fig. 1 reveal that bitumen remains trapped even if the coals are extracted four times. However, a major part of extractable organic material seems to be recovered after two successive extractions by using a Dionex ASE 200 with dichloromethane as solvent. 1l1Dim was extracted two times and the heated samples one time according to the analytical procedure described above.

The extractable fractions were deasphaltened with *n*-heptane. The maltene fractions were then fractionated into saturated and aromatic hydrocarbons, and resins by means of liquid chromatography on alumina and silica columns. These fractions were gently dried under nitrogen and then weighted.

Saturated and aromatic hydrocarbons were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The gas chromatograph was a Hewlett-Packard 5890 Series II

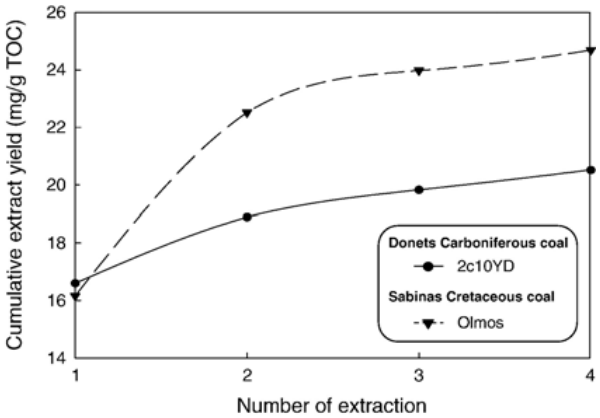


Fig. 1. Cumulative extract yield in mg/g TOC as a functifon of the number of extraction for the unheated coals: 2c10YD and Olmos from Donets and Sabinas Basins, respectively.

Author's personal copy

instrument equipped with a split/splitless injector (used in the splitless mode) heated at 300 °C and a J & W DB-5 capillary column (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.1 μm film thickness). The oven temperature was programmed as follows: 70–130 °C at 15 °C/min, then at 3 °C/min to 315 °C and held at that temperature for 10 min. Helium was used as the carrier gas at a constant flow of 1 ml/min. The detector was a HP 5971 mass selective detector with an ionizing voltage of 70 eV. It was operated first in full scan mode and alternatively in multiple ion monitoring mode for the detection of biomarkers.

3.3. Petrographic and geochemical analysis of kerogen

Aliquots of unheated and heated coals were prepared for petrographic analysis. Maceral and porosity analysis, and mean random vitrinite reflectance measurements were carried out with a MPV-Combi Leitz microscope. On both unheated and heated coals. The new maceral classifications for the vitrinite macerals (ICCP, 1998) and the inertinite group (ICCP, 2001) were used in this study. In addition, solid bitumen in the coals was also counted following a similar procedure as for maceral analysis, and its reflectivity was measured.

Raw and heated coals were analyzed using a Vinci Rock-Eval 6 instrument at ISTO (Orléans, France) to determine total organic carbon (TOC), T_{max} (°C) and petroleum potential HI (mg HC/g TOC). The C, H, and O contents were determined by using a CHNS-932 Leco microanalyzer.

Flash pyrolysis of extracted raw coals was performed with a CDS 2000 pyroprobe. Samples were loaded into quartz tubes and heated at 620 °C for 15 s. The characteristics of the GC were the same as described above. After cryofocusing, the GC oven was temperature programmed from 40 to 300 °C at 5 °C/min. As the products eluted from the GC column, they were analyzed by MS using a HP 5972 spectrometer.

4. Results and discussion

4.1. Starting materials

Table 1 shows that the three starting coals have a high volatile bituminous rank with maturation levels increasing in the order 2c10YD < 111Dim < Olmos. Vitrinite reflectance measurements indicate that the starting coal from Sabinas basin (%R_r = 0.92) has reached the peak of oil generation during the natural coalification whereas the two Donets coals fall into the onset of the 'oil window' (Petersen, 2002). The maceral composition changes with the maturity level of coal. The low liptinite content of Sabinas coal compared to Donets coals can be accounted by its higher rank (Table 1). With higher liptinite contents (6–20% of the total volume), Carboniferous Donets coals are expected to have better capabilities for generating liquid hydrocarbons compared to Olmos.

Elemental data and vitrinite reflectance are coincidental in assessing of ranks since both indicate that all samples are high volatile bituminous coals (Alpern and Lemos de Sousa, 2002). Moreover, the order of maturation based on elemental analysis is similar to that given by reflectance vitrinite measurements i.e. Olmos > 111Dim > 2c10YD. The two Carboniferous coals from Donets Basin have higher atomic H/C ratios, which is consistent with their higher liptinite contents. Vitrinite is by far the most abundant of macerals in coals (more than 59% of the total volume). Its hydrogen content may be assumed to be similar to that of the whole coal. A previous study showed that vitrodetrinite and desmocollinite are the dominating vitrinite macerals, and that sporinite and liptodetrinite are the most abundant liptinite macerals in the two Carboniferous Donets coals analyzed in this study (Sachsenhofer et al., 2003).

Table 1
Geochemical and petrographic characterizations for two Carboniferous coals from Donets Basin (111 Dim & 2c10YD) and one Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos)

Basin	Sabinas	Donets	
Coal mines	Mimosa	Dimitrova	Yuzhno–Donbasskaya #1
Samples	Olmos	111 Dim	2c10 YD
Rock-Eval parameters			
TOC (wt.%)	66	82	84
T_{max} (°C)	454	438	430
HI (mg HC/g TOC)	167	256	275
OI (mg CO_2/g TOC)	3	4	5
Elemental analysis			
% C	67.42	80.4	67.42
% O	6.50	7.88	9.57
% H	4.33	5.29	4.33
H/C at.	0.77	0.79	0.80
O/C at.	0.07	0.07	0.09
Petrographic analysis			
Vitrinite (vol.%)	84	80	59
Inertinite (vol.%)	8	7	12
Liptinite (vol.%)	0	6	20
Porosity (vol.%)	6	4	5
Pyrobitumen I (vol.%)	1	2	3
Pyrobitumen II (vol.%)	1	1	1.5
Vitrinite reflectance (%)	0.92	0.65	0.55

Author's personal copy

Reviewing the hydrogen indices (HI, mg HC/g TOC), the Carboniferous Donets coals have better abilities to yield liquid hydrocarbons than the Cretaceous Sabinas coal (Table 1). The hydrogen index is more important for 2c10YD than for 111Dim, indicating that the former has a better generative potential. Rock-Eval T_{max} values also show that the Sabinas coal is more mature than the Donets coals. With a T_{max} of 460 °C, the Cretaceous Sabinas coal has already generated massive amounts of bitumen during the natural coalification, in agreement with the vitrinite reflectance value (Espitalié et al., 1985). On the other hand, T_{max} values of Carboniferous Donets coals indicate that their oil generative capacity is intact.

Pyrolysis-gas chromatography analyses show that the pyrolysates of the Sabinas and Donets coals have low aliphatic and high aromatic contents (Fig. 2). However, the abundance of aliphatic groups relative to aromatic is higher for Carboniferous Donets coals than for Cretaceous Sabinas coal. The pyrolysis-GC chromatograms of Carboniferous Donets coals show long-chain aliphatic groups ($>n$-C_8), thus providing additional evidence of their capability of generating non-volatile oils (Fig. 2).

4.2. Optic microscopy examination of unextracted solid residues

4.2.1. Vitrinite reflectance and macerals composition

Table 2 shows that the reflectance of vitrinite increases during thermal maturation in confined-system pyrolysis. The maturity ranged from high volatile bituminous coal to semi-anthracite, which corresponds to changes from early mature oil stage to main zone of gas generation. Table 2 also reveals that the modifications in the structure of artificially heated kerogen depend on both time and temperature. The increase in vitrinite reflectance is more pronounced for the sample 2c10YD, especially for 30 days of experiments.

Thermal stability of maceral groups have been studied both on natural and artificial series. In natural series the degradation of vitrinite takes place earlier compare to liptinite macerals (Price and Barker, 1985; Cook and Struckmeyer, 1986; Murchison, 1987; Han et al., 1993). Landais et al. (1991) showed that the peak of generation occurs later (at ~375 °C) for exinite (liptinite) during confined pyrolysis of individual macerals separated of Carboniferous coal (Lorraine Basin, France). However, the vitrinite is present whereas the proportion of liptinite is often very low or nil at medium volatile bituminous rank corresponding to vitrinite reflectance of 1.1–1.4% in a suite of coals (Alpern and Lemos de Sousa, 2002; Izart et al., 2006). As an example, the liptinite is absent in Donets Basin coals having vitrinite reflectance values higher than 1.0% (Sachsenhofer et al., 2003). Kinetic models show that vitrinite has a broader range of activation energies than liptinite, explaining the presence of the former at high temperatures.

Our simulation on whole coals indicates that the liptinite content is exhausted at 330 °C for 1 day, a time-temperature condition for which the R_r values are higher than 1.0% (Table 3). Comparing to the raw sample, the vitrinite content in 111Dim significantly decreases from the beginning of heating treatment (i.e. 330 °C/1 day or 330 °C/5 days) and then does not show any significant evolution with further thermal maturation (Table 3). Changes in vitrinite content for 2c10YD are comparable to those observed for 111Dim. The drop is however much less pronounced at 330 °C for the former because the original material is poorer in vitrinite. On the other hand, the rate of evolution of vitrinite content is lower for Sabinas Cretaceous coal, likely due to differences in the structural chemistry and macerals composition of vitrinite relative to Carboniferous Donets Basin coals. The degradation of inertinite occurs later, consistent with its highly condensed structure (Sun et al., 2003). Variations in the macerals composition, and especially decreasing in the vitrinite content, are associated with changes in the porosity of the matrix and solid bitumen content during artificial maturation as evidenced below.

4.2.2. Solid bitumen occurrence and alteration

In source rocks having reached high levels of maturation, all macerals of the liptinites group become increasingly difficult to observe because their original structure is modified during the significant loss of mass accompanying the generation of bitumen. The generated bitumen is trapped in the fine porosity of coals. If any expulsion occurs, it is then converted to gas and solid bitumen under increasing thermal stress. The occurrence of solid bitumen finely dispersed in the rock has been noted in natural series (Behar et al., 1991; Huc et al., 2000) and in a deep sample from the Møre Basin at maturities as high as 1.3%R_r (Erdmann, 1999).

In a confined-system pyrolysis, the bitumen is not removed from the environment of generation, and its subsequent degradation with increasing temperature is accompanied by the production of solid bitumen and gas (Behar et al., 1992; Hill et al., 2003). Schlepp et al. (2001) showed that the production of solid bitumen starts at 330 °C for 72 h and then increases up to a maximum value with temperature. The formation of solid macromolecular material likely results of recombination reactions of first formed high molecular weight compounds during artificial maturation in closed system (Erdmann and Horsfield, 2006). Behar et al. (1992)

Author's personal copy

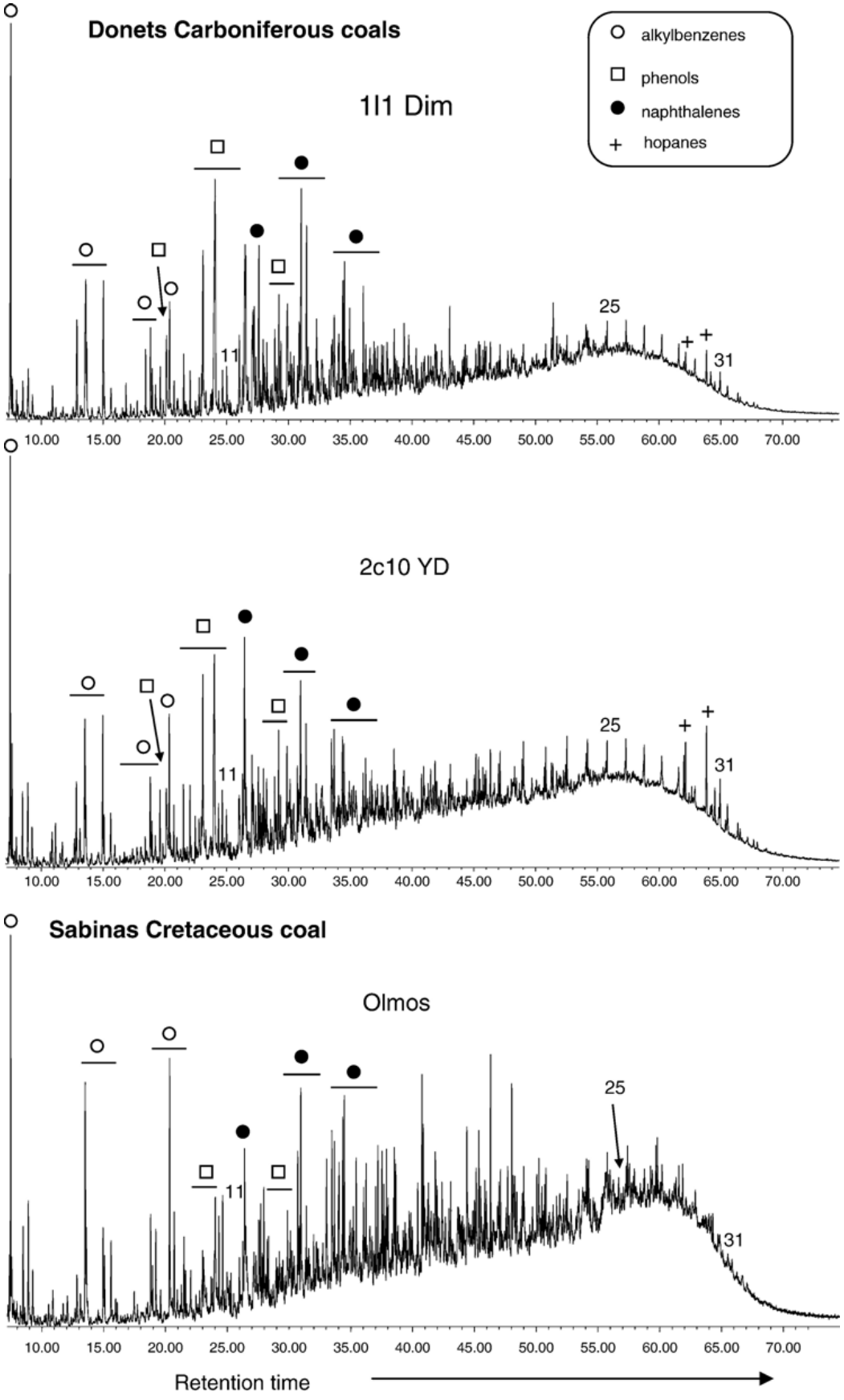


Fig. 2. Pyrolysis-GC chromatograms of unheated Carboniferous (1l1 Dim & 2c10YD) and Cretaceous (Olmos) coals from Donets and Sabinas Basins, respectively. The numbers refer to the chain length of aliphatic groups.

Table 2
Evolution of vitrinite reflectance values for the two Carboniferous coals from Donets Basin (111 Dim & 2c10YD) and the Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos) with time/temperature conditions during artificial maturation in confined medium

T (°C)	Time (day)	Olmos	111 Dim	2c10 YD
		$\%R_r$		
330	1	1.05	1.07	1.09
360	1	1.37	1.56	1.65
400	1	2.13	2.11	2.16
330	5	1.20	1.44	1.49
360	5	1.87	1.94	2.07
400	5	2.24	2.30	2.23
330	30	1.59	1.90	1.98
360	30	2.27	2.28	2.51
400	30	2.65	2.57	2.78

showed that the amount of solid bitumen formed during artificial maturation in closed-systems is lower for type III kerogen than for type II kerogen.

Fig. 3 shows two groups of solid bitumen (they are distinct by their reflectance and their morphology), which likely correspond to distinct phases of occurrence. The first generated solid bitumens (group I) display the highest reflectance values (>2.8%). They are degraded with increasing maturity, for producing not only gas but also more mature solid bitumens (group II) whose reflectance values range between 1.8 and 2.5%. The proportions of solid bitumen groups (I and II) are shown in Table 3 and Fig. 4. Solid residues in Sabinas and Donets coals are richer in group I than in group II. The amounts of both solid bitumens I and II are very low at the ultimate maturity stages.

In addition, the content of first generated solid bitumens (group I) shows two peaks during thermal maturation in confined system, especially in the case of Donets Carboniferous coals (Fig. 4). The first occurs at maturity levels ranging between 1.0 and 1.5%R_r whereas the second is observed around 2.0%R_r. It is probable that the mechanisms involved in the generation of first solid bitumens are different during confined pyrolysis of Donets coals (Figs. 3B and 4). The thermal cracking of recombination residues is postulated to occur at vitrinite reflectance higher than 2.0% (Erdmann and Horsfield, 2006). The relative abundance of solid bitumens drops with increasing maturity levels, suggesting that they crack to contribute to the generation of gaseous hydrocarbons (Erdmann and Horsfield, 2006). Their shape progressively becomes more irregular and porous with increasing temperatures (Fig. 3).

The petrological examination also indicates that the amount of solid bitumen formed during confined pyrolysis strongly depends on the liptinite content and maturity level of starting coals (Fig. 4, Table 1). The solid bitumen is a thermal degradation product of bitumen yielded by H-rich

Table 3
Trends in the vitrinite, inertinite, liptinite, solid bitumen and porosity contents (vol.%), and in the vitrinite reflectance (%) for the Carboniferous coals from Donets Basin (111 Dim & 2c10YD) and the Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos) with time/temperature conditions during artificial maturation in confined medium

Basin	Sample	Temperature	Time	Solid bitumen I	Solid bitumen II	Vitrinite	Inertinite	Liptinite	Porosity	SUM	R_r
		(°C)	(day)	(vol.%)							(%)
Sabinas	Olmos	330	1	2	6.4	75.6	7.2	0	8.8	100	1.05
		330	5	1.6	6	69.6	5.6	0	17.2	100	1.20
		360	1	1.2	5.2	58.8	5.2	0	29.6	100	1.37
		400	1	0.8	3.6	59.6	5.2	0	30.8	100	2.13
		400	5	0.4	2	56.8	5.6	0	35.2	100	2.24
		360	30	0.4	1.6	59.6	5.2	0	33.2	100	2.27
Donets	111Dim	330	1	2.4	9.6	58	6.4	2.8	20.8	100	1.07
		330	5	3.6	10.8	54.4	7.6	0	23.6	100	1.44
		360	1	2.4	7.6	54	7.2	0	28.8	100	1.56
		360	5	1.2	3.6	59.2	4.4	0	31.6	100	1.94
		400	1	0.8	5.6	55.2	4.8	0	33.6	100	2.11
		360	30	0.4	2	56	4	0	37.6	100	2.28
		400	5	0	3.2	56.8	5.6	0	34.4	100	2.30
	2c10YD	330	1	4	8.4	48.4	6.8	4	28.4	100	1.09
		360	1	1.2	3.6	51.2	10	0	34	100	1.65
		360	5	0.4	2.4	52.8	6.8	0	37.6	100	2.07
		400	5	0.8	2.8	49.4	4.6	0	42.4	100	2.23
		360	30	0	1.2	49.6	3.6	0	45.6	100	2.51

Authors personal copy

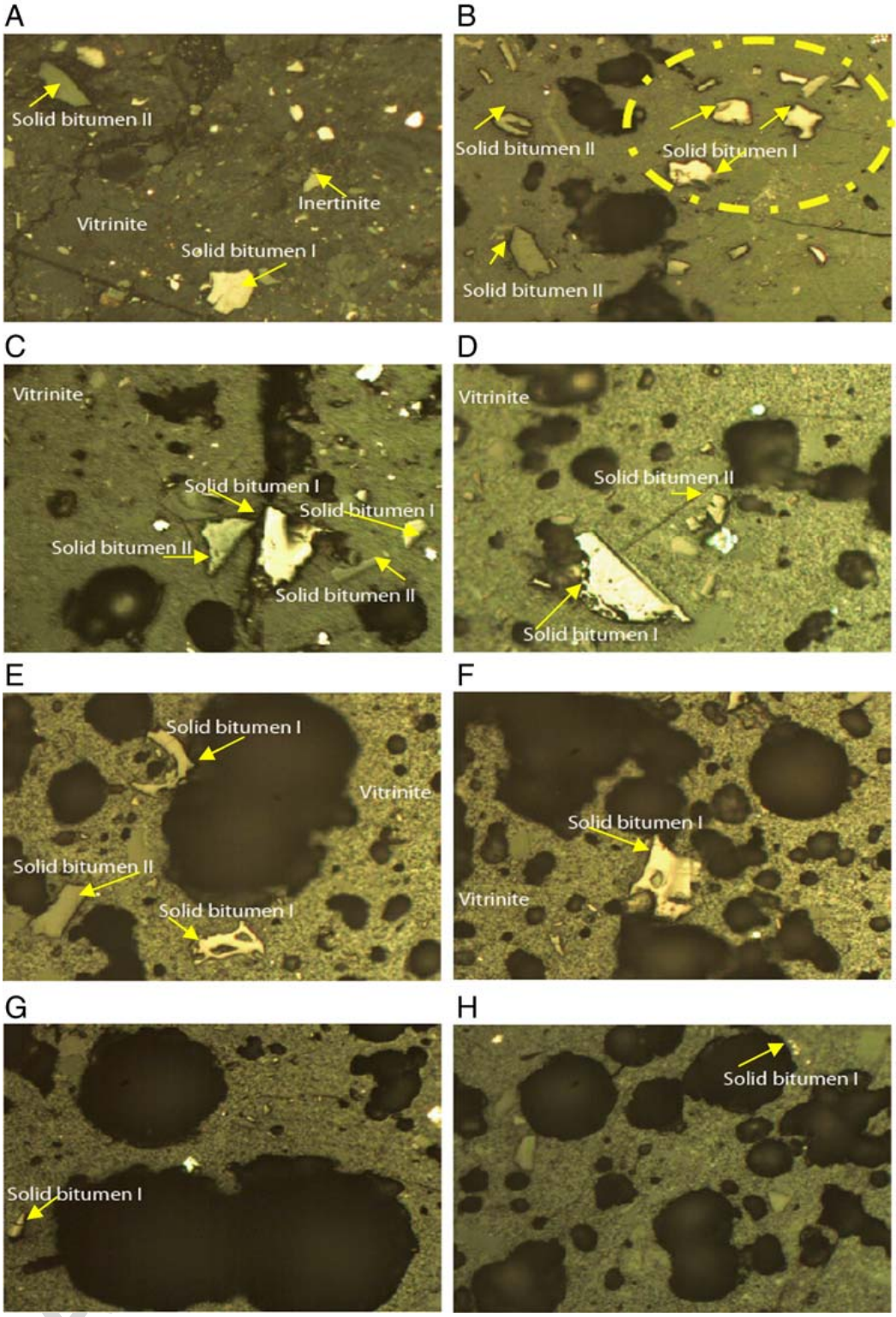


Fig. 3. Maceral analysis of 111Dim from Donets Basin unheated and artificially maturated in confined pyrolysis. A) Raw coal (R_r=0.65%), B) 330 °C for 1 day (R_r=1.07%), C) 330 °C for 5 days (R_r=1.44%), D) 360 °C for 1 day (R_r=1.56%), E) 360 °C for 5 day (R_r=1.94%), F) 400 °C for 1 day (R_r=2.11%), G) 360 °C for 30 days (R_r=2.28%), and H) 400 °C for 5 days (R_r=2.30%). (R_r: random reflectance, picture width of 130 mm along the long axis).

macerals (mainly liptinites) during the bituminous stage (at the lower limit of the oil window with a vitrinite reflectance of about 0.5–0.6%). This corresponds to the first coalification jump in the liptinites and vitrinites, initiating the liptinite transformation with oil generation (Stach et al., 1982; Taylor et al., 1998). As expected, the amounts of

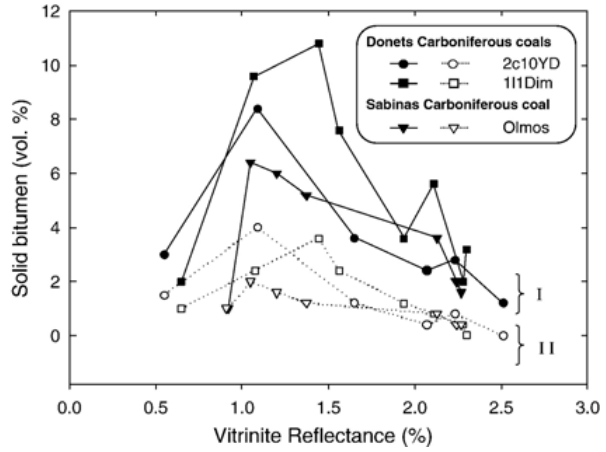


Fig. 4. Evolution of pyrobitumen contents (vol.%) during thermal maturation in confined medium for two Carboniferous coals (1l1 Dim & 2c10YD) from Donets Basin and one Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos).

solid bitumen are higher in liptinite-rich Donets coals than in Sabinas coal (Table 3, Figs. 3 and 4).

4.2.3. Porosity evolution

Fig. 5 shows the evolution of the porosity *vs.* R_r values in raw samples and solid residues after pyrolysis for Sabinas and Donets coals. The porosity increases from bituminous to anthracite stages. Its increase is slow with respect to that of starting material at the first stages of pyrolysis (330–360 °C) on account of the generation of both gas and liquid hydrocarbons. At the ultimate stage of thermal maturation (400 °C), the rapid increase of R_r and the development of a highly porous structure in the kerogen are the most significant features. In this study, the porosity reaches a maximum for the 360 °C–30 days pair, where the pores are completely round and often stuck together (Fig. 5). A massive production of gas is expected to occur due to secondary cracking of hydrocarbons and primary cracking of kerogen itself at this maturity level (Behar et al., 1995). It is important to keep in mind that the pore size is smaller in Sabinas coal than in Donets coal samples (Fig. 5).

The optical microscopy observations also show major changes in textural and microtextural properties associated with the corresponding structural modifications undergone by the coal samples during thermal stress. At the last stages of pyrolysis (i.e. 400 °C), the vitrinite matrix develops a texture of fine mosaic, which can be explained by the cracking of bitumen occupying the microporosity. One can observe that the development of the significant network of large vacuoles in the kerogen coincides with the increase of the pore volume.

4.3. Rock-Eval pyrolysis of extracted solid residues

In the plot $\%R_r$ *vs.* T_{max} in Fig. 6, the shaded zone shows the natural trend as proposed by Espitalié et al. (1985). Fig. 6 reveals that the T_{max} values increase linearly with increasing vitrinite reflectance for Donets and Sabinas coals (Teichmüller and Durand, 1983; Espitalié et al., 1985). Fig. 6 also shows that the artificial maturation paths of our three coal samples point out similar trends to the natural evolution of the type III kerogen reported by Espitalié et al. (1985).

Fig. 7 shows the variations of HI (mg HC/g TOC) *vs.* T_{max} for the three coals. The horizontal dashed lines represent the three-fold classification of kerogen according to Peters et al. (2005): (i) oil prone (HI > 300 mg HC/g TOC) (ii) gas and oil prone (HI of 200–300 mg HC/g TOC), and (iii) gas prone (HI of 50–200 mg HC/g TOC). Samples from Donets basins can be classified as oil- and gas-prone coals and the Sabinas

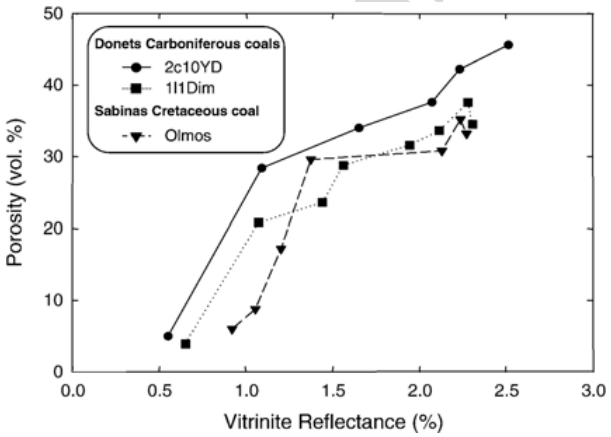


Fig. 5. Evolution of the porosity (vol.%) during artificial maturation in confined pyrolysis for two Carboniferous coals from Donets Basin (1l1 Dim & 2c10YD) and one Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos).

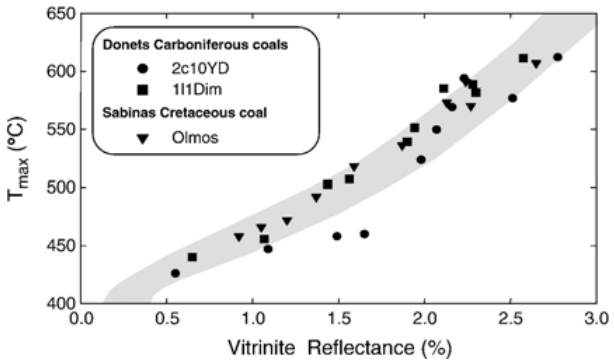


Fig. 6. Vitrinite reflectance (%) *vs.* T_{max} (°C) for the two Carboniferous coals (1l1 Dim & 2c10YD) from Donets Basin and the Cretaceous coal (Olmos) from Sabinas Basin during artificial maturation confined pyrolysis. Shaded field represents the natural coalification pathway as reported by Espitalié et al. (1985).

author's personal copy

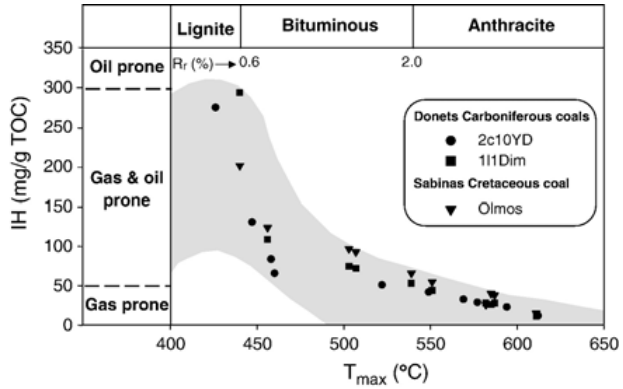


Fig. 7. Hydrogen index (HI, mg HC/g TOC) *vs.* T_{max} (°C) for the two Carboniferous coals (1l1 Dim & 2c10YD) from Donets Basin and the Cretaceous coal (Olmos) from Sabinas Basin during artificial maturation confined pyrolysis. Shaded field represents the natural coalification pathway as reported by Espitalié et al. (1985).

sample as a gas-prone coal. Donets coals lost a massive part of their initial petroleum potentialities from the beginning of experimental maturation. Sabinas coal differs mainly by a lower decrease in its hydrogen index. A clear correlation between HI and T_{max} can be observed for the three coals despite a large variability of their maceral composition. The plot HI *vs.* T_{max} shows that the artificial maturation pathways of three coals are inside the envelope of natural coalification of type III kerogen (Espitalié et al., 1985).

4.4. Solvent-extractable organic matter

4.4.1. Yields and compositions

The organic extract yields show typical trends to those observed during artificial maturation of coals: an increase up to a maximum value followed by a decline (Fig. 8). The 'oil window' occurs between R_r ~1.0% and ~2.0% for both Cretaceous Sabinas and Carboniferous Donets coals (Fig. 8). As expected from maceral analysis, the liptinite-rich Donets coals yields more organic extract than Cretaceous Sabinas coal during the heating treatment (Fig. 8). However, the liptinite content cannot explain all. Indeed, although containing less liptinite, 1l1Dim generates more extractable organic material than 2c10YD (216 mg/g TOC compared to 189 mg/g TOC) at R_r ~1.6. As a comparison, the sample no. 32362 (Monthioux et al., 1985) from Tertiary Mahakam coals (Indonesia) that have been associated with oilfields (Burrus et al., 1992; Peters et al., 2000), yielded 233 mg of organic extract per gram TOC when it was artificially heated and extracted by using a Dionex ASE 200 extractor (Li et al., 2002). Although its liptinite content is nil, the Cretaceous Sabinas coal also yields organic extract during artificial maturation. Thus, these results indicate that, in addition to liptinite, vitrinite can play a role in the generation of bitumen during confined pyrolysis of the whole coal. The most important point is that the two Carboniferous Donets coals (1l1 Dim and 2c10YD) analyzed in this study can be considered as sources for oil.

Table 4 shows that the chemical composition of bitumen recovered from raw coals is dominated by resins and asphaltenes (more than 70 wt.%). Their proportion progressively decreases whereas that of hydrocarbons increases with increasing temperature. Despite the absence of liptinite, the Cretaceous Sabinas coal also generates hydrocarbons during thermal maturation. As expected from elemental and Rock-Eval analyses, the Carboniferous Donets coals yield more hydrocarbons than the Cretaceous Sabinas coals.

4.4.2. Saturated hydrocarbons

For the most immature coals, the GC-MS fingerprints of saturated hydrocarbons are dominated by high molecular weight *n*-alkanes that typify terrestrial inputs. A typical evolution of *n*-alkanes distribution during thermal maturation in a closed pyrolysis system is exemplified by sample 2c10YD for one day heating experiment (Fig. 9). It shows that it is progressively shifted toward low molecular compounds with increasing temperature. Kinetic studies indicate that *n*-alkanes derived mainly from thermal cracking of kerogen in a temperatures range corresponding to the zone of bitumen production; the heavy compounds being generated much faster than low molecular weight *n*-alkanes from type III kerogen (Behar et al., 1997b). However, in our case, heating experiments at temperatures below 330 °C are needed to better evaluate the contribution of kerogen in the *n*-alkanes

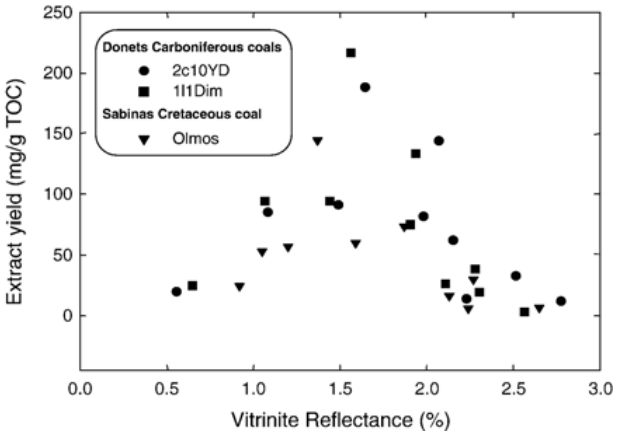


Fig. 8. Evolution of extractable organic material yields (mg/g TOC) *vs.* vitrinite reflectance (%) for the Cretaceous coal (Olmos) from Sabinas Basin and the Carboniferous coals (2c10YD and 1l1Dim) from Donets Basin during confined pyrolysis.

Author's personal copy

Table 4
Evolution of (i) the yields of aliphatics, aromatics and polars, (ii) molecular parameters C_{17-19}/total (A), C_{20-24}/total (B), C_{25-34}/total (C), Pr/C_{18} and Pr/Ph calculated from the *n*-alkanes distribution (*m/z* 57), and (iii) MPI-1 values calculated from the phenanthrenes distribution (*m/z* 178; 192) for the Carboniferous Donets coals (1l1 Dim & 2c10YD) and the Cretaceous Sabinas coal (Olmos) with time/temperature conditions during thermal maturation in confined medium

Basin	Sample	Temperature	Time	Aliphatics	Aromatics	Polars	C_{17-19}/total (A)	C_{20-24}/total (B)	C_{25-34}/total (C)	Pr/C18	Pr/Ph	MPI-1
		(°C)	(day)	(mg/g TOC)			(%)					
Sabinas	Olmos	Raw		0.6	4.7	19.4						
		330	1	3.8	10.4	41.2	21.79	37.71	40.50	0.55	3.18	1.04
		330	5	5.8	17.1	37.7	25.05	40.51	34.4	0.28	2.73	1.11
		330	30	8.2	21.0	34.1	28.81	41.55	29.6	0.19	1.60	1.23
		360	1	6.1	24.4	113.1	20.01	36.42	34.6	0.14	3.81	1.16
		360	5	9.2	22.6	44.8	31.16	40.95	27.9	0.13	1.62	1.33
		360	30	5.4	9.8	14.0	45.80	40.32	13.87	0.02	n.d.	1.33
		400	1	2.2	7.1	8.3	38.42	41.99	19.58	0.03	0.71	1.53
Donets	1l1Dim	Raw		0.62	3.90	16	20.97	35.11	43.92	0.75	4.75	0.33
		330	1	3.85	31.79	49.7	18.79	39.66	41.55	0.41	3.59	0.42
		330	5	5.83	32.59	52.61	21.31	39.97	38.73	0.23	2.77	0.51
		330	30	8.21	31.47	41.63	24.87	40.73	34.40	0.19	1.54	0.74
		360	1	6.05	39.92	143.22	23.62	39.33	37.06	0.14	3.90	0.55
		360	5	9.21	50.64	84.01	26.54	40.62	32.84	0.17	1.85	0.88
		360	30	5.40	12.79	15.37	43.85	40.89	15.26	n.d.	n.d.	0.99
		400	1	2.17	20.53	39.33	35.24	41.88	22.88	0.04	1.08	0.83
	2c10YD	Raw		0.73	3.81	19.93	n.d.	23.6	66.7	0.9	5.2	0.3
		330	1	3.39	22.70	68.01	17.5	34.6	48.0	0.5	3.7	0.4
		330	5	4.06	29.44	60.76	20.3	37.2	42.6	0.3	2.7	0.5
		330	30	4.41	29.60	40.66	23.4	37.8	38.8	0.3	1.9	0.8
		360	1	10.17	53.22	153.18	23.1	35.1	41.8	0.2	4.5	0.5
		360	5	11.48	43.80	78.25	25.5	39.2	35.2	0.1	3.7	0.8
		360	30	6.75	13.49	17.88	42.6	41.4	16.0	0.0	n.d.	0.9
		400	1	1.04	10.28	15.38	34.9	43.2	21.9	0.0	0.8	0.8

generation. For higher temperatures, there is an overlap between the generation from macromolecular materials and the cracking of formed heavy *n*-alkanes. Fig. 9 suggests that it occurs between 330 and 360 °C for one day of experimentation in confined pyrolysis. At high pressure, as used in this study (700 bars), the thermal decomposition of C_{15+} hydrocarbons occurs in liquid phase. Experimental results show that low molecular weight alkanes are the main products formed during liquid-phase thermal decomposition of hexadecane, eventhough high molecular weight alkanes were also found (Ford, 1986). At an elevated temperature the hydrocarbons-generative potential of kerogen is totally depleted and the cracking of *n*-alkanes becomes the predominant mechanism responsible for a major enrichment in light compounds. This is verified by the *m/z* 57 mass chromatogram at 400 °C for one day heating in Fig. 9.

Changes in the *n*-alkanes fingerprints can be visualized by calculating their relative abundances in the C_{17-19}, C_{20-24} and C_{25-34} ranges. The percentages drastically change at 330 °C for 30 days: the relative abundance of *n*-alkanes in the C_{25-34} range declines whereas that of the C_{17-19} range increases (Table 4). Variations with increasing temperatures are steadier for one and five days. Reviewing the data in Table 4, it is apparent that the displacement of the hydrocarbons distribution toward low molecular weight compounds occurs more intensively for Olmos followed by 1l1Dim and 2c10YD. Maturity indicators can be calculated from the *n*-alkane fingerprints. Amongst them, the Carbon Preference Index [$CPI = 0.5 \times \sum_n C_{2n+1} \times (1/\sum_n C_{2n} + 1/\sum_n C_{2n+2})$ where $n = 12$ to 16] allows us to follow the evolution of the odd predominance of *n*-alkanes in the C_{24-35} range with maturation. CPI in the C_{24-35} hydrocarbons range is high in immature coals, reflecting the contribution of wax-derived *n*-alkanes to the bitumen present at the end of diagenesis. With maturity it steadily decreases for approaching values closed to one within the oil generation window for type III kerogen, indicating a progressive disappearance of the odd predominance. Calculations carried out for the three starting coals reveal that the *n*-alkanes have almost lost their odd predominance during the natural coalification (CPI < 1.3), thus CPI has a limited applicability in this study. The relative abundance of pristane (Pr) to phytane (Ph), two isoprenoids having several organic precursors (Blumer et al., 1963; Goossens

Author's personal copy

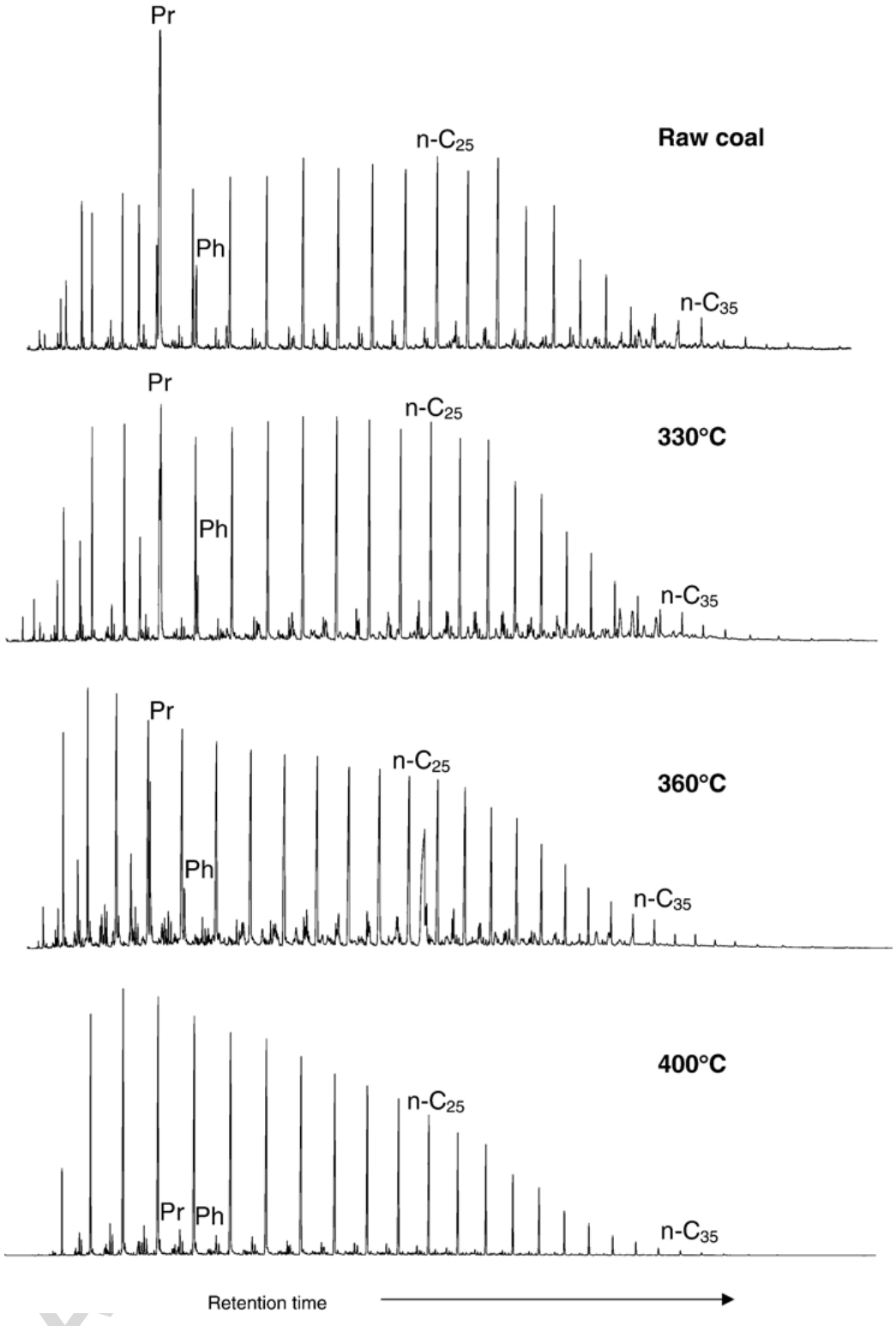


Fig. 9. Changes in the *n*-alkanes distribution (*m/z* 57) for the Carboniferous coal (2c10YD) from Donets Basin with temperature for 1 day during confined pyrolysis.

et al., 1984; Rowland, 1990; Navale, 1994), is also commonly used as maturity parameter. It has been demonstrated that the Pr/Ph ratio first increases up to around 300–350 °C, but then decreases at higher levels of maturity during confined pyrolysis of a lignite from Mahakam delta (Monthioux and Landais, 1989a; Piedad-Sánchez et al., 2005). Koopmans et al. (1999) experimentally demonstrated that the rising results from higher

amounts of precursors for Pr compared to Ph rather than different timings of generation. Radke et al. (1980) interpreted the drop as a result of a major change in involved reaction types i.e. a shift from predominantly generation to predominantly degradation reactions as the coal rank increases. Table 4 shows that the Sabinas coal is more mature than Donets coals, consistent with the vitrinite reflectance values and Rock-Eval parameters. The Pr/Ph ratios drop in the artificially maturated coals compared to starting materials, probably due to a preferential degradation of pristane relative to phytane at the time-temperature pairs selected in this study (Radke et al., 1980). The Pr/Ph ratio remains lower for Sabinas coal than Donets coals at 330 °C — 1 day. On the other hand, no significant difference can be noticed at higher temperatures and experiment duration between the three coals. No differences are also observed regarding trends and values of Ph/C_{18} ratios with the time-temperature conditions (Table 4).

4.4.3. Aromatic hydrocarbons

Phenanthrene (P) and methyl-phenanthrenes (1, 2, 3 and 9-MP) were identified (*m/z* 178 and 192, respectively) from aromatic hydrocarbons then integrated to calculate the MPI-1 (MPI-1 = 1.5 × (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP). The development of this index was based on the assumption that the stables isomers (2 and 3 methyl-phenanthrenes) are derived not only from 1 and 9-methyl-phenanthrenes by rearrangement, but also phenanthrene through methylation reactions. The MPI-1 increases then declines from vitrinite reflectance of 1.3% in a suite of coals (Radke et al., 1986). However, the vitrinite reflectance value at which the reversal is observed depends on the heating rate. Studying igneous intrusions, Raymond and Murchison (1992) showed that the applicability of MPI-1 can be extended up to vitrinite reflectance of ~2.00% for rapidly heated coals. The calculated MPI-1 values confirm the higher rank of original Sabinas coal compared to Donets coals. MPI-1 displays a relatively strong correlation with vitrinite reflectance during thermal stress in confined pyrolysis for all the studied coals up to the reversal. It is attained at vitrinite reflectance approximately 0.5% lower for the Sabinas coal (Fig. 10). Our result reveals that the applicability of MPI-1 can be extended up to 2.5% for Carboniferous coals heated in confined system. The reversed trend in MPI-1 may be interpreted as a result of change in the predominating reactions from methylation and rearrangement to demethylation (Radke et al., 1982). The shift toward higher values of vitrinite reflectance for Donets coals is probably due to difference in the chemical composition and macromolecular structure because the

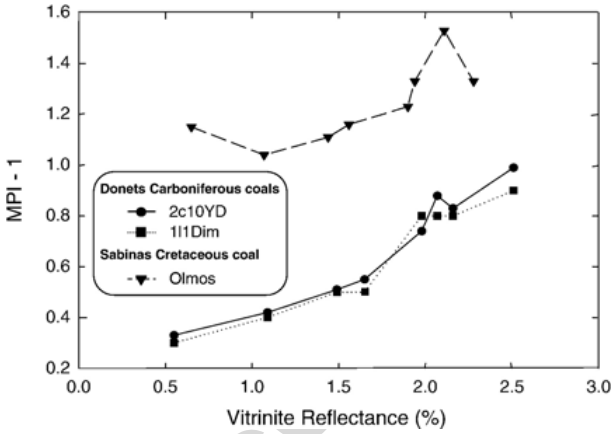


Fig. 10. Evolution of the MPI-1 *vs.* vitrinite reflectance (%R_r) for the Cretaceous coal (Olmos) from Sabinas Basin and the two Carboniferous coals (2c10YD and 1l1Dim) from Donets Basin during confined pyrolysis.

coal-forming plants changed significantly from Carboniferous to Cretaceous. This difference in the chemical composition of coals may explain why the MPI-1 values are always lower for the Carboniferous Donets coals and never exceed 1.5, even at the ultimate stage of thermal stress in confined medium. As a comparison, Piedad-Sánchez et al. (2005) obtained a maximum MPI-1 value of 1.2 during confined pyrolysis of the Carboniferous Asturian coal.

4.5. Weight loss

Gas yield is one of the most important parameters monitored during the artificial maturation experiments conducted on coals. These gases include methane and other light hydrocarbons, as well as CO_2 and H_2O. Gaseous hydrocarbons originate from cracking of kerogen, liquid organic effluents and solid bitumen in the reacting medium during heating experiments in a closed system (Erdmann and Horsfield, 2006). The thermal cracking of type III kerogen is mainly responsible for a massive production of gaseous hydrocarbons. Methane is mainly generated at high temperatures due to desalkylation reactions of coals during confined pyrolysis (Behar et al., 1995). A detailed analysis of the gas phase in our samples is in progress. Below we describe results for bulk gas evolution in Donets and Sabinas coals.

A common trend in the gas yields is observed for the three coal samples i.e. a steadily increase with increasing maturity (Fig. 11). However, the Donets coals generated significantly more gas than the Sabinas coal with increasing maturity. As a consequence, the matrix of Carboniferous Donets kerogens is more intensively affected by high temperatures than that of Cretaceous

Author's personal copy

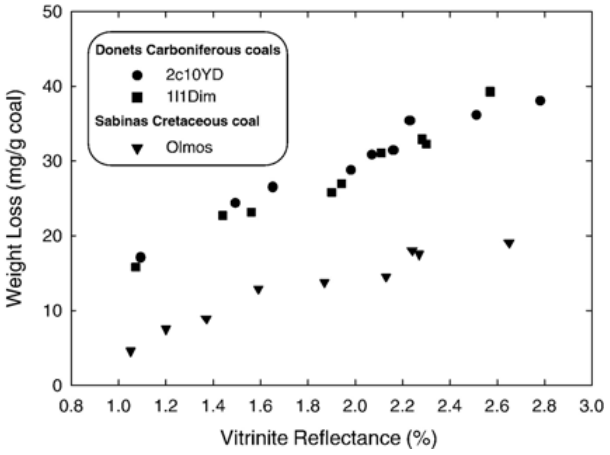


Fig. 11. Gas weight loss (mg/g of coal) *vs.* vitrinite reflectance (%R_r) for the Cretaceous coal (Olmos) from Sabinas Basin and the two Carboniferous coals (2c10YD and 1l1Dim) from Donets Basin during confined pyrolysis.

Sabinas kerogen (Fig. 5). Compared to the matrix kerogen, the bitumen contributes at a much less extent to the gas generation during thermal maturation of type III kerogen in a closed pyrolysis system. However, it is transformed in solid bitumen which degrades to give gas at very high temperatures (Erdmann and Horsfield, 2006). The more gas-prone nature of Donets during thermal maturation in confined pyrolysis, compared to Sabinas coal, may be explained by the more intense alteration of matrix kerogen combined with the higher generation of organic extract and solid bitumen in the former. This is consistent with field data (Triplett et al., 2000; Eguiluz de Antuñano, 2001).

5. Conclusion

General characterization of starting coals based on both optical microscopy and Rock-Eval pyrolysis has revealed that the Sabinas coal lies around the peak of oil generation while the Donets coals fall at the beginning of 'oil window'. Sabinas coal has a low petroleum potential and is depleted in liptinite. Contrary, elemental analysis shows that the Carboniferous coals from Donets Basin are hydrogen-rich coals containing 6–20 vol.% of liptinite with hydrogen indices higher than 250 mg HC/g TOC. Pyrolysis-GC chromatograms evidence that the two Carboniferous coals from Donets Basin selected in this study can generate non-volatile oils under further maturation.

The confined-system pyrolysis was used to estimate the generative potential for oil of Cretaceous coal (Olmos) from Sabinas Basin and Carboniferous coals (1l1 Dim & 2c10YD) from Donets Basin. Petrographic analyses evidence that the coals range from high volatile bituminous rank to semi-anthracite or anthracite (% R_r=2.5–3) with increasing temperature during confined pyrolysis. As in geological medium, liptinite is completely exhausted at a maturity stage corresponding to vitrinite reflectance values higher than 1.0%. A strong correlation is observed between Rock-Eval parameters and vitrinite reflectance during thermal maturation in confined-system pyrolysis. Plots T_{max} *vs.* %R_r and HI *vs.* %R_r show that the artificial maturation paths for the three coal samples point out similar trends to the natural evolution of the type III kerogen. Here, it is found that the changes in the physical and chemical properties of coals induced by heating experiments under confining satisfactorily reproduce the natural transformations of type III kerogen.

Data also show that Olmos (Cretaceous coal) yields little amounts of bitumen when artificially maturated in confined pyrolysis because it has already lost a major part of its petroleum potential during natural coalification. The selected Carboniferous coals (1l1 Dim & 2c10YD) from Donets coals generate more bitumen than the Cretaceous Sabinas coal, which is in line with the presence of liptinite in the former. As a comparison, the two Carboniferous coals from Donets Basin yield amounts of bitumen comparable to Tertiary Mahakam coals, which have been associated with oilfields. Whatever the studied coals in the present work, the 'oil window' occurs between 1.0%R_r and 2.0%R_r during confined pyrolysis. Cretaceous coal from Sabinas Basin can also generate hydrocarbons under further maturation. As expected, the two Carboniferous coals from Donets Basin (1l1 Dim & 2c10YD) produce more hydrocarbons that Cretaceous Sabinas coal (Olmos). Hydrocarbons are dominated by aromatics in the pyrolyzates yielded by the three coals artificially maturated in confined pyrolysis.

Increasing thermal stress induces the cracking of bitumen (secondary cracking) to form low molecular weight compounds and solid bitumen (solid bitumen). The solid bitumen content increases soon the first stage of thermal maturation, suggesting an overlap of primary and secondary cracking during confined pyrolysis of coals. A correlation can be observed between the solid bitumen content and the amounts of generated bitumen. The proportion of solid bitumen decreases in the order 1l1Dim > 2c10YD > Olmos.

The hydrocarbons occupied the porosity of coals since they are not removed from the environment of generation in a confined medium only because no water is used to separate oil from source rock. At elevated temperature, one of the reasons explaining changes in porosity during pyrolysis might be linked to the

Author's personal copy

formation of volatile decomposition products. Gas generated at the ultimate stage of thermal maturation probably induces a growth of the pores. Our results show a correlation between the porosity and the gas yields: Carboniferous Donets coals producing more gas have a higher porosity than Cretaceous Sabinas coal.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the PEMEX (Mexico) for Sabinas coal samples, V.A. Privalov (Donetsk University, Ukraine) for Donets coal samples, the Instituto Nacional del Carbon (INCAR-CSIC, Spain) for all petrographic studies, Didier Kéravis for Rock-Eval analysis (ISTO Orléans, France), the CREGU (France) and the Syria Government for there financial support and Noé Piedad-Sanchez for his help. This research was also supported by a CSIC-CNRS (Spain-France) By-Lateral Agreement (Collaboration Cooperation Accord CNRS/CSIS Project Conjoint 16226). We are indebted to three anonymous reviewers for their constructive reviews and suggestions which led to considerable improvement to the manuscript.

References

Alpern, B., Lemos de Sousa, M.J., 2002. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definition, classification, reserve-resources, and energy potential. International Journal of Coal Geology 50, 3–41.

Behar, F., Hatcher, P.G., 1995. Artificial coalification of a fossil wood from brown coal by confined system pyrolysis. Energy & Fuel 9, 984–994.

Behar, F., Ungerer, P., Kressman, S., Rudkiewicz, J.L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modeling. Revue de l'Institut Français du Pétrole 46, 151–181.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry 19, 173–189.

Behar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., Lerat, O., 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. Chemical Geology 126, 247–260.

Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié, J., 1997a. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. Organic Geochemistry 26, 321–339.

Behar, F., Tang, Y., Liu, J., 1997b. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: influence of kerogen type. Organic Geochemistry 26, 281–287.

Behar, F., Lewan, M.D., Lorant, F., Vandenbroucke, M., 2003. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. Organic Geochemistry 34, 575–600.

Bertrand, P., 1984. Geochemical and petrographic characterization of humic coals considered as possible oil source rocks. Organic Geochemistry 6, 481–488.

Blumer, M., Mullin, M.M., Thomas, D.W., 1963. Pristane in zooplankton. Science 140, 974.

Boreham, C.J., Horfield, B., Schenk, H.J., 1999. Predicting the quantities of oil and gas generated from Australian Permian coals, Bowen Basin using pyrolytic methods. Marine and Petroleum Geology 16, 165–188.

Brooks, J.D., Smith, J.W., 1969. The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas-II. Coalification and the formation of oil and gas in the Gippsland Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 1183–1194.

Burrus, J., Brosse, E., de Janvry, G.C., Grosjean, Y., Oudin, J.L., 1992. Basin modelling in the Mahakam Delta based on the intergrated 2D model Temispack. Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 21 st Annual Convention, Jakarta, 92-11.04, pp. 23–43.

Cook, A.C., Struckmeyer, H., 1986. The role of coal as a source rock for oil. In: Glenie, R.C. (Ed.), Second South-Eastern Australia Oil Exploration Symposium, pp. 419–432.

Cserna, Z., 1960. Orogenesis in time and space in Mexico. Geologishe Rundschau 50, 67–88.

Durand, B., Parratte, M., 1982. Oil potential of coals: a geochemical approach. Symposium of Petroleum Geochemistry Exploration in Europe, Glasgow, September 1982.

Eguiluz de Antuñano, S., 2001. Geologic evolution and gas resources of the Sabinas in northeastern Mexico. In: Bartolini, C., Buffler, R.T., Cantú-Chapa, A. (Eds.), The western Gulf of Mexico Basin: tectonics, sedimentary basins and petroleum systems. AAPG (American Association of Petroleum Geology) Memoir, vol. 75, pp. 241–270.

Erdmann, M., 1999. Gas generation from overmature Upper Jurassic source rocks, northern Viking Graben. Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3700. Dissertation RWTH Aachen.

Erdmann, M., Horsfield, B., 2006. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3943–3956.

Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Poulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Revue de l'Institut Français du Pétrole 32, 32–42.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Revue de l'Institut Français du Pétrole 40, 755–784.

Ford, T.J., 1986. Thermal decomposition of hexadecane: reaction mechanism. Industrial Engineering and Chemical Research 25, 240–243.

Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. Nature 312, 440–442.

Han, Z., Crelling, J.C., Zhou, Y., 1993. Fluorescence intensity and alteration of coal macerals and their relation to coalification. Organic Geochemistry 20, 677–685.

Hildenbrand, A., Krooss, B.M., Busch, A., Gaschnitz, R., 2006. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history — a case study from the Campine Basin, NE Belgium. International Journal of Coal Geology 66, 179–203.

Hill, R.J., Tang, Y., Kaplan, I.R., 2003. Insights into oil cracking based on laboratory experiments. Organic Geochemistry 34, 1651–1672.

Horsfield, B., Disko, U., Leistner, F., 1989. The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications. Geologische Rundschau 78, 361–374.

Huang, W.L., 1996. Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index. Organic Geochemistry 24, 233–241.

Author's personal copy

Huc, A.Y., Nederlof, P., Debarre, R., Carpentier, B., Boussafir, M., Laggoun-Défarge, F., Lenail-Chouteau, A., Bordas-Le Floch, N., 2000. Pyrobitumen occurrence and formation in a Cambro–Ordovician sandstone reservoir, Fahud Salt Basin, North Oman. Chemical Geology 168, 99–112.

International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994) International Committee for Coal and Organic Petrology. Fuel 77, 349–358.

International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994), International Committee for Coal and Organic Petrology. Fuel 80, 459–471.

Isaksen, G.H., Curry, D.J., Yeakel, J.D., Jenssen, A.I., 1998. Controls on the oil and gas potential of humic coals. Organic Geochemistry 29, 23–44.

Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Elie, M., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A., Zhykalyak, M.V., 2006. Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy. International Journal of Coal Geology 66, 69–107.

Katz, B.J., Kelley, P.A., Royle, R.A., Jorjorian, T., 1991. Hydrocarbon products of coals as revealed by pyrolysis-gas chromatography. Organic Geochemistry 17, 711–722.

Kholi, K.B., Thomas, N.J., Prabhu, B.N., Misra, K., 1994. Simulated petroleum generation studies by hydrous pyrolysis of a Tertiary coal from Northern Cambay Basin of India. Organic Geochemistry 21, 323–332.

Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Cook, R.A., 1994. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand. American Association of Petroleum Geology Bulletin 78, 1560–1585.

Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Boudou, J.-P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. Organic Geochemistry 29, 1–21.

Killops, S., Walker, P., Wavrek, D., 2001. Maturity-related variations in the bitumen compositions of coals from Tara-1 and Toko-1 wells. New Zealand Journal of Geology and Geophysics 44, 157–169.

Koopmans, M.P., Rijpstra, W.I.C., Klapwijk, M.M., de Leeuw, J.W., Lewan, M.D., Sinninghe Damsté, J.S., 1999. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. Organic Geochemistry 30, 1089–1104.

Kotarba, M.J., Lewan, M.D., 2004. Characterizing thermogenic coalbed gas from Polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. Organic Geochemistry 35, 615–646.

Landais, P., 1991. Assessment of coal potential evolution by experimental simulation of natural coalification. Organic Geochemistry 17, 705–710.

Landais, P., Muller, J.-F., Michels, R., Oudin, J.-L., Zaugg, P., 1989. Comparative behaviour of coal and maceral concentrates during artificial coalification. Fuel 68, 1616–1619.

Landais, P., Zaugg, P., Monin, J.-C., Kister, J., Muller, J.-L., 1991. Experimental simulation of the natural coalification of coal maceral concentrates. Bulletin de la Société Géologique de France 162, 211–217.

Landais, P., Michels, R., Elie, M., 1994. Are temperature and time the only constraints to the simulation of organic matter maturation. Organic Geochemistry 22, 617–630.

Lewan, M.D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 3691–3723.

Lewan, M.D., Williams, J.A., 1987. Evaluation of petroleum generation from resinites by hydrous pyrolysis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 71, 207–214.

Li, Y., Michels, R., Mansuy, L., Fleck, S., Faure, P., 2002. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction–application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. Fuel 81, 747–755.

Littke, R., Leythaeuser, D., 1993. Migration of oil and gas in coals. In: Law, B.E., Rice, D.D. (Eds.), Hydrocarbons from coal. Studies in Geology, vol. 38. American Association of Petroleum Geologists, pp. 219–236.

Longoria, F.J., 1984. Stratigraphic studies in the Jurassic of northern Mexico: Evidence for the origin of Sabinas basin, in the Jurassic of the Gulf Rim: Gulf Coast Section, Society for Sedimentary Geology (SEPM) Foundation. Third Annual Research Conference Proceeding, pp. 171–193.

Lu, S.-T., Kaplan, I.R., 1990. Hydrocarbon-generation potential of humic coal from dry pyrolysis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 74, 163–173.

Mansuy, L., Landais, P., Ruau, O., 1995. Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis. 1. Hydrocarbons and polar compounds. Energy & Fuel 9, 691–703.

Michels, R., Landais, P., 1994. Artificial coalification: comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. Fuel 73, 1691–1696.

Michels, R., Landais, P., Elie, M., 1994. Expected hydrogen-transfer reactions during organic matter maturation in confined and hydrous pyrolysis systems. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry Preprints 39 (3), 348–352.

Michels, R., Burkle, V., Mansuy, L., Langlois, E., Ruau, O., Landais, P., 2000. Role of polar compounds as source of hydrocarbons and reactive medium during the artificial maturation of Mahakam coal. Energy & Fuel 14, 1059–1071.

Mishra, C.S., Samanta, U., Gupta, A., Thomas, N.J., Misra, K.N., 1996. Hydrous pyrolysis of a Type III source: fractionation effects during primary migration in natural and artificially maturated samples. Organic Geochemistry 25, 489–505.

Monthioux, M., 1988. Expected mechanism in nature and in confined-system pyrolysis. Fuel 67, 843–847.

Monthioux, M., Landais, P., 1987. Evidence of free but trapped hydrocarbons in coals. Fuel 67, 843–847.

Monthioux, M., Landais, P., 1988. Natural and artificial maturations of a coal series: infrared spectroscopy study. Energy & Fuels 2, 794–801.

Monthioux, M., Landais, P., 1989a. Natural and artificial maturation of coal: non-hopanoid biomarkers. Chemical Geology 77, 71–85.

Monthioux, M., Landais, P., 1989b. Natural and artificial maturation of coal: hopanoid biomarkers. Chemical Geology 75, 209–226.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J.C., 1985. Comparison between natural and artificial series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. Organic Geochemistry 8, 275–292.

Murchison, D.G., 1987. Recent advances in organic petrology and organic geochemistry: an overview with some reference to 'oil from coal'. In: Scott, A.C. (Ed.), Coal and coal-bearing strata: Boston, Blackwell Scientific Publications, Geological Society Special Publication 32, pp. 257–302.

Navale, V., 1994. Comparative study of low and high temperature hydrous pyrolysis products of monoglyceryl diether lipid from archaebacteria. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 29, 33–43.

Author's personal copy

Pedersen, G.K., Andersen, L.A., Lundsteen, E.B., Petersen, H.I., Bojesen-Koefoed, J.A., Nytoft, H.P., 2006. Depositional environments, organic maturity and petroleum potential of the Cretaceous coal-bearing Atane formation at Qullissat, Nuussuaq Basin, West Greenland. Journal of Petroleum Geology 29, 3–26.

Peters, K.E., Snedden, J.W., Sulaeman, A., Sarg, J.E., Enrico, R.J., 2000. A new geochemical-sequence stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar Slope, Kalimantan, Indonesia. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 84, 12–44.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The biomarker Guide-2- Biomarkers in petroleum systems and Earth history. Cambridge University Press, p. 680.

Petersen, H.I., 2002. A re-consideration of the "oil window" for humic coal and kerogen type III source rocks. Journal of Petroleum Geology 25, 407–432.

Petersen, H.I., 2006. The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age. International Journal of Coal Geology 67, 221–248.

Petersen, H.I., Nytoft, H.P., 2006. Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. Organic Geochemistry 37, 558–583.

Piedad-Sánchez, N., Martínez, L., Izart, A., Suárez-Ruiz, I., Elie, M., Ménétrier, C., 2005. Artificial maturation of a high volatile bituminous coal from Asturias (NW Spain) in a confined pyrolysis system — Part I. Petrographic, geochemical and molecular studies. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74, 61–76.

Powell, T.G., Boreham, C.J., Smyth, M., Russell, N., Cook, A.C., 1991. Petroleum source rock assessment in non-marine sequences: pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales. Organic Geochemistry 17, 375–394.

Price, L.C., Barker, C.E., 1985. Supression of vitrinite reflectance in amorphous rich kerogen — a major unrecognised problem. Journal of Petroleum Geology 8, 59–84.

Privalov, V.A., Panova, E.A., Azarov, N.Ya., 1998. Tectonic events in the Donets Basin: spatial, temporal, and dynamic aspects. Geologiya i Geochimiya Goruchykh Kopalin Geology and Geochemistry Fossil Fuels 4, 11–18 (in Russian).

Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1–10.

Radke, M., Schaeffer, R.G., Leythaeuser, D., 1980. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 1787–1800.

Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1985. Organic Geochemistry, vol. 10, pp. 51–63.

Raymond, A.C., Murchison, D.G., 1992. Effect of igneous activity on molecular-maturation indices in different types of organic matter. Organic Geochemistry 18, 725–735.

Rowland, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. Organic Geochemistry 15, 9–16.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Izart, A., Elie, M., Kortensky, J., Panova, E.A., Sotirov, A., Zhykalyak, M.V., 2003. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology. International Journal of Coal Geology 55, 225–259.

Santamaría-Orozco, D.M., 1990. Ambientes sedimentarios de las rocas del Cretácico Superior en la Cuenca Carbonífera de Sabinas, Estado de Coahuila, México. Master Thesis. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. 72 p.

Saxby, J.D., Bennet, A.J.R., Corcoran, J.F., Lambert, D.E., Riley, K.W., 1986. Petroleum generation: simulation over six years of hydrocarbon formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin. Organic Geochemistry 9, 69–81.

Schenck, P.A., de Leeuw, J.W., Viets, T.C., Haverkamp, J., 1983. Pyrolysis-mass spectrometry in coal chemistry: a study of the coalification of vitrites and the typification of Australian brown coals. In: Brooks, J. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe. Geological Society Special Publication, vol. 12. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 255–265.

Schimmelmann, A., Lewan, M.D., Wintsch, R.P., 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3751–3766.

Schimmelmann, A., Boudou, J.-P., Lewan, M.D., Wintsch, R.P., 2001. Experimental controls on D/H and $^{13}C/^{12}C$ ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis. Organic Geochemistry 32, 1009–1018.

Schlepp, L., Elie, M., Landais, P., Romero, M.-A., 2001. Pyrolysis of asphalt in the presence and absence of water. Fuel Processing Technology 74, 107–123.

Stach, E., Mackowsky, M.-T., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology, 3rd ed. Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Su, K.H., Shen, J.C., Chang, Y.J., Huang, W.L., 2006. Generation of hydrocarbon gases and CO_2 from a humic coal: experimental study on the effect of water, minerals and transition metals. Organic Geochemistry 37, 437–453.

Suggate, R.P., 2002. Application of Rank (Sr), a maturity index based on chemical analyses of coals Application of Rank (Sr), a maturity index based on chemical analyses of coals. Marine and Petroleum Geology 19, 929–950.

Sun, Q., Li, W., Chen, H., Li, B., 2003. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis. Fuel 82, 669–676.

Sykes, R., Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. Organic Geochemistry 33, 1441–1455.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Report, P., 1998. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. International Journal of Coal Geology 2, 197–230.

Triplett, J., Filippov, A., Pisarenko, A., 2000. Coal mine methane in Ukraine: opportunities for production and investment in the Donets coal basin. Report is available online at http://www.peer.org.ua/Handbook/Hand_E.pdf.

Verheyen, T.V., Johns, R.B., Espitalié, J., 1984. An evaluation of Rock-Eval pyrolysis for the study of Australian coals including their kerogen and humic acid fractions. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 63–70.

Wilkins, R.W.T., George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. International Journal of Coal Geology 50, 317–361.

Xiong, Y., Geng, A., Liu, J., 2004. Kinetic-simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: application to identification and assessment of coal-derived methane from Zhongba Gas Field (Sichuan Basin, China). Chemical Geology 213, 325–338.

Author's personal copy

Chapiter V

Comparison of hydrocarbon gases (C_1-C_5) production from Carboniferous Donets and Cretaceous Sabinas coals

Le Bassin du Donets situé dans la partie SE de l'Ukraine contient un des bassins charbonniers d'âge Carbonifère les plus importants dans le monde avec des réserves prouvées de l'ordre de 60 milliards de tonne. L'épaisseur totale du charbon dans les formations carbonifères est d'environ 60m. Les mines de charbon du Donets sont parmi les plus gazéifères et les plus dangereuses au monde (Privalov et al., 1998 et Privalov, 2002). La maturité thermique de la matière organique dans les veines de charbon du Bassin du Donets a provoqué la formation d'une énorme ressource de méthane d'environ 278 billions de m^3 (Uziuk et al., 2001). Tripplet et al. (2001) estiment la ressource totale en méthane dans le Bassin du Donets à 117 billions de m^3 et la teneur en méthane récupérable des veines de charbon de 1400 à 2500 milliards de m^3. La teneur importante en méthane des veines de charbon du Bassin du Donets présente un fort potentiel pour les projets concernant le gaz de charbon (Privalov et al., 2004; Alsaab e al., 2007a). D'autre part, il représente aussi un problème sérieux de sécurité minière, attendu que les coups de grisou constituent un risque minier important qui est responsable de nombreux accidents mortels (Privalov et al., 2004).

En sus de l'importance du charbon et du gaz de charbon comme ressources énergétiques, le CH_4 est encore un important gaz à effet de serre dont la concentration atmosphérique a été augmentée à un taux de 1% annuellement (Tyler, 1991). Par exemple dans le Bassin du Donets seulement 13% du total du méthane généré à partir des veines de charbon sont détectés par le système de dégazéification pendant l'activité minière, mais seulement 30% du méthane capturé sont utilisée comme ressource énergétique ; ainsi l'émission de grande quantité de méthane des veines de charbon du Donets contribue à l'effet de serre (Tripplet et al., 2001).

Le Bassin de Sabinas contient des charbons très gazéifères d'âge Crétacé supérieur (Maestrichtien) dans deux veines de charbon bitumineux haut à moyennement volatil (Gentzis et al., 2005). Brunner et Ponce (1999) ont estimé à 12,2 milliards de tonne les charbons d'âge Maestrichtien de l'état de Coahuila. Le charbon d'Olmos est considéré comme une ressource potentielle de gaz naturel, où les veines de charbon ont une épaisseur comprise entre 1,5 et 4m (Gentzis et al., 2005 ; Eguiluz de Antuñano, 2001), et la moyenne de la teneur

en gaz des charbons de Olmos est de 8 à 15 m^3 par tonne de charbon avec 98% de méthane du total des gaz absorbés dans le charbon (Eguiluz de Antuñano, 2001). Le rapport de Minerals Monclova présenté par Santillan-Gonzales (2004) rapportait une teneur moyenne in situ de gaz dans les charbons du Bassin de Sabinas de 10 à 14 m^3 par tonne de charbon (98% de méthane) avec une ressource totale en gaz dans le charbon du Maestrichtien estimée à environ 1,22 10^{11} m^3 à 2,2 10^{11} m^3.

Les travaux de Law et Rice (1993), Peterson (2006), Béhar et al. (1995) et Taylor et al.(1998) présentèrent les formations à charbon comme à la fois des roches mères et roches réservoirs pour le gaz. D'après le travail d'Alsaab et al. (2007b) les charbons du Donets et de Olmos ont différentes capacités de générer du pétrole pendant les expériences de chauffage en système confiné ; les charbons du Donets qui sont moins matures et plus riches en liptinite et desmocollinite (ou collodetrinite) produisent plus d'huile que le charbon Olmos. Et qui plus est, ils ont observé une croissance de la porosité avec le rang du charbon pour les charbons du Donets et de Sabinas à cause du craquage de l'huile générée pendant la pyrolyse en deux phases de bitume solide et beaucoup de composés légers (méthane en particulier). Given (1984), Derbyshire et al. (1989), et Erdman et Horsfield (2006) ont montré que le pétrole généré par le charbon tend à être adsorbé dans les micropores de la vitrinite; éventuellement ce pétrole piégé est converti en gaz quand les charbons deviennent plus matures sous une contrainte thermique croissante. Ainsi il est généralement accepté que le charbon peut générer une importante quantité de méthane et probablement emmagasiner un grand volume de gaz généré, si les conditions de piégeage sont favorables. Afin de prédire les hydrocarbures accumulés dans les réservoirs et à cause de l'impossibilité de quantification directe des hydrocarbures générés pendant le processus de la houillification à cause de leur migration et de leur perte, diverses méthodes ont été proposées pour estimer la quantité d'hydrocarbures produite par un charbon en laboratoire. La méthode la plus connue est l'expérience de chauffage au laboratoire qui permet de simuler le processus de houillification naturelle en appliquant des températures de chauffage croissantes avec des durées expérimentales courtes (Tissot et al., 1971 ; Huc et Durand, 1973 ; Stach et al., 1982). Des systèmes ouverts, fermés, aqueux et confinés furent conçus dans cet

objectif. Monthioux (1988) pensait que le système de réaction naturelle devait être considéré comme quasi-confiné dans le cas de charbon du fait de leurs propriétés physiques et chimiques. Dans ce cas, la pyrolyse en système fermé non-aqueux utilisant des tubes en verre (Horsfield et al., 1989) ou des cellules en or (Monthioux et al., 1985) peut être appropriée pour simuler la houillification naturelle et pour estimer la génération des hydrocarbures pendant l'évolution des bassins sédimentaires. D'un autre côté, Béhar et al. (2003) ont comparé la maturation artificielle du lignite (type III) dans la pyrolyse ouverte, fermée non-aqueuse et fermée aqueuse; et ont observé une légère croissance du total des hydrocarbures gazeux pour la pyrolyse non-aqueuse avec la croissance de la maturité. Kotarba et Lewan (2004) ont montré que les quantités de gaz thermogéniques produits par la pyrolyse non-aqueuse à partir de lignites de Pologne sont 1,29 fois plus grandes que par la pyrolyse aqueuse. Su et al. (2006) ont comparé la maturation artificielle de charbon Miocène de Chine (échantillon de départ à 0,35 % R_r) en pyrolyse confinée aqueuse et non-aqueuse. Ils ont trouvé des valeurs de gaz 1 ,6 fois plus grands pour la pyrolyse non-aqueuse que pour la pyrolyse aqueuse. Donc, quoique la quantité relative de gaz produit par la pyrolyse aqueuse soit très faible et les volumes de gaz mesurés dans les charbons soient faibles dans le système naturel, nous ne pouvons pas dire que la méthode aqueuse soit la meilleure méthode pour simuler les processus naturels comme Kotarba et Lewan (2004) l'ont rapporté, à cause de la migration de gaz quand la capacité d'adsorption est dépassée. La seconde méthode est la modélisation numérique qui estime la quantité d'hydrocarbures générée en utilisant la variation de la composition en éléments majeurs (C-H-O) en fonction du rang du charbon. Dépendant des données élémentaires utilisées, du rang de départ, et des hypothèses faites sur les produits générés, il a été estimé qu'environ 100 à 300 cm^3 de CH_4 par gramme de charbon sont générés (Jüntgen et Karweil, 1966 ; Levine, 1987 ; Ermakov et Skorobogatov, 1984 ; Hunt, 1996 ; Meissner, 1984 ; Welte et al., 1984). La teneur en méthane estimée par cette méthode est comprise entre 150 et 200 cm^3 par gramme de charbon, cette teneur dépend fortement de la composition élémentaire et macérale et aussi du niveau de maturité du kérogène étudié (Clayton, 1998 ; Rice, 1993).

Récemment l'étude de modélisation a utilisé des données expérimentales de chauffage comme les modèles cinétiques pour simuler l'évolution naturelle de la

matière organique et pour estimer la génération des hydrocarbures pendant l'évolution des bassins. Bien que tout ce travail considérable ait été fait pour estimer la génération des hydrocarbures, jamais une relation directe entre la maturité de la matière organique ($\%R_r$) et la génération d'hydrocarbures (comme le CH_4 dans ce travail) ne fut proposée. Jüntgen et Karweil, 1966 ; Levine, 1987 ; Hunt, 1996 ; Meissner, 1984 ; Welte et al., 1984 ; Lewan, 1993 ; Clayton, 1988, tracèrent les graphes des hydrocarbures liquides et gazeux générés en appliquant des modèles numériques obtenus par l'analyse élémentaire et différents types de pyrolyse en fonction de la maturité thermique du kérogène, mais ils ne proposèrent pas de relation directe pour calculer la production d'hydrocarbures. Clayton (1988) assura que la modification de la réaction stoechiométrique présumée utilisée dans les modèles numériques peut changer fortement le type et la quantité d'hydrocarbures générés. Béhar et al. (2003) montra que ces quantités et types d'hydrocarbures variaient pour le même échantillon en utilisant différentes techniques de chauffage.

Cependant, jusqu'à maintenant les modèles cinétiques sont présentés comme le meilleur chemin pour estimer la génération des hydrocarbures dans les bassins sédimentaires bien que des approximations considérables s'appliquent dans cette approche (Espitalié et al., 1987 ; Burnham, 1989 ; Béhar et al., 1991, 1992, 1995, 1997, 2003 ; Ungerer, 1990 ; Michels et al., 1994). Donc dans ce travail nous proposons une relation quasi-linéaire entre la génération du méthane et le niveau de maturité pour le charbon du Donets. La généralisation de cette relation ne peut pas être appliquée aux charbons de compositions variées dans les bassins sédimentaires. Car de nombreux facteurs doivent être pris en compte tel que la composition macérale et élémentaire des charbons étudiés, le niveau de maturité, le type et les conditions de technique de chauffage utilisée et la sûreté des données de réflectance de la vitrinite.
Sommairement, les objectifs principaux de ce travail sont de :

1) comparer la capacité de trois charbons différents de deux âges différents (Carbonifère et Crétacé) à générer des hydrocarbures gazeux.
2) Proposer une relation linéaire directe entre la génération du méthane et la maturité des charbons du Carbonifère dans le Bassin du Donets
3) Utiliser cette relation pour construire une carte de génération du méthane dans le Bassin du Donets et comprendre la migration du gaz.

Comparison of hydrocarbon gases (C_1-C_5) production from Carboniferous Donets (Ukraine) and Cretaceous Sabinas (Mexico) coals

D.Alsaab[1], M.Elie[1], A.Izart[1*], R.F. Sachsenhofer[2], V.A.Privalov[3], I. Suarez-Ruiz[4]
L. Martinez[1]

1. G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP-239, 54506 Vandoeuvres-lès-Nancy-France
2. Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Strasse 5, A-8700 Leoben, Austria
3. Donetsk National Technical University, Artem str., 58, UA- 83000 Donetsk, Ukraine
4. Instituto Nacional del Carbón - (INCAR) - CSIC. Ap.Co., 73, 33080-Oviedo, Spain

[*]Corresponding author
E-mail address: izart.alain@wanadoo.fr

"Article Accepté à International Journal of Coal Geology"

Abstract

The main purpose of this contribution is to compare the ability of Carboniferous coals from the Donets Basin of the Ukraine and Cretaceous coal from the Sabinas Basin of the Mexico to generate hydrocarbon gases (C_1-C_5). Two bituminous coals from the Donets Basin (2c10YD and 1l1Dim; 0.55 and 0.65 $\%R_r$ respectively) and one bituminous coal from the Sabinas Basin (Olmos, 0.92 $\%R_r$) were studied using heating experiments in a confined pyrolysis system. The highest rank reached during the heating experiments corresponds to the anthracite stage (2.78 and 2.57 $\%R_r$) for the 2c10YD and 1l1Dim coals and (2.65 $\%R_r$) for the Olmos coal. The composition of the generated (C_1-C_5) gases was evaluated using a thermodesorption-multidimensional gas chromatography. The results show that the Carboniferous Donets coals produced more wet gas and methane during pyrolysis than the Cretaceous Olmos coal. This is probably due to their higher liptinite (6-20%) and collodetrinite content and to the loss of a major part of the petroleum potential of the Olmos coal during natural coalification.

C_2-C_5 compounds are mainly derived from the cracking of liquid hydrocarbons. Ethane is the most stable compound and formed from the cracking of higher hydrocarbon component.

Large amounts of methane (up to 81 mg/g coal for the Donets coals and 50 mg/g coal for the Sabinas coal) were formed at high temperatures by cracking of previously formed heavier hydrocarbons and by dealkylation of the coal matrix. A linear relationship was observed between methane generation and the maturity level of both coal types.

Keywords:

Artificial maturation; confined pyrolysis; coal; methane; Donets Basin; Sabinas Basin.

1. Introduction

The Donets Basin in the SE part of Ukraine contains one of the major late Paleozoic coal basins in the world with proven reserves in the order of 60 Gt. Total coal thickness in Carboniferous formations is about 60 m. The Donets coal mines are among the gasiest and the most dangerous in the world (Privalov et al., 1998 and 2003 and Privalov, 2002). Thermal maturation of coals and dispersed organic matter in the Donets Basin resulted in the formation of an enormous methane resource of about 278 trillion m^3 (Uziyuk et al., 2001). Triplett et al. (2001) estimated the total methane resource in the Donets Basin from coals to be 117 trillion m^3 and the methane content in recoverable coal seams at 1,400 to be 2,500 billion m^3. The high methane content in coal seams in the Donets Basin presents a high potential for coal bed methane recovery (Privalov et al., 2004a; Alsaab et al 2007a). On the other hand it represents a severe mine safety problem, where coal and gas outbursts constitute a major mining hazard and account for many fatalities (Privalov et al., 2004a and b). As well, as an energy resource, CH_4 is a greenhouse gas whose atmospheric concentration has been increasing at a rate of about 1% annually (Tyler, 1991). For instance in the Donets Basin only 13% of the total generated methane from coal beds is detected in the degasification system during coal mining activity. Only 30% of that captured methane is used as an energy

resource. Thus the emissions of large amounts of methane from Donets coal beds contribute to the gas greenhouse effect (Triplett et al., 2001).

The Sabinas Basin in Mexico contains Upper Cretaceous (Maastrichtian Age) very gassy coals (the Double Seam) in the Olmos Formation, of high- to medium-volatile bituminous rank (Gentzis et al., 2005). Brunner and Ponce (1999) estimated the presence of 12.2 billion metric tons of coal in the Maastrichtian coals in Coahuila State. Olmos coal is considered as a potential resource of natural gas, with coal seams ranging in thickness from 1.5 to 4 m (Eguiluz de Antuñano, 2001; Gentzis et al., 2005). The average of gas content of Olmos coals is of 8 - 15 m^3/ton (Eguiluz de Antuñano, 2001). Coal bed methane is mainly methane (98%) (Eguiluz de Antuñano, 2001; Gentzis et al. 2006). The amount of adsorbed methane in Olmos coal formation is still under investigation. Gentzis et al. (2006) estimated this amount to be more that 9 cm^3/g, and that in some mines such as Esmeralda Mine the adsorption capacity at a depth of 300 m is as high as 15 cm^3/g. A report by Minerales Monclova (Santillan-Gonzalez, 2004) indicated an average in-situ content of gas in the coals of Sabinas Basin of 10 - 14 m^3/ton (98.5 % methane) with gas total resource in Coahuila estimated between 1.22 x 10^{11} m^3 and 2.2 x 10^{11} m^3.

Previous studies by Law and Rice (1993), Béhar et al., (1995), Taylor et al. (1998), and Petersen (2006) presented coals as being both gas-prone source rocks and reservoir rocks. In accordance with the work of Alsaab et al. (2007b), the Donets and Olmos coals have different abilities to oil generation during heating experiments in a confined system; the Donets coals, which are less mature and richer in liptinite and collodetrinite produce more bitumen than the Olmos coals. Moreover, Alsaab et al. (2007b) observed an increase in the porosity with increasing coal rank for both the Donets and Sabinas coals and attributed that to the cracking of bitumen generated during pyrolysis into solid bitumen and an abundance of light compounds (methane in particular). Given (1984), Derbyshire et al. (1989) and Erdmann and Horsfield (2006) showed that the oil generated by coal tends to be adsorbed in the micropores of vitrinite; eventually this trapped oil is converted to gas as the coal matures under increasing thermal stress. Thus, it is generally accepted that coal can generate an important amount of methane and store a large volume of generated gas, if the entrapment conditions are favourable. Ritter and Grover (2005) related the absorption capacity of generated petroleum (C15+ hydrocarbons) in the coal matrix, the later secondary cracking during subsequent maturation and the generation of light hydrocarbon compounds when cracking becomes more dominant. They revealed that

expulsion begins relatively late and that the expelled hydrocarbons consist of C_1 to C_5 hydrocarbons and heavy aromatics.

Prediction of the volume of hydrocarbons (HCs) stored in reservoirs is difficult due to the impossibility of directly quantification of the HCs amounts generated during coalification. Thus, two laboratory methods were proposed. The best known method is heating experiments which allow us to simulate the natural coalification process by applying increased heating temperatures and shortened time (Tissot et al., 1971; Huc and Durand, 1973; Stach et al., 1982). Open, closed, hydrous and confined systems were established to meet this objective. Monthioux (1988) showed that the natural reaction system should be considered as 'quasi confined' in the case of coals because of their physical and chemical properties. In this case, non-hydrous closed pyrolysis system using glass tubes (Horsfield et al., 1989) or gold cells (Monthioux et al., 1985) can be used to simulate natural coalification and estimate HCs generation during basin evolution. Béhar et al. (2003) compared artificial maturation of lignite (Type III) in open non-hydrous, closed non-hydrous and closed hydrous pyrolysis and observed in generally a slight increase in the total HC gas for both non- hydrous pyrolysis with an increase in maturity. Kotarba and Lewan (2004) showed amounts of thermogenic gases produced by non-hydrous pyrolysis from lignites of Poland are 1.29 times greater than by hydrous pyrolysis. Su et al. (2006) compared artificial maturation of Miocene coal from China (starting 0.35 $\%R_r$) with confined hydrous and confined non-hydrous pyrolysis and found 1.6 times more gas generated for non-hydrous than for hydrous pyrolysis. We think that each of these pyrolysis systems must be viewed as additional, not as replacement. An open system pyrolysis experiment enables us to simulate the primary cracking reactions of organic matter, while closed and hydrous pyrolysis systems take into account both primary and secondary cracking. As hydrous pyrolysis is limited by the maximum pyrolysis temperature due to excessive water and its critical point, the complete reaction of gas generation cannot be reached at the end of pyrolysis. Because of the strong adsorption capability, the early generated products (heavy hydrocarbon) will be prevented from expulsion from the coal sample and undergo secondary cracking into gas. Therefore, a dry, confined system pyrolysis was employed in this study to simulate gas generation from coal at three different temperatures (330, 360 and 400°C).

The second method is through the use of numerical models to estimate the amount of generated HCs by using the changes in major elemental composition (C-H-O) with coal rank. Depending on the elemental data employed, starting rank, and assumptions made about the products, it has been estimated that about 100 to 300 cm^3

CH_4/g can be generated from the coals of the following papers (Jüntgen and Karweil, 1966; Jüntgen and Klein, 1975; Meissner, 1984; Ermakov and Skorobogatov, 1984; Welte et al., 1984; Levine, 1987; Hunt, 1996). Rice (1993) and Clayton (1998) estimated the methane yield by using numerical models method to be in the range of 150-200 cm^3/g with yield depending strongly on the elemental and maceral composition and also the maturity level of kerogen.

The purpose of this paper is not to compare different pyrolysis methods nor to propose a kinetic study, but to compare the ability of two different coals (Carboniferous and Cretaceous) from two basins (Donets and Sabinas) in order to determine the CBM potential in these basins. This paper is a continuation of the paper (Alsaab et al., 2007b) that concerned the production of oil and pyrobitumen by the same samples under the same artificial maturation by confined pyrolysis system.

2. Geological settings

2.1 Donets Basin (Donbas)

The Donets Basin, named Donbas by Ukrainian geologists is located in the south-eastern part of Ukraine, extending into Russia (Figure 1). Geologically, the Donets Basin represents a large bending flexure that covers an area of approximately 60,000 km^2 (Triplett et al., 2001; Sachsenhofer et al., 2002 and 2003). Geologically, the Donbas is located between the Dnieper-Donets Depression Basin and the buried Karpinsky Ridge within the limits of continuous Devonian rift system that developed along the margin of the East-European Craton (Chekunov, 1976; Chekunov et al., 1992; Stovba et al., 1996). Among the set of rift structures the Donets Basin is the most anomalous segment: it stands out by its up to 24 km sedimentary column with prominent inversion (Stovba et al., 1996). The thickness of the Carboniferous coal measures in the Donets Basin increases from the basin margins towards the basin centre and in a southeastern direction. Maximum Carboniferous thickness is about 14 km. The coal-bearing strata consist of cyclic successions of marine, continental and transitional facies (Izart et al., 2006; Sachsenhofer et al., 2003). There are over 330 identified Carboniferous coal seams to a depth shallower than 1800 m. However, only a hundred seams are considered mineable due to either thin seam thickness or depth constraints (Privalov et al., 1998). Two high volatile bituminous coals from the Donets Basin (Figure 1) were selected for the laboratory experiments: Sample 2c10YD (R_r = 0.55 %) is from the Serpukhovian c_{10} seam

(Yuzhno Donbasskaya 1 mine). Sample 1l1Dim (R_r = 0.65 %) is from the Moscovian l_1 seam (Dimitrova mine).

2.2 Sabinas Piedras Negras Basin

The Sabinas Basin, Mexico (Figure 2) encompasses an area of about 37,000 km^2. The Sabinas Basin initially developed on the margin of the North American craton during the early Mesozoic opening of the Gulf of Mexico with a preferential direction NW–SE (transtensional or extensional phase), and then it folded during the Laramide Orogeny (compressional phase) (Cserna, 1960; Longoria, 1984; Santamaría-Orozco, 1990). The most important source rocks in this basin correspond to the following formations: Olmos (Maastrichtian), Eagle Ford (Late Cretaceous), la Peña (Early Cretaceous), la Virgen (Early Cretaceous), and la Casita (Late Jurassic) (Eguiluz de Antuñano, 2001). A vitrinite-rich coal from Olmos (Maastrichtian) of the MIMOSA coal mine was selected for this study.

3. Methodology

3.1 Confined-system pyrolysis

The unextracted coals were subjected to heating experiments in a confined-pyrolysis system (Monthioux, 1988). About 1 g of powdered and sieved coal (< 250 μm) was placed inside a gold cell (L = 5 cm, i.d. = 1 cm). The loaded gold tubes were evacuated and purged with argon twice over to minimize atmospheric gases, and were then welded under an argon atmosphere. The sealed gold cells were placed into high- pressure autoclaves and isothermally heated at 330, 360 and 400 °C for different periods of times (1, 5 and 30 days) and under an external hydrostatic pressure of 700 bar. Temperature was controlled by an internal thermocouple in contact with the gold cells (accuracy ±1 °C).

3.2 Geochemical analysis of organic effluents

After the pyrolysis runs, the gold cell was placed in an oven at 250°C. The system was closed and evacuated before piercing the gold cell. The thermovaporizable content of the gold cell expanded into the system and filled the sample loop of a Valco Valve. After an equilibration time of 30 min and following the measurement of the effluents pressure, an aliquot fraction of 0.5 ml was injected via the Valco valve, without fractionation, into a HP 5890 Series II gas chromatograph with a flame ionisation

detector to identify and to quantify the C_1-C_{14} fraction (Gérard et al., 1994). The capillary column used was a DB-5 J&W Scientific (60 m x 0.32 mm i.d. with 0.45 μm film thickness). The temperature program was 0°C for 3 min followed by a rise to 300°C at 6°C/min and finally an isothermal stage at 300°C for 15 min. Hydrogen was used as a carrier gas (1 ml/min flow rate). The quantitative accuracy of the method is better than 6% (Burklé-Vitzthum et al., 2004).

Then, the gold tubes were opened and extracted using a Dionex extractor ASE 200 with dichloromethane as solvent (Alsaab et al., 2007b). The soluble C_{14+} fractions were evaporated, weighed and the asphaltenes were removed with *n*-heptane.

3.3 Petrographic and Geochemical analyses of kerogen

Unextracted aliquots of raw and heated coals were prepared for petrographic analysis. Random vitrinite reflectance measurements were carried out in accordance with ISO 7405-5 (1994a) on raw coals and solid residues using a MPV-Combi Leitz microscope. Maceral analysis of coals were also performed according to ISO 7404/3 (1994b) norm and the new ICCP system for vitrinite maceral group nomenclature (ICCP, 1998).

Extracted aliquots of raw and heated coals were analyzed using a Vinci Rock-Eval 6 instrument at ISTO (Orléans, France) to determine total organic carbon (TOC), T_{max} (°C) and petroleum potential HI (mg HC/g TOC). Their C, H, and O contents were determined by using a CHNS-932 Leco microanalyzer.

The starting coals samples were characterized by using elementary analysis, petrography study and Rock-Eval analysis (Table 1). This table shows that the three starting coals have a high volatile bituminous rank, that Olmos coal reached the peak of oil generation during the natural coalification whereas both Donets coal samples fall into the onset of the ‘oil window’, not that elementary analysis and petrographic observation ensure this trend of maturation of these three coal samples.

4. Results and Interpretation

Table 2 and Figures 3a, b and c summarize the evolution of the amounts of methane and wet gases (C_2, C_3, iC_4, C_4, iC_5, C_5) produced by pyrolysis in a confined system from 2c10YD, 1l1Dim and Olmos coal samples as a function of coal rank (%R_r). In general terms, the generation of hydrocarbon gas starts at 1.0%R_r. Table 2 and Figure 3 reveal that:

- During short heating time and at low temperature (1 day, 330 °C), low amounts of methane equal to 2.1 - 2.5 mg/g coal for the 2c10YD & 1l1Dim samples and 0.24 mg/g coal for the Olmos sample were generated, while the vitrinite reflectance (R_r) increases to ~ 1.1% for all three coals.

- A quasi-linear increase in methane generation is observed for the three coal samples with the increasing maturity. At relatively long time (30 days) and high temperature (400 °C), methane generation is 72.3 (2c10YD), 80.7 (1l1Dim) and 50 mg/g coal (Olmos). In this experiment R_r values increase to 2.78 - 2.57% for the 2c10YD and 1l1Dim samples and 2.65 for the Olmos sample. It is clear that the Donets coals have a better ability to generate methane than the Olmos coal.

- The peak of C_3-C_5 generation is attained at a maturity level of ~ 2.15 %R_r for the three coals, with amounts of 41-63 mg/g coal for the 1l1Dim and 2c10YD samples and 14 mg/g coal for the Olmos sample.

- Ethane reached peak of generation at a vitrinite reflectance of 2.24 %R_r for the Olmos sample and 2.28 - 2.51 %R_r for the 1l1Dim and 2c10YD samples; the maximum quantity of ethane generated was of 68 - 71 mg/g coal for the 1l1Dim and 2c10YD samples and of 40 mg/ g coal for the Olmos sample.

Alsaab et al. (2007b) observed that the Carboniferous Donets coals can be considered as better source for oil than the Olmos coal which can generate only small amounts of oil upon artificial maturation in a confined pyrolysis system. Alsaab et al. (2007b) revealed that the organic extract yields show typical trends to those observed during artificial maturation of coal: an increase up to a maximum value followed by a decline. They found also that, the “oil window” occurred between R_r ~ 1.0% and 2.0% for the Donets and Olmos coals; that the peak of bitumen generation (Table 3) occurred at R_r 1.6-1.7% for the 1l1Dim and 2c10YD coals and at 1.4% for the Olmos coal. Similar results were obtained by Petersen (2002) who showed that the “oil-window” for humic coals and kerogen type III ranges between R_r= 0.85% and 1.8%. The range of this window must depend on type of macerals. The 1l1Dim coal generated more oil than the 2c10YD coal despite its poorer liptinite content. The authors explained this trend by the role of the hydrogen-rich vitrinite (‘desmocollinite’, collodetrinite according to ICCP (1998)) in the generation of oil. The same explanation for the ability of the Olmos coal to generate oil, despite the absence of liptinite in the Olmos unheated coal (Table 1). The pyrolysis gas chromatography of Donets and Olmos coals indicated

high relatively capacity for oil generation from the Donets coal, and the abundance of aliphatic groups relative to aromatic groups is higher for the Donets coals that for the Olmos coal (Alsaab et al., 2007b).

All previous observations allow us to suggest that:

- The C_3-C_5 compounds are mainly derived from the cracking of heavier hydrocarbons (bitumen). The amount of generated C_3-C_5 hydrocarbons is higher for the two Donets coals than for the Olmos coal (Table 2). This is probably due to: i)- the higher liptinite (6-20%) and collodetrinite (60-80%) contents of the Donets coals and ii)- the loss of a major part of the Olmos coal petroleum potential during natural maturation as a result of its higher maturation (Table 1). Rice et al. (1989) observed a correlation between the presence of collodetrinite and high C_{2+} compounds produced from coals in the San Juan Basin. In accordance with Bertrand (1984), Killops et al. (1994), Suggate (2002) and Wilkins and George (2002) some vitrinite group macerals (including collodetrinite) have the potential to generate heavy hydrocarbons. Detrovitrinite is the dominating vitrinite maceral subgroup in the c_{10} and l_1 seams in Donets Basin (Sachsenhofer et al., 2003), thus it is not surprising that the Donets coals can generate more non-volatile and wet-gases hydrocarbons than the Olmos coal.

- Decreasing abundance of the C_3-C_5 hydrocarbons started at 2.16 - 2.11 $\%R_r$ for the 2c10YD and 1l1Dim coals and at 2.13 $\%R_r$ for the Olmos coal (Figure 3 and Tables 2 and 3). This can be explained by their degradation or cracking into lighter compounds (C_2 and CH_4). It has expected that the Donets coals would generate more ethane than the Olmos coal. At higher rank (2c10YD: 2.51% R_r; 1l1Dim: 2.28 $\%R_r$; Olmos: 2.27% R_r) the ethane is degraded (Figure 3 and Tables 2 and 3) and transformed to methane. Thus, ethane is more stable than C_3-C_5 compounds during pyrolysis and may originate directly from the coal matrix and/or from the cracking of heavier hydrocarbons (oil and C_3-C_5). Similar results were obtained by Béhar et al. (1995) during closed system pyrolysis of Morwell and Mahakam coals, where the peak C_2 -C_5 generation occurred at 2.04 to 2.23$\%R_r$ (Morwell coal) and 2.0 to 2.1 $\%R_r$ (Mahakam coal). Béhar et al. (1992) showed that ethane is more stable than C_3-C_5 compounds and that it can be derived from the cracking of heavier components. Piedad-Sanchez et al. (2005) obtained a peak of C_2-C_5 generation at vitrinite reflectance of 2.24 $\%R_r$ for a bituminous Carboniferous coal sample from the Asturias Basin (Spain) pyrolysed in a confined pyrolysis system.

- Within the oil window (located between R_r ~ 1.0% and 2.0%; Alsaab et al., 2007b) the methane generated ranges from 2 – 44.6 mg/g coal for the Donets coals and from 0.24 - 16 mg/g coal for the Olmos coal. In the ultimate maturation stage (at 400 °C and 30 days corresponding to 2.6 to 2.8 $\%R_r$) this amount reaches ~ 72- 80 mg/g coal for the Donets coals and ~ 49 mg/g coal for the Olmos coal (Figure 3 and Table 2). Moreover Alsaab et al. (2007b) observed that the Donets and Olmos coals can produce low molecular weight compounds and two groups of solid bitumen (Table 3). The first generated solid bitumens (group I) are degraded with increasing maturity, for producing not only gas but also more mature solid bitumens (group II) as demonstrated by an increase of solid bitumens from group II (Table 3) that is observed at 2.1 to 2.2 $\%R_r$ only for Donets coals. The degradation of solid bitumen at high maturity level can participate in the methane generation.

Figure 4 shows a slight increase in the yield of methane relative to wet gases within the first part of oil window (between 1.0 – 1.5 $\%R_r$) in terms of $[C_1/ (C_1+C_2+C_3)]$ ratios. Then Gas dryness increases intensely after the occurrence of the peak of oil generation for both the Donets and Sabinas coals. This increase can be explained by the high amount of methane generated after 1.5 $\%R_r$ by the cracking of heavier hydrocarbon compounds (bitumen in particular) and probably by the demethylation of the coal matrix (Su et al., 2006). Michels et al. (2002) showed that methane can be generated directly from the cracking of kerogen and hydrocarbon liquids (polars and C_{6+}) in successive closed pyrolysis experiments using Mahakam coal. They found that $[C_1/ (C_1+C_2+C_3)]$ ratios increased during maturation when pyrolysis temperatures increased from 340 °C to 470 °C. Thus, at the lowest maturity level the methane is produced directly from demethylation of the coal matrix (primary cracking) and from both primary and secondary cracking of all oil, solid bitumen and C_2-C_5 compounds at the highest maturity stage. Our results are in agreement with the findings of Béhar et al. (1992). Methane is generated at high temperatures under very severe thermal conduction from C_2-C_5 compounds. Relatively more bitumen, wet gas, solid bitumen and methane were observed during pyrolysis of the Carboniferous Donets coals versus the Cretaceous Olmos coal.

5. Conclusion

The generation of hydrocarbon gases from two high volatile bituminous coals from the Donets Basin in Ukraine and one bituminous coal from the Sabinas Basin in Mexico has been studied using pyrolysis experiments in a confined system. The highest rank reached during the heating experiments corresponds to the anthracite stage (2.65 - 2.78 $\%R_r$). The results show that:

- More oil, wet gas, solid bitumen and even methane were produced during the pyrolysis of the Carboniferous Donets coals than from the Cretaceous Olmos coal. This is probably due to the higher liptinite (6-20%) and collodetrinite contents of the Donets coals. The loss of a major part of the Olmos coal petroleum potential during coalification, because of its higher maturity, reduces its capacity for gas generation.
- Ethane is more stable than C_3-C_5 compounds during pyrolysis evolution. It can be produced directly from the coal matrix and/ or from the cracking of heavier hydrocarbons (bitumen and C_3-C_5).
- During the first maturity stage, methane is produced directly from the demethylation of the coal matrix (primary cracking), and from both primary and secondary cracking of all oil, solid bitumen and C_2-C_5 contributes during the highest maturity stage.
- A linear relationship was observed between methane generation and maturity level ($\%R_r$) for both the Donets and Olmos coals.

Acknowledgements

Data and interpretations of this article were obtained in the framework of PhD of Mr. ALSAAB. The authors wish to acknowledge the Instituto Nacional del Carbon (INCAR-CSIC, Spain) for all petrographic studies, and the CREGU (France) for his support.

References

Alsaab, D., Izart, A., Elie, M., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., 2007a. 2D Modelling of Coalification history, Hydrocarbons (Oil & Gas) Generation, Expulsion and Migration in Donets Basin (Ukraine). Abstract, AAPG Hedberg Research Conference. Basin Modelling Perspectives: Innovative Developments and Novel Applications, May 2007, 3p.

Alsaab, D., Suarez-Ruiz, I., Elie, M., Izart, A., Martinez, L., 2007b. Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system. In: Mastalerz, M., Hower, J.C. (Eds.), Special Issue TSOP 2005. International Journal of Coal Geology 71, pp.85-102.

Béhar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. In: Eckhardt, C., Maxwell, J.R., Larter, S.R., Manning, D.A.C. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1991, Oxford, Pergamon Press. Organic Geochemistry 19, pp. 173– 189.

Béhar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., Lerat, O., 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. Chemical Geology 126, 247-260.

Béhar, F., Lewan, M.D., Lorant, F., Vandenbroucke, M., 2003. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. Organic Geochemistry 34, 575-600.

Bertrand, P., 1984. Geochemical and petrographic characterization of humic coals considered as possible oil source rocks. Organic Geochemistry 6, 481-488.

Brunner, D.J., Ponce, J.R., 1999. Methane Drainage at the Minerales Monclova Mines in Sabinas Coal Basin, Coahuila, Mexico. Proceeding of the 18th US Ventilation Symposium, June 11-17, 1999, Rolla, Missouri, 123-129.

Burklé-Vitzthum, V., Michels, M., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., Olivier Brevart, O., 2004. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. Organic Geochemistry 35, 3-31.

Chekunov, A.V., 1976. On spreading and rotation of blocks during the formation of the Dnieper-Donets aulacogen (in Ukrainian). Geol. J. 1, 119-123.

Chekunov, A. V., Garvish, V. K., Kutas, R. I., Ryabchun, L. I., 1992. Dnieper-Donets palaeorift. Tectonophysics 208, 257-272.

Clayton, J.L., 1998. Geochemistry of coalbed gas - a review. In: Flores, R.M. (Ed.), Coalbed methane: from coal-mine outbursts to a gas resource. International Journal of Coal Geology 35, 159-173.

Cserna, Z., 1960. Orogenesis in time and space in Mexico. Geologische Rundschau, 50, 67-88.

Derbyshire, F., Marzec, A., Schulten, H.R., Wilson, M.A., Davis, A., Tekely, P., Delpuech, J.J., Jurkiewicz, A., Bronnimann, C.E, Wind, R.A., Maciel, G.E., Narayan, R., Bartle, K., Snape, C., 1989. Molecular structure of coals: a debate. Fuel 68, 1091-1106.

Eguiluz de Antuñano, S., 2001. Geologic evolution and gas resources of the Sabinas in northeastern Mexico. In: Bartolini, C., Buffler, R.T., Cantú-Chapa, A. (Eds.), The western Gulf of Mexico Basin: tectonics, sedimentary basins and petroleum systems. AAPG Memoir 75, pp. 241-270.

Erdmann, M., Horsfield, B., 2006. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3943–3956.

Ermakov, V.I., Skorobogatov, V.A., 1984. Formation of hydrocarbon gases in coal-bearing and subcoal-bearing (in Russian). Nedra Publ., Moscow, 205 pp.

Gentzis, T., Murray, K., Klinger, R.L., 2005. Coalbed methane potential in the Sabinas Basin, Mexico. Gussow Geoscience Conference on Coalbed-Methane, March 09-11, 2005, Alberta, Canada.

Gentzis, T., Murray, K., Klinger, R.L., Santillan, M., 2006 Horizontal degasification and characterization of coals in the Sabinas Sub-basin, Mexico: implications for CBM production. Bulletin of Canadian Petroleum Geology 54, 221-237.

Gérard, L., Elie, M., Landais, P., 1994. Analysis of confined pyrolysis effluents by thermodesorption-multidimensional gas chromatography. Journal Analytical and Applied Pyrolysis 29, 137–152.

Given, P., 1984. An essay on the organic geochemistry of coal. Coal Science 3, 65-252.

Horsfield, B., Disko, U., Leistner, F., 1989. The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications. Geologische Rundschau, 78, 361–374.

Huc, A.Y., Durand, B.M., 1973. Etudes des acides humiques et de l'humine des sédiments récents considérés comme précurseurs des kérogènes. In: Tissot B.P., Bienner F. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, Technip, Paris, 53-72 pp.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum geochemistry and geology, 2nd ed.: New York, W.H. Freeman and Company, 743 pp.

International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994), International Committee for Coal and Organic Petrology. Fuel 77, 349-358.

International Organization for Standardization, ISO 7404-5, 1994a. Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite – Part 5: Methods determining microscopically the reflectance of Vitrinite. ISO 7404-5 . Geneva, Switzerland, 11 pp.

International Organization for Standardization, ISO 7404-3, 1994b. Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite – Part 3: Methods determining maceral group composition. ISO 7404-3. Geneva, Switzerland, 4 pp.

Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Elie, M., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A., Zhykalyak, M.V., 2006. Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy. International journal of Coal Geology 66, 69-107.

Jüntgen, H., Karweil, J., 1966. Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflozen, Part I and II. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 19, 251-258, 339-344.

Jüntgen, H., Klein, J., 1975. Entstehung von Erdgas aus kohligen Sedimenten. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 28, 52-69.

Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Cook, R.A., 1994. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand. AAPG Bulletin 78, 1560-1585.

Kotarba, M.J., Lewan, 2004. Characterizing thermogenic coalbed gas from Polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. Organic Geochemistry 35, 615-646.

Law, B.E., Rice, D.D., 1993. Hydrocarbons from coal. AAPG Studies in Geology 38, Tulsa, 400 pp.

Levine, J.R., 1987. Influence of coal composition on the generation and retention of coalbed natural gas. Proceedings of 1987 Coalbed Methane Symposium, 15-18.

Longoria, F.J., 1984. Stratigraphic studies in the Jurassic of northern Mexico: Evidence for the origin of Sabinas basin, in the Jurassic of the Gulf Rim. Gulf Coast Section, Society for sedimentary Geology (SEPM) Foundation, Third Annual Research conference Proceeding, 171-193.

Meissner, F.F., 1984. Cretaceous and lower Tertiary coals as sources for gas accumulations in the Rocky Mountain area. In: Woodward, J., Meissner, F.F., Clayton, J.L. (Eds.), Hydrocarbon source rocks of the greater Rocky Mountain region. Rocky Mountain Association of Geologists, pp. 401-431.

Michels, R., Enjelvin-Raoult, N., Elie, M., Mansuy, L., Faure, P., Oudin, J.L., 2002. Understanding of reservoir gas compositions in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation. Marine and Petroleum Geology 19, 589-599.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J. C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. Organic Geochemistry 8, 275-292.

Monthioux, M., 1988. Expected mechanism in nature and in confined system pyrolysis. Fuel 67, 843–847.

Petersen, H.I., 2002. A re-consideration of the ‘oil-window’ for humic coal and kerogen type III source rocks. Journal of Petroleum Geology 25, 407-432.

Petersen, H.I., 2006. The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age. International Journal of Coal Geology 67, 221–248.

Piedad-Sanchez, N., Martinez, L., Izart, A., Suarez-Ruiz, I., Elie, M., Menetrier, C., Lannuzel, F., 2005. Artificial maturation of a high volatile bituminous coal from Asturias (NW Spain). Part II. Gas production during pyrolysis and numerical simulation. Journal Analytical and Applied Pyrolysis 74, 77-87.

Privalov, V.A., 2002. Methane in coals from Donbas (in Russian). Geologiya i Geohimiya Goryutchikh Kopalin 2, 65-83.

Privalov, V.A., Panova, E.A., Azarov, N. Ya., 1998. Tectonic events in the Donets Basin: spatial, temporal, and dynamic aspects (in Russian). Geologiya i Geochimiya Goruchykh Kopalin Geology and Geochemistry Fossil Fuels 4, 11-18.

Privalov, V.A., Zhykaliak, M.V., Panova, E.A., 2003. Geologic controls on coalbed occurrences in the Donets Basin (Ukraine). Abstract, 3ed International Methane & Nitrous oxide Mitigation conference "coal Section", November 2003, Beijing China.

Privalov, V.A., Sachsenhofer, R.F., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., 2004a. Coal geology of the Donets Basin (Ukraine/Russia). An overview. BHM 149, n° 6, 212-222.

Privalov, V.A., Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Panova, E.A., Zhykaliak, M.V., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., 2004b. Coalbed methane in Donbas (Ukraine), relationships with methane exploitation and mining outbursts. Abstract, International Science and Technology Conference, "Rock Geology, Rock Mechanics and Mine Surveying", November 2004, Donetsk, Ukraine, 8p.

Rice, D.D., 1993. Composition and origins of coalbed gas. In: Law, B.E., Rice, D.D., (Eds.), Hydrocarbons from coal. AAPG Studies in Geology 38, 159-184.

Rice, D.D., Clayton, J.L., Pawlewicz, M.J., 1989. Characterization of coal-derived hydrocarbons and source rock potential of coal beds, San Juan basin, New Mexico and Colorado, USA. In: Lyons, P.C., Alpern, B. (Eds.), Coal: classification, coalification, mineralogy, trace-element chemistry, and oil and gas potential. International Journal of Coal Geology 13, pp. 597-626.

Ritter, U., Grover, A., 2005. Adsorption of petroleum compounds in vitrinite: implications for petroleum expulsion from coal. International Journal of Coal Geology 62, 183-191.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Zhykalyak, M.V., Bueker, C., Panova, E., Rainer, T., Shymanovskyy, V.A., Stephenson, R., 2002. The Donets Basin (Ukraine/Russia): Coalification and thermal history. International Journal of Coal Geology 49, 33-55.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Izart, A., Elie, M., Kortensky, J., Panova, E.F, Sotirov, A., Zhykalyak, M.V., 2003. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology. International Journal of Coal Geology 55, 225-259.

Santamaría-Orozco, D., 1990. Ambientes sedimentarios de las rocas del Cretácico Superior en la Cuenca Carbonífera de Sabinas, Estado de Coahuila, México. Master Thesis. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México, 72 pp.

Santillan-Gonzalez, M.A., 2004. Potencial uso del gas Metano del carbón como Energía. Draft Report International Minerales Monclova.

Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., and Teichmuller, R., 1982. Stach's textbook of coal petrology: Berlin, Gebruder Borntraeger, 535 pp.

Stovba, S.M., Stephenson, R.A., Kivshik., M., 1996. Structural features and evolution of the Dniepr-Donets Basin, Ukraine, from regional seismic reflection profiles. Tectonophysics 268, 127-147.

Su, K.-H., Shen, J.-C., Chang, Y.-J., Huang, W.-L., 2006. Generation of hydrocarbon gases and CO2 from a humic coal : Experimental study on the effect of water, minerals and transition metals. Organic Geochemistry 37, 437-453.

Suggate, R.P., 2002. Application of Rank (Sr), a maturity index based on chemical analyses of coals. Marine and Petroleum Geology 19, 929-950.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davus, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. Organic Petrology. Borntraeger Berlin, Stuttgart, 704 pp.

Tissot, B.P., Califet-Debyser, Y., Deroo, G., Oudin, J.L., 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian shales. American Association Petroleum Geology 55, 2177-2193.

Triplett T., Filipov A., Pisarenko A., 2001. Coal Mine methane in Ukraine: opportunities for production and investment in the Donetsk coal Basin. U.S. EPA Report, 131pp. This report is available online at http://www.peer.org.ua/Handbook/Hand_E.pdf.

Tyler, S.C., 1991. The global methane budget. In: Rogers, J.E., Whitman W.B. (Eds.), Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethanes. American Society for Microbiology, Washington, D.C. pp. 7–38.

Uziyuk, V.I., Byk, S.I., Ilcthishin, A.V., 2001. Gas generation potential of Carboniferous basins of the Ukraine (in Ukrainian). Geologiya i geohimiya goryutchikh kopalin (Geology and geochemistry of fossil fuels) 2, 110-121.

Welte, D.H., Schaefer, R.G., Stoessinger, W., Radke, M., 1984. Gas generation and migration in the Deep basin of western Canada. American Association of Petroleum Geologists Memoir 38, 35-47.

Wilkins, R.W.T., George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. International Journal of Coal Geology 50, 317-361.

List of Figures and Tables

Figure 1 Map of Donets Basin with location of coal mines

Figure 2 Map and lithostratigraphic column of Sabinas Basin (drawn after Eguiluz de Antuñano, 2001)

Figure 3 Hydrocarbon gases (C_1, C_2, C_3, iC_4, C_4, iC_5 and C_5) production vs. Vitrinite reflectance of coals heated by pyrolysis in a confined system (a for Olmos, b for 2c10YD and c for 1l1Dim)

Figure 4 The [C_1/ (C_1+C_2+C_3)] ratio evolution during increasing thermal stress in confined system of three coals (1l1Dim and 2c10YD) from Donets Basin and Olmos from Sabinas Basin

Table 1 Geochemical and petrographic characterizations for two Carboniferous coals from Donets Basin (1l1 Dim & 2c10YD) and one Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos).

Table2 The amount of HCs gases generated during heating experiences of three coal samples (2c10YD, 1l1Dim and Olmos). ND: not determined

Table 3 Vitrinite Reflectances (%R_r) corresponding to maximum of oil generation, Pyrobitumen I, C_3-C_5 and C_2 and increase of Pyrobitumen II (from Alsaab et al, 2007b).

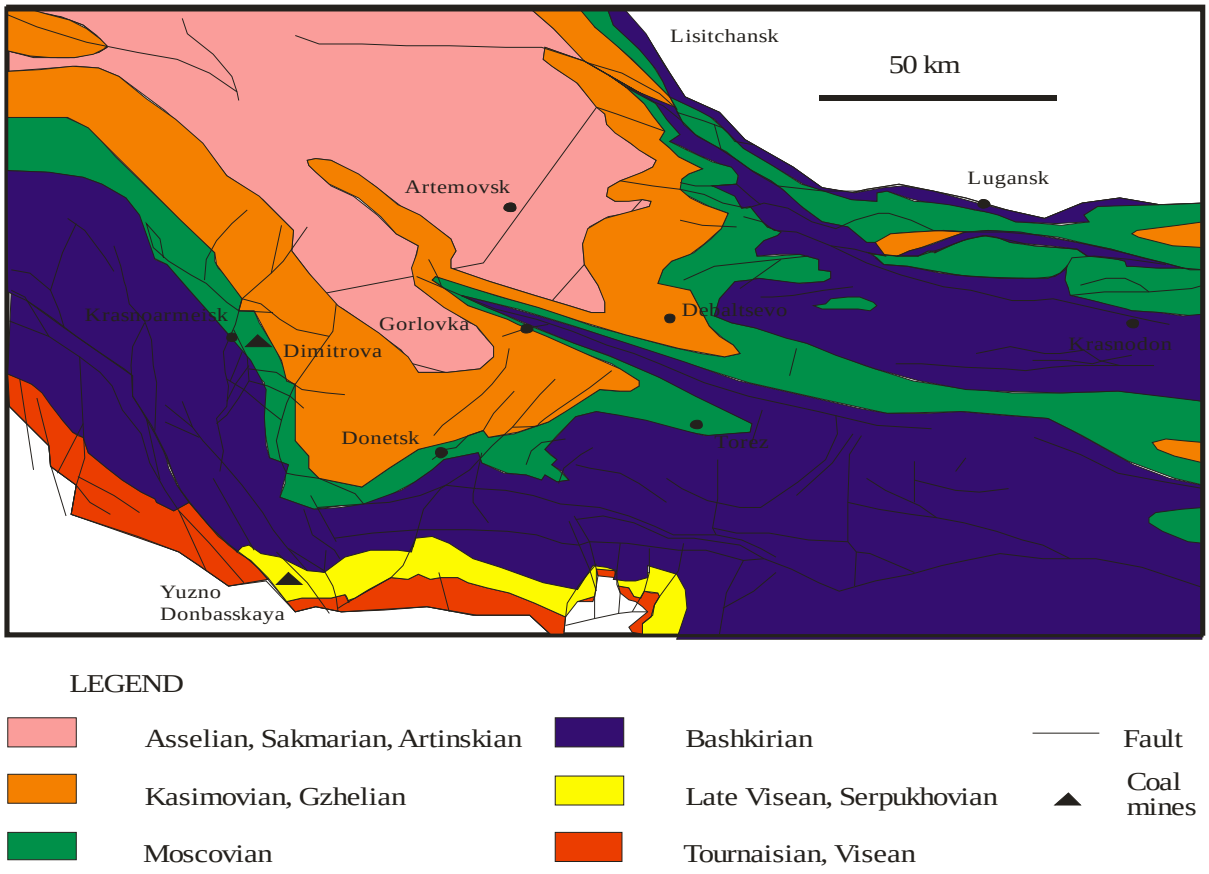


Figure 1 Map of Donets Basin with location of coal mines

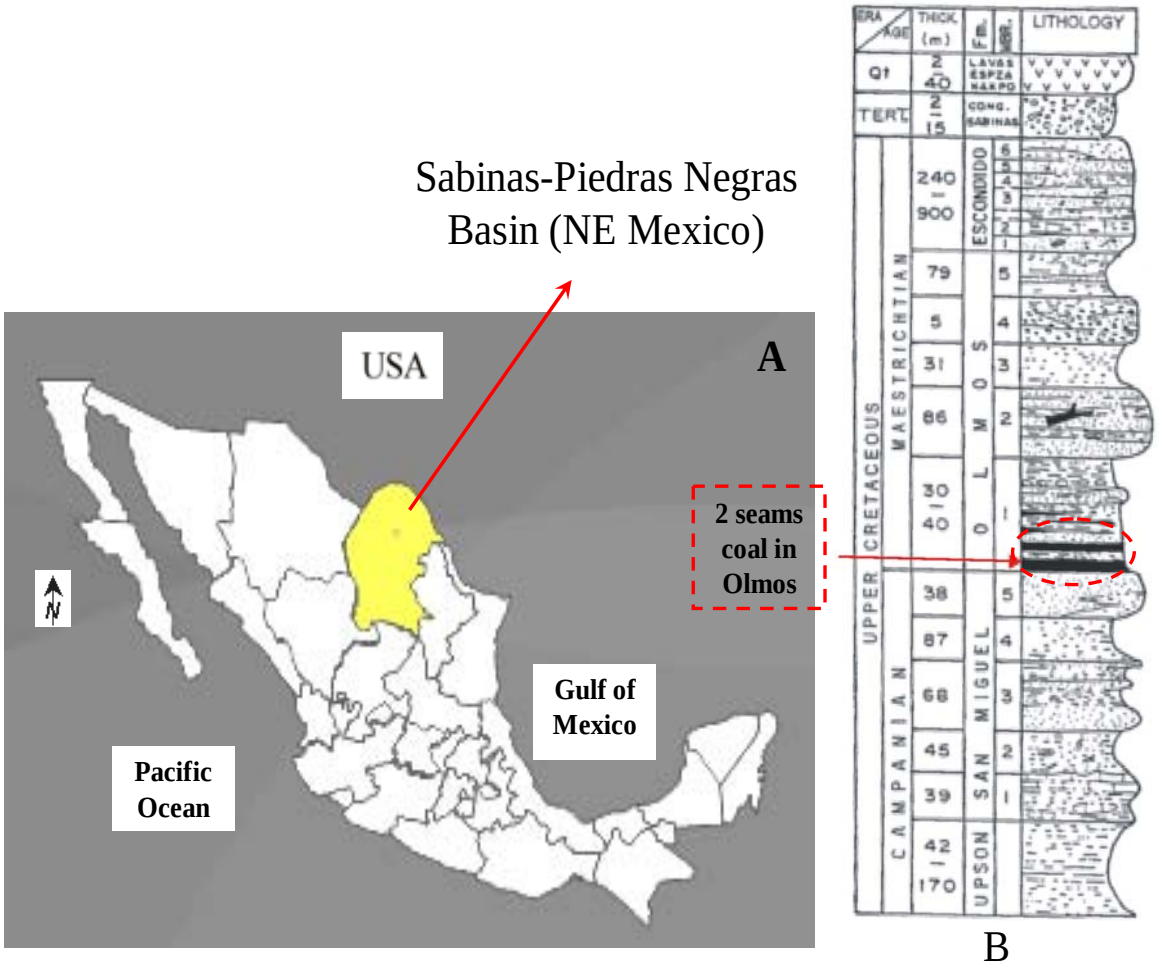
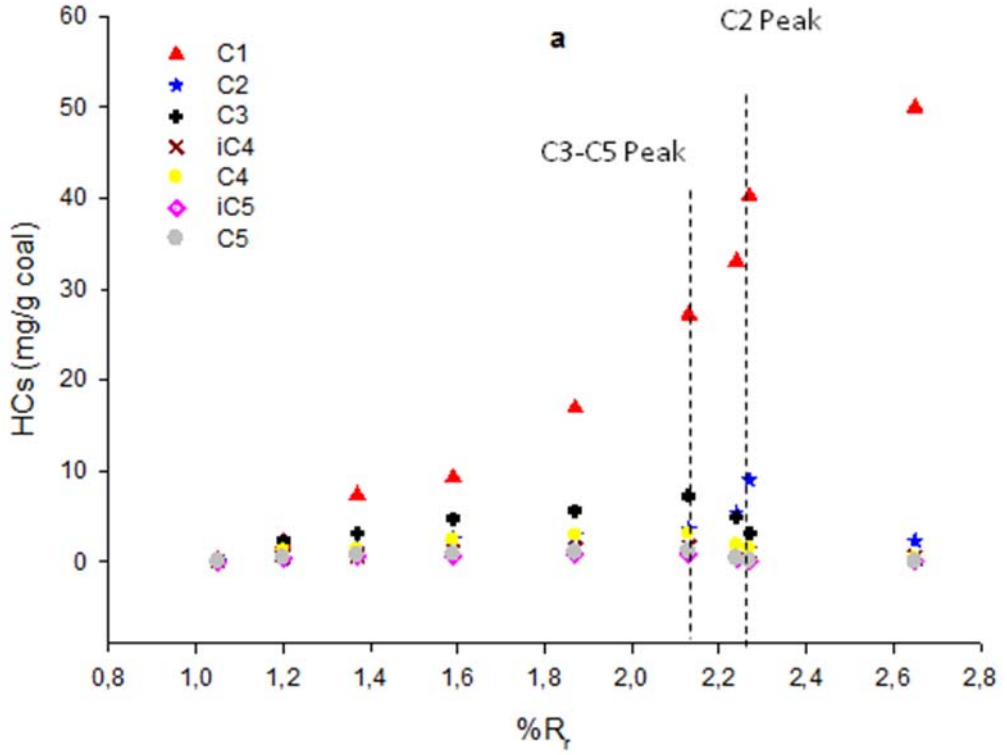
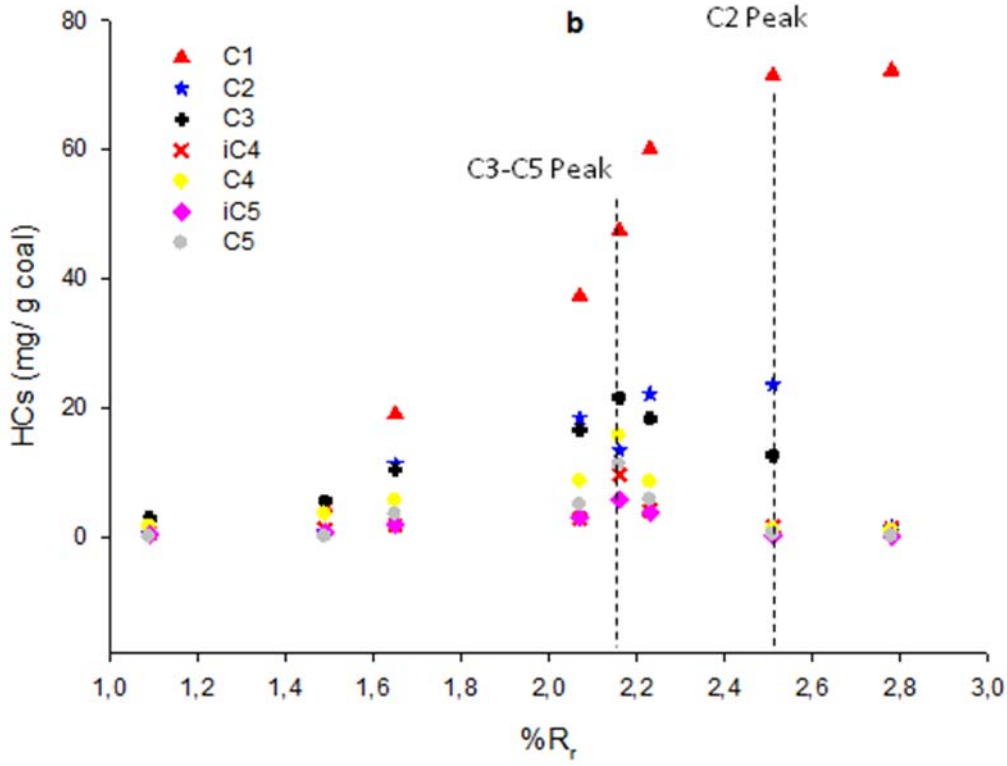


Figure 2 Map and lithostratigraphic column of Sabinas Basin (drawn after Eguiluz de Antuñano, 2001)


a
C2 Peak
C3-C5 Peak
C1
C2
C3
iC4
C4
iC5
C5
HCs (mg/g coal)
%R$_r$
60
50
40
30
20
10
0
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8


b
C2 Peak
C3-C5 Peak
C1
C2
C3
iC4
C4
iC5
C5
HCs (mg/ g coal)
%R$_r$
80
60
40
20
0
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8
3,0

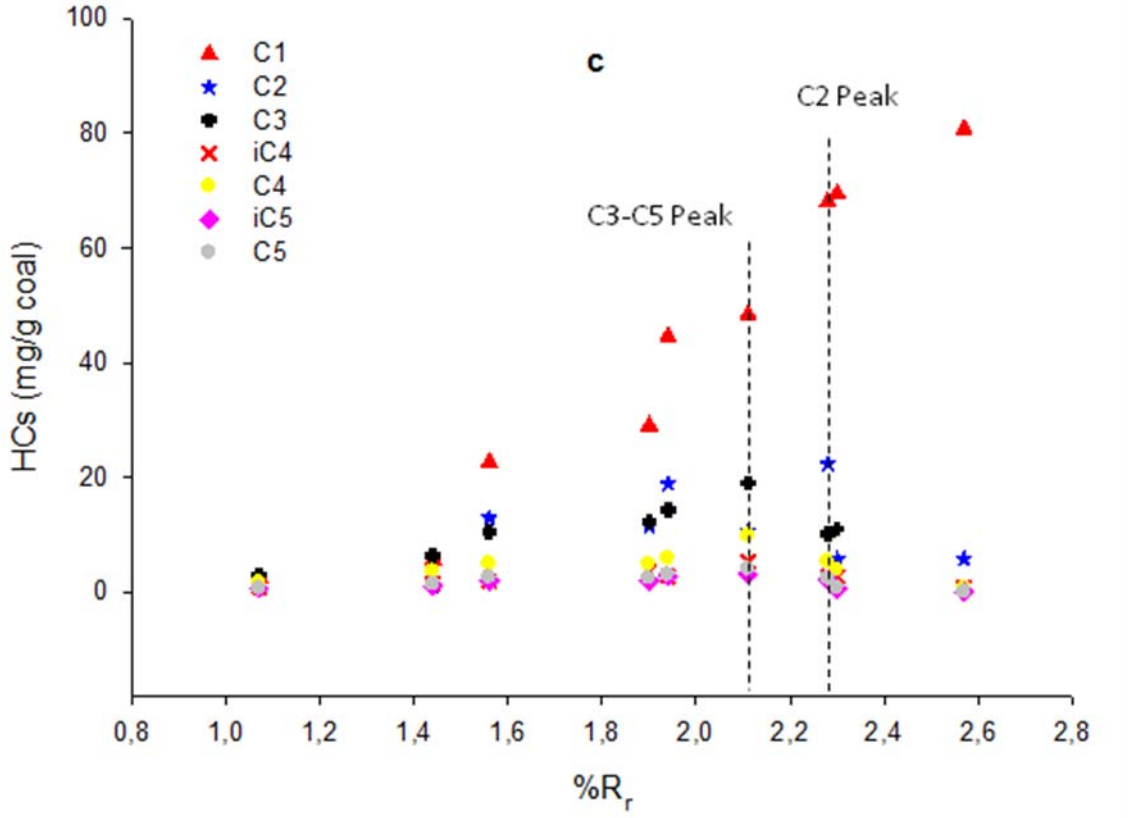


Figure 3 Hydrocarbon gases (C_1, C_2, C_3, iC_4, C_4, iC_5 and C_5) production vs. Vitrinite reflectance of coals heated by pyrolysis in confined system (a for Olmos, b for 2c10YD and c for 1l1Dim).

Figure 4 The [C_1/ (C_1+C_2+C_3)] ratio evolution during increasing thermal stress in confined system of three coals (1l1Dim and 2c10YD) from Donets Basin and Olmos from Sabinas Basin

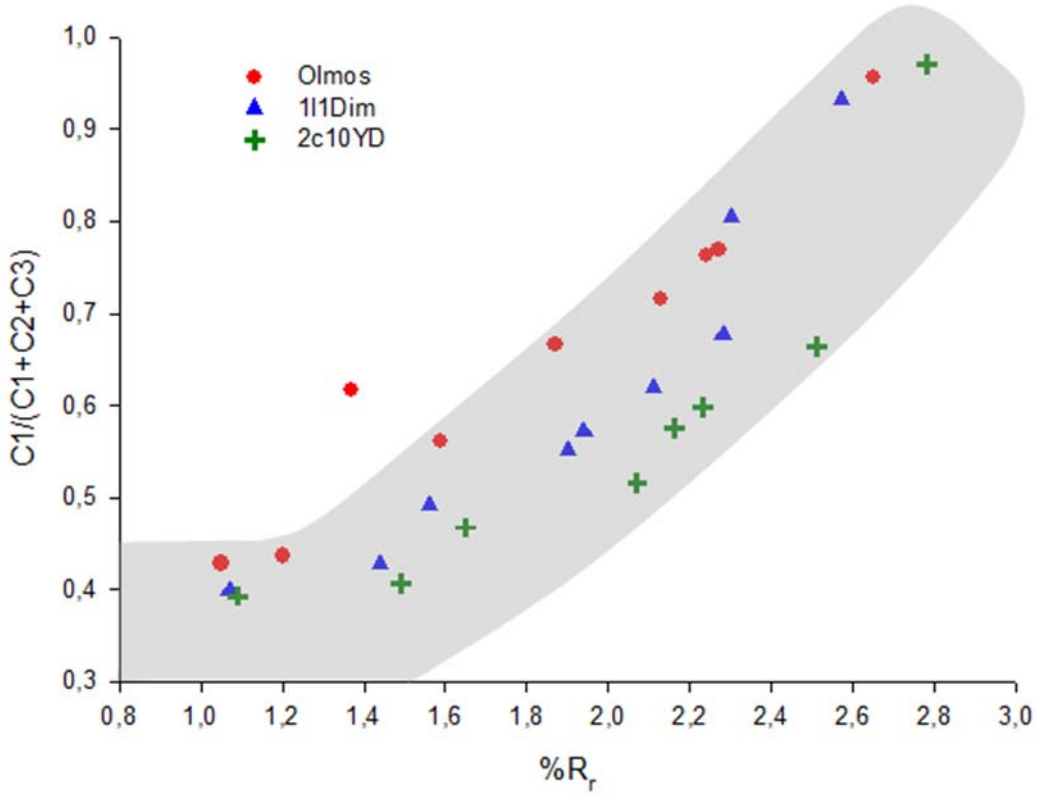


Figure 4 The [C_1/ (C_1+C_2+C_3)] ratio evolution during increasing thermal stress in confined system of three coals (1l1Dim and 2c10YD) from Donets Basin and Olmos from Sabinas Basin

Table 1

Geochemical and petrographic characterizations for two Carboniferous coals from Donets Basin (1l1 Dim & 2c10YD) and one Cretaceous coal from Sabinas Basin (Olmos).

Basin	Sabinas	Donets	
Coal mines	Mimosa	Dimitrova	Yuzno-Donbasskaya #1
Samples	Olmos	1l1 Dim	2c10 YD
Rock-Eval Parameters			
TOC (wt. %)	66	82	84
T_{max} (°C)	454	438	430
HI (mg HC/g TOC)	167	256	275
OI (mg CO_2/g TOC)	3	4	5
Elemental analysis			
% C	67.42	80.4	67.42
% O	6.50	7.88	9.57
% H	4.33	5.29	4.33
H/C at.	0.77	0.79	0.80
O/C at.	0.07	0.07	0.09
Petrographic analysis			
Vitrinite (vol. %)	84	80	59
Inertinite (vol. %)	8	7	12
Liptinite (vol. %)	0	6	20
Porosity (vol. %)	6	4	5
Pyrobitumen I (vol. %)	1	2	3
Pyrobitumen II (vol. %)	1	1	1.5
Vitrinite Reflectance (%)	0.92	0.65	0.55

Table2 The amount of HCs gases generated during heating experiences of three coal samples (2c10YD, 1l1Dim and Olmos). ND: not determined

Pyrolysis time (day)	1	5	30	1	5	30	1	5	30
Temperature (C°)	330	330	330	360	360	360	400	400	400
Pressure (bar)	700	700	700	700	700	700	700	700	700
Sample	Olmos			Olmos			Olmos		
%Rr	1.05	1.2	1.59	1.37	1.87	2.27	2.13	2.24	2.65
mg CH4/g coal	0.244	2.14	9.25	7.33	16.91	40.21	27.15	33.02	49.96
mg C2H6/g coal	0.05	0.40	2.47	1.44	2.88	9.00	3.58	5.37	2.303
mg C3/g coal	0.276	2.36	4.76	3.12	5.62	3.14	7.24	4.92	0
mg iC4/g coal	0.067	0.63	1.18	0.64	1.47	1.06	1.69	1.32	0.55
mg C4/g coal	0.123	1.21	2.42	1.37	2.89	1.42	3.12	1.82	0.37
mg iC5/g coal	0.029	0.35	0.63	0.62	0.80	0.08	0.85	0.30	0.01
mg C5/g coal	0.04	0.43	0.85	0.71	1.03	0.13	1.17	0.38	0
% CH4	29.46	28.43	29.89	48.03	53.49	73.03	60.61	70.05	93.92
% C2H6	6.07	5.33	14.09	9.49	9.12	16.35	7.98	11.4	4.33
% C3	33.27	31.4	27.1	20.49	17.79	5.7	16.16	10.44	0
% iC4	8.08	8.41	6.72	4.21	4.67	1.93	3.77	2.81	1.04
% C4	14.86	16.06	13.78	9.01	9.15	2.59	6.96	3.85	0.69
% iC5	3.48	4.64	3.58	4.07	2.53	0.15	1.9	0.63	0.02
% C5	4.78	5.72	4.85	4.7	3.25	0.25	2.61	0.81	0
CH4 m^3/t	0.378	3.31	8.14	11.35	26.18	62.27	42.04	51.14	77.38
Sample	Donets 1l1Dim			Donets 1l1Dim			Donets 1l1Dim		
%Rr	1.07	1.44	1.9	1.56	1.94	2.28	2.11	2.3	2.57
mg CH4/g coal	2.47	5.72	29	22.65	44.63	68.06	48.38	69.45	80.74
mg C2H6/g coal	0.69	1.18	11.48	12.92	18.88	22.35	10.6	5.81	5.82
mg C3/g coal	3.03	6.45	12.15	10.47	14.47	10.17	19.02	11.03	0
mg iC4/g coal	0.85	1.53	3.6	1.88	2.71	2.77	5.32	2.75	0.8
mg C4/g coal	1.68	3.66	4.81	4.99	5.87	5.32	9.9	3.86	0.63
mg iC5/g coal	0.62	1.02	1.96	1.95	2.75	2.25	3.17	0.63	0.02
mg C5/g coal	0.65	1.4	2.39	2.57	3.01	2.32	4.03	0.8	0.01

% CH4	24.72	27.27	50.91	39.44	48.35	58.05	46.56	72.46	91.73
% C2H6	6.95	5.62	4.44	22.49	20.45	19.07	9.22	6.43	6.61
% C3	30.28	30.79	21.41	18.24	15.67	12.09	21.86	12.22	0
% iC4	8.48	7.31	4.79	3.28	2.94	2.37	5.25	3.04	0.91
% C4	16.79	17.47	11.4	8.69	6.36	4.54	10.8	4.27	0.72
% iC5	6.25	4.86	2.87	3.39	2.98	1.92	2.63	0.69	0.02
% C5	6.52	6.68	4.17	4.48	3.26	1.98	3.68	0.89	0.01
CH4 m^3/t	3.83	8.85	12.26	35.08	69.12	105.4	59.44	101.36	125.04
	Donets			Donets			Donets		
Sample	2c10YD			2c10YD			2c10YD		
%Rr	1.09	1.49	1.98	1.65	2.07	2.51	2.16	2.23	2.78
mg CH4/g coal	2.08	4.38	ND	19	37.27	71.43	47.42	60.06	72.26
mg C2H6/g coal	0.43	0.82	ND	11.26	18.43	23.47	13.33	22.11	1.44
mg C3/g coal	2.78	5.57	ND	10.38	16.59	12.59	21.58	18.28	0.72
mg iC4/g coal	0.61	1.15	ND	1.74	2.85	1.63	9.6	4.07	1.29
mg C4/g coal	1.63	3.56	ND	5.63	8.61	1.16	15.68	8.53	0.93
mg iC5/g coal	0.37	0.72	ND	1.85	2.85	0.27	5.74	3.81	0.04
mg C5/g coal	0	0	ND	3.5	4.92	0.37	11.17	5.73	0.03
% CH4	26.28	27.04	ND	35.61	40.72	48.99	38.08	92.85	89.53
% C2H6	5.42	5.07	ND	21.11	20.14	18.04	10.71	0.62	6.74
% C3	35.2	34.36	ND	19.46	18.13	14.91	17.33	3.37	0.89
% iC4	7.68	7.1	ND	3.25	3.12	3.32	7.71	0.82	1.6
% C4	20.65	21.97	ND	10.56	9.41	6.96	12.59	1.51	1.16
% iC5	4.74	4.45	ND	3.46	3.12	3.11	4.61	0.35	0.04
% C5	0.04	0.02	ND	6.55	5.38	4.67	8.97	0.48	0.04
CH4 m^3/t	3.22	6.78	ND	29.43	57.72	93.01	73.44	110.63	111.91

Table 3 Vitrinite Reflectances ($\%R_r$) corresponding to maximum of oil generation, Pyrobitumen I, C_3-C_5 and C_2 and increase of Pyrobitumen II (from Alsaab et al., 2007b)

Sample	$\%R_r$ of Oil Maximum	$\%R_r$ of Bitumen I Maximum	$\%R_r$ of Bitumen II Increase	$\%R_r$ of C_3-C_5 Maximum	$\%R_r$ of C_2 Maximum
Olmos	1.9	1.37		2.13	2.27
2c10YD	1.6	1.44	2.23	2.16	2.51
1l1Dim	1.6	1.65	2.11	2.11	2.28

Chapitre VI

2D Modelling of Coalification History, Hydrocarbons Generation, Migration and Accumulation in the Donets Basin (Ukraine)

La modélisation intégrée des systèmes pétroliers est un outilutile à l'exploration pétrolière (Burrus et al., 1996, Welte et al., 1997). Son principal but est de reconstruire l'histoire de l'enfouissement et l'histoire thermique des bassins sédimentaires, pour vérifier différents scénarios proposés pour expliquer leur évolution, pour estimer , de concert avec les modèles cinétiques, la génération des hydrocarbures et finalement de comprendre la migration et la formation des accumulations d'hydrocarbures (Hermanrud, 1993; Welte and Yükler, 1981; Yalçin et al., 1997; Poelchau et al., 1997; Burrus et al., 1996, Welte et al., 1997; Yahi et al., 2001; Zhou and Littke, 1999).

Le Bassin du Donets couvre une surface de 60000 Km^2 dans la partie Sud-Est de l'Ukraine et dans la partie limitrophe de la Russie. C'est l'une des plus importantes occurrences de charbon au monde (Privalov et al. 2004a; Sachsenhofer et al., 2002) et il est intensivement exploré pour les accumulations à valeur commerciale de méthane. Une quantité significative de méthane est attendue résultant de piégeage conventionnel lié à la migration du gaz et aux contrastes de perméabilité d'origines tectonique et lithologique (Privalov et al., 2003 et 2004b).

Il a été spéculé que la maturation thermique de la matière organique dans les veines de charbon avait formé environ 278 trillion de m^3 de méthane (Uziyuk et al., 2001; Privalov et al., 2003 et 2004a). Des quantités significatives de gaz furent perdues pendant l'inversion permienne, les événements tectoniques Cimmérien-Alpin et les phases de compression d'âge Crétacé supérieur. Les ressources potentielles furent estimées entre 12 et 27 trillions de m^3 (Uziyuk et al., 2001; Privalov et al., 2004). Tripplet et al. (2001) ont estimé la ressource totale de méthane dans le Bassin du Donets à 117 trillions de m^3 et la quantité de méthane récupérable de 1400 à 2500 billions de m^3.

Un travail considérable fut effectué pour comprendre les modèles de houillification et les effets de la tectonique, de l'histoire thermique et de l'érosion sur la génération et l'accumulation des hydrocarbures (HC) dans le Bassin du Donets (Triplett et al., 2001; Uziyuk et al., 2001; Sachsenhofer et al., 2002; Privalov et al., 2003 et 2004a et b; Privalov, 2002). Précédemment, quelques études de modélisation 2D détaillées furent menées dans ce bassin. En conséquence, les

facteurs clefs contrôlant la génération, la migration et l'accumulation des hydrocarbures sont peu contraints. En outre, l'histoire thermique dans la partie Nord du Donbas n'avait pas été étudiée avant.

Privalov et al. (2004) et Uziyuk et al. (2001) montrèrent que cette partie du bassin peut être considérée comme une province future pour le pétrole et le gaz. Ceci est montré, par exemple par la présence du champ de gaz géant de Shebelinka dans la dépression limitrophe du Dniepr-Donets. Les charbons humiques d'âge Carbonifère du Bassin du Donets sont la plupart du temps riches en desmocollinite et liptinite et ont un potentiel pétrolier situé entre 200 et 300 mg HC/g TOC (Sachsenhofer et al., 2003). Alsaab et al. (2007) montrèrent expérimentalement leur capacité à générer du pétrole dans le cas d'une maturation artificielle dans un système de pyrolyse confinée.

Dans ce papier, la simulation numérique du Bassin du Donets fut effectuée et calibrée par plus de quarante forages, situés le long de six coupes dans les zones de Krasnoarmeisk, Donetsk, Torez et Lisitchansk. Les données relatives à ces forages furent publiées par Sachsenhofer et al. (2002). Dans cette étude, des données additionnelles (réflectance de la vitrinite, lithologie...) furent mesurées dans des forages situés dans la partie Nord du bassin, par exemple dans les mines de Kosiora, Osnovnaya, gazeti 'Izvestia', Tchesnokova, Olkhovatsky site, Illyatcha, Proleterskaya, Centr Belyanka et Zamkovskaya.

Les objectifs de cet article sont :

(1) de reconstruire les histoires de l'enfouissement et thermique du Bassin du Donets;

(2) de déterminer les facteurs contrôlant les modèles de houillification;

(3) de quantifier les processus de génération, expulsion, migration et pertes des hydrocarbures le long de six coupes; et

(4) de quantifier les quantités piégées de méthane dans le secteur étudié du Bassin du Donets et de déterminer les zones principales d'accumulation de méthane.

2D Modelling of Coalification History, Hydrocarbons Generation, Migration and Accumulation in the Donets Basin (Ukraine)

D. Alsaab[1], A. Izart[1], M. Elie[1*], R.F. Sachsenhofer[2], V.A. Privalov[3],

1 G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-les-Nancy, France

2 Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Strasse 5, A-8700 Leoben, Austria

3 Donetsk National Technical University, Artem str., 58, UA- 83000 Donetsk, Ukraine

[*]Corresponding author

E-mail address: marcel.elie@g2r.uhp-nancy.fr

(Article accepté à AAPG: American Association of Petroleum Geologists)

Acknowledgements

Data and interpretations of this article were obtained in the framework of PhD of Mr. ALSAAB. The authors wish to acknowledge the Donetsk State Regional Geological Survey for access to the original data, the IES (Germany) and CREGU (France) for their support.

ABSTRACT

Numerical modelling of the Ukrainian part of Donets Basin (Donbas) shows that the coalification pattern was mainly controlled by the burial depth of coal seams and the heat flow (40-75 mW/m^2) during maximum Permian burial. It was overprinted by magmatic events in the late Permian in South Syncline in central-western part (150 mW/m^2) and Permo-Triassic in the north of Krasnoarmeisk region in western part (120 mW/m^2). The coalification pattern shows a strong increase in R_r values towards the E and SE parts of the studied area (included only western, south, northern and central parts) in Donets Basin near Torez likely due to (1) an eastward increase in burial depth, (2) probably an eastward increase in heat flow and (3) maybe magmatic activity observed in the SE part. A jump in

total erosion towards the eastern and south-eastern parts was also observed with a maximum erosional amount of ~ 8 Km in the SE part of studied area. Basin modelling of this area predicts that the main phase of hydrocarbon generation occurred during the Carboniferous and early Permian subsidence phase. The magmatic events that occurred during late Permian and Permo-Triassic times provoked new pulses in the hydrocarbon generation. However, a great part of generated hydrocarbons was lost to the surface due to tectonic and erosional events at late Permian and late Cretaceous times. Great amounts of methane are located in the Main and South Synclines where Permian seal rocks are present. The modelled methane contents show similar trends to observed methane contents in coal mines. Finally, the present study provides data about the amount of accumulated methane in the northern flank of basin (Main Syncline), which still remains a little studied region.

1. INTRODUCTION

Integrated petroleum systems modelling is a useful tool in petroleum exploration (Burrus et al., 1996, Welte et al., 1997). Its main purpose is to reconstruct the burial and thermal histories of sedimentary basins, to verify different scenarios proposed for explaining their evolution, to estimate - together with kinetic models - the generation of hydrocarbons, and finally to understand hydrocarbon migration and the formation of hydrocarbon accumulations (Hermanrud, 1993; Welte and Yükler, 1981; Yalçin et al., 1997; Poelchau et al., 1997; Burrus et al., 1996, Welte et al., 1997; Yahi et al., 2001; Zhou and Littke, 1999).

The Donets Basin covers an area of 60,000 Km^2 in the south-eastern part of Ukraine and adjoining areas in Russia (Figure 1). It is one of the most important occurrences of coal in the world (Privalov et al. 2004a; Sachsenhofer et al., 2002) and is intensively explored for economic accumulations of methane. A significant amount of methane is expected resulting from conventional trapping related to gas migration and permeability contrasts of tectonic and lithological origins (Privalov et al., 2003 and 2004b). It has been speculated that thermal maturation of organic matter in coal beds resulted in the formation of about 278 trillion m^3 of methane (Uziyuk et al., 2001; Privalov et al., 2003 and 2004a). Significant amounts of gas were lost during Permian inversion, Cimmerian-Alpine tectonic events and late Cretaceous compression phases. The potential resources were estimated to be in the range of 12-27 trillion m^3 (Uziyuk et al., 2001; Privalov et al., 2004b). Triplett et al. (2001) estimated the total methane resource in the Donets Basin at 117 trillion m^3 and the methane content in recoverable coal seams at 1,400 to 2,500 billion m^3.

Considerable work was carried out to understand coalification patterns and the effects of tectonic, heat flow history and erosion on hydrocarbon (HC) generation and accumulation in the Donets Basin (Triplett et al., 2001; Uziyuk et al., 2001; Sachsenhofer et al., 2002; Privalov et al., 2003 and 2004a, & b; Privalov, 2002). To date, few detailed 2D modelling studies were performed on this basin. As a consequence, the key factors controlling generation, migration and accumulation of hydrocarbons are poorly constrained. In addition, the thermal history in the northern part of Donets has not been studied before. Privalov et al. (2004a) and Uziyuk et al. (2001) showed that this part of Donets can be considered as a very prospective oil and gas province. This is shown, for example by the presence of the giant Shebelinka gas field in the adjoining Dnieper-Donets Depression. The Carboniferous humic coals from the Donets Basin are mostly rich in desmocollinite and liptinite and hold a petroleum potential in the range of 200 - 300 mg HC/g TOC (Sachsenhofer et al., 2003). Alsaab et al. (2007) experimentally evidenced their capacity for oil generation by artificial maturation in a confined-pyrolysis system.

In this paper, the numerical simulation of the Donets Basin was carried out and calibrated with more than 40 wells, located along 6 sections in the Krasnoarmeisk, Donetsk, Torez, and Lisitchansk areas (Figure 1). Data related to these wells were published by Sachsenhofer et al. (2002). In the present study, additional data (vitrinite reflectance, lithology) were measured from boreholes located in the northern part of the basin, i.e. Kosiora, Osnovnaya, Gazeti "Izvestiya", Tchesnokova, Olkhovatsky Site, Illyatcha, Proletarskaya, Centr. Belyanka and Zamkovskaya mines (Figure 1).

The objectives of this article are (1) to reconstruct the burial and thermal histories of the Donets Basin; (2) to determine the factors controlling the coalification patterns; (3) to quantify the processes of hydrocarbon generation, expulsion, migration and loss along 6 transects; and (4) to quantify the trapped amounts of methane in the studied area in the Donets Basin and to determine the main zones of methane accumulation.

2. GEOLOGICAL SETTING

Geographically, the Donets Basin is a 150-Km wide and elongated region extending in a WNW-ESE direction for approximately 500 km from Eastern Ukraine (mainly Donetsk and Lugansk regions) to the Rostov region of Russia. Geologically, the Donbas is located between the Dnieper-Donets Basin and the buried Karpinsky Ridge within the limits of a continuous Devonian rift system that developed along the margin of the East-European

Craton (Chekunov, 1976; Chekunov et al., 1992; Stovba et al., 1996). Among the set of rift structures, the Donets Basin is the most anomalous segment: it stands out by its up to 24-Km-thick sedimentary column and prominent inversion (Belokon, 1971; Privalov, 1998; Privalov et al., 2000a). The thickness of the Carboniferous formation increases towards the centre of the basin and in a south-eastward direction. Maximum thickness of Carboniferous rocks is about 14 km. The coal-bearing strata consist of cyclic successions of marine, continental and transitional facies (Izart et al., 2003a &b; Sachsenhofer et al., 2003).

The Donbas Fold-and-Thrust belt is an inverted part of the Donets Basin characterised by WNW-ESE trending folds and faults (Figure 2). The Main Anticline is the largest and most pervasive fold in this zone. It is bordered by two gentle synclines (Main and South Synclines). The Main Syncline is covered by Permian rocks (Figure 2). Major thrusts occurred along the northern basin margin. Minor folds, reversed faults and rotated fault blocks prevail along the southern boundary of the basin (Grad et al., 2003). Major uplift occurred during Early Permian post-Artinskian and the most part of Late Permian times. The age of the compressional structures still remains disputed. Popov (1963); Belokon (1971); Pogrebnov (1971); Nagorny and Nagorny (1976); Mikhalyev, (1976); Privalov, (1998) suggested a dominantly Permian time. In contrast, Stovba and Stephenson (1999) and Saintot et al. (2003a, b) suggested a Permian transtensional phase and a dominantly late Cretaceous time for the main compressional event. So, the basin structure is controlled by (Permian and/or Cretaceous) inversion phases and is dominated by WNW-ESE trending folds and faults.

2.1. Basin Evolution

Devonian syn-rift phase

Main rifting occurred during middle/late Devonian time (van Wees et al., 1996). The total thickness of Devonian pre- and syn-rift rocks exposed along the southern margin of the Donets Basin is 750 m (Figures 2 and 3).

Late Paleozoic post-rift phase

Major post-rift subsidence occurred during the Permo-Carboniferous (Sachsenhofer et al., 2002). The coal-bearing Carboniferous sequence, up to 14 km thick, is subdivided into lithostratigraphic units named suites A to P (Figure 3, Sachsenhofer et al., 2003).

Their correlation with the standard time-scale is presented in Figure 3. Deposition ages used here are according to this lithostratigraphy. Maximum burial in the centre of the basin occurred during Sakmarian times (~275 Ma; e.g. Sachsenhofer et al., 2002; Izart et al., 2003a).

Permian uplift and magmatic events

Permian uplift is related to the stress caused by the Hercynian Caucasus/Uralian orogens or to the activity of an asthenospheric diapir (Sollogub et al., 1977; Gavrish, 1989; Chekunov, 1994). Nagorny and Nagorny (1976) and Sachsenhofer et al. (2002) considered that Permian rocks and significant parts of the Carboniferous sequence were eroded during the major late Permian uplift phase (Figure 3), which is reflected by a basin-wide unconformity (Privalov et al. 1998; Spiegel et al., 2004). However, Permian rocks, up to 2.5 km thick, are present in the Main and South Synclines. They are composed of a sandstone-mudstone series with limestone interbeds, (Figures 1 & 2, Nesterenko, 1978).

Extensive post-rift magmatic rocks have been described in the Donets Basin and can be summarized as following:

- Permian (~ 270 Ma) sills and stocks with alkaline rocks occur southwest of Donetsk. However, the amount of heat provided by these magmatic rocks was not high enough to drastically change the regional heat flow and, therefore, coalification patterns (Figure 4, Lazarenko et al., 1975; Privalov et al., 1998; Alexandre et al., 2003; Spiegel et al., 2004).
- Late Permian and Permo-Triassic magmatic events (andesitic magmatism) occurred in the South Syncline (southeast of Gorlovka) and in the northern Krasnoarmeisk Monocline, respectively (Aleksandrov et al., 1996; Sachsenhofer et al., 2002; Spiegel et al., 2004). Their thermal influence and regional extension were estimated by combining fission tracks analysis and basin modelling techniques (Sachsenhofer et al., 2002; Spiegel et al., 2004). The results showed that they had played a very important role on the high maturity of coal beds in Donets Basin (Sachsenhofer et al., 2002; Spiegel et al., 2004).

Mesozoic–Cenozoic post-rift phase

According to Spiegel et al. (2004) and Sachsenhofer et al. (2003), the post-rift phase was characterised by relatively thin unconformity-bounded sedimentary sequences (Figure 3). Figure 3 shows that three magmatic events were produced at early (~ 245 Ma) and late (230 – 200 Ma) Triassic, and at Jurassic (~ 155 Ma) (Lazarenko et al., 1975, Boorder et al., 1996, Privalov, 2000b, Alexandre et al., 2003). An important compressional event, recorded in different parts of the Donbas Foldbelt, occurred during late Cretaceous times (Popov, 1963; Privalov et al., 1998). According to Stovba and Stephenson (1999) and Saintot et al. (2003a, b) this tectonic event caused the main foldings and thrustings.

3. METHODOLOGY

3.1 Vitrinite reflectance data

Random vitrinite reflectance ($\%R_r$) data of 248 coal samples were published by Sachsenhofer et al. (2002) and are used in the present paper. Additional vitrinite reflectance data were measured in boreholes in the northern part of the Donbas (Table 1). Vitrinite reflectance measurements were also carried out on both the unheated coal 2c10YD and artificially maturated series (Alsaab et al., 2007) at INCAR (Instituto Nacional del Carbón in Oviedo, Spain).

3.2 Basin modelling

1D and 2D PetroMod software (version 09 SP3) was used to reconstruct the geological and thermal histories of the Donets Basin and to determine hydrocarbon generation, migration and entrapment. From a conceptual model, including the geological history of the study area, petrophysical and organic geochemical data, six 2D numerical models were developed for the studied area in Donets Basin. The structural models are based on six geological profiles constructed from the geological map of the basin. The simulation of each model is performed by defining vertical grid lines and horizontal event lines. For each cell, input data (thickness, age at upper and lower boundary, lithological properties, heat flow...) were defined (Poelchau et al., 1997; Lutz et al., 2004). Furthermore, total organic carbon (TOC) contents, hydrogen index (HI) values and kinetic models were used for the calculation of hydrocarbon generation from source rocks (Büker et al., 1995; Poelchau et al., 1997). Thus the simulation of the thermal history needs to know the thermal properties of different formations, heat flow history, eroded thickness and present day subsurface temperature.

The numeric 1D and 2D models were calibrated by modifying heat flow and the thickness of eroded rocks until a satisfactory fit between measured and simulated vitrinite reflectance values was reached. In general, vitrinite reflectance is simulated by using the kinetic EASY %Ro algorithm (Sweeney and Burnham, 1990). However, this algorithm is only applicable for maturation values as high as 4.69% R_r. Vitrinite reflectance values higher than 6% R_r are observed in the Donets Basin. Consequently, an extended model (Extended Easy %Ro model), depicted in Figure 5, was used for the calibration of thermal models up to 6.23% R_r (Everlien, 1996). Note that up to 4.6% R_r, the models yield identical results as shown in Figure 5.

3.3 Maps construction

By using Surfer software version 07 (Kriging algorithms) and the results of the sections modelling, isolines maps at different depths of vitrinite reflectance, erosion, hydrocarbon generation and accumulation were built in order to determine the zones of methane storage in the Donets Basin.

4. INPUT DATA

4.1 Construction of geological models

Models for six cross sections (S1-S6; Figure 1) were established and calibrated using vitrinite reflectance data from more than 40 wells. The input data include the thickness of suites, rock physical properties, heat flow, temperature at the sediment-water-interface, paleo water depth, and tectonic data.

Figure 6 shows the NNW-SSE-trending cross section S1 together with the location of wells. Figure 6 also shows that the Carboniferous suites (A, B, C...P) are affected by faults associated with folds in the central and south-eastern parts and by two magmatic intrusions of andesite type (Sachsenhofer et al., 2002; Spiegel et al., 2004). An eastern magmatic intrusion is located between GP (gridpoints) 310 and 350 in the South Syncline east of Donetsk and another one between GP 0 and 30 in eastern part (northern Krasnoarmeisk Monocline; Figure 1).

Sections S2, S3, S4, S5 and S6 (Figure 1) run parallel to the ‘‘DOBRE’’ refraction and reflection lines (Grad et al., 2003; Maystrenko et al., 2003). They provide important

information on the deep structure of the Donbas Foldbelt. The structure of the central basin is dominated by WNW–ESE trending folds while the Main Anticline (included Gorlovka anticline which is only western segment of Main anticline) as the largest and most pervasive fold in this zone. It is bordered by the South and Main Synclines, which are partly covered by Permian rocks (Appendix A and Figure 2).

All cross sections have been imported and digitized in PetroBluider 2D, in which the conceptual models were constructed. This information was converted into a finite element models consisting of 300 to 600 gridpoints and 46 to 58 events, depending on the degree of complexity of modelled sections. The 2D models of sections S2, S3, S4, S5 and S6 are depicted in Appendix A.

4.2 Physical rock properties

Detailed information on the thickness and lithological composition (percentages of sandstone, siltstone, mudstone/shale, coal, and limestone) of drilled suites was provided by the Donetsk State Regional Geological Survey and published by Sachsenhofer et al. (2002) for most wells. Average lithologic composition of specific suites in the Krasnoarmeisk, Kalmius–Torets, and South Syncline regions was used for the suites which were not drilled in the irrespective well (Table 1 in Sachsenhofer et al., 2002). Average lithologic composition of Carboniferous suites in the northern part of Donets is given in Table 2.

The physical properties of standard lithologies (such as thermal conductivity, density, heat capacity, permeability…) were used for the calculation of Carboniferous suites (Table 2 in Sachsenhofer et al., 2002). The dimensions, depth, and thermal and physical properties of andesitic intrusions in the western and eastern parts are also published in Sachsenhofer et al. (2002).

4.3 Heat flow and erosion histories

Following the approach of Mackenzie (1978), the heat flow was ~ 110 mW/m^2 during Devonian rifting phase, then decreased rapidly at about 40 - 70 mW/m^2 during Middle Carboniferous time for the Donets Basin (Starostenko et al., 1999). Because Devonian heat flow has no influence on calibration data, it was not considered in the present study (see also Sachsenhofer et al., 2002). Because 1D modelling software cannot handle magmatic intrusions, their impacts at late Permian and Permo-Triassic are taken into account by an

increase in heat flow values (Allen and Allen, 1999, Spiegel et al., 2004, Sachsenhofer et al., 2002).

Sachsenhofer et al. (2002) reconstructed the heat flow history of the Donets Basin using the basin modelling approach. The results are: (a) heat flow during maximum Permian burial was in the range of 40 to 75 mW/m^2; (b) high heat flow values occurred after maximum burial along the South Syncline (up to 200 mW/m^2) and in the northern Krasnoarmeisk Monocline (up to 150 mW/m^2) and are probably related to late Permian and/or Permo-Triassic magmatic intrusions.

Combining fission tracks analysis and numeric modelling techniques, Spiegel et al. (2004) and Sachsenhofer et al. (2002) estimated the Permian erosion of ~ 2–3 km in the Krasnoarmeisk Monocline and Kalmius–Torets Depression, and of ~ 4–6 km in the area east of the Donetsk–Kadievka fault zone. Low vitrinite reflectance values in the range of 0.6–0.7% R_r (Sachsenhofer et al., 2003) indicate that erosion in the Yuzhno–Donbassky region was minor. All these results are in agreement with those of Nagorny and Nagorny (1976), which showed a total erosion of about 15 km along the southern basin margin, 11 km in the centre of the basin, and 2 km along the northern basin margin. Stovba and Stephenson (1999) suggested erosion of rocks up to 10 km thick within the Ukrainian Shield based on extrapolations of missing strata in view of seismic evidence. So, Permian uplift did not have the same impact on the entire basin.

Published thermal and erosion data have been taken into account in our 2D modelling to reconstruct the burial and thermal histories and to simulate the generation, migration and accumulation of hydrocarbon in the studied area in Donbas.

4.4 Coal beds in Donets Basin

The coal is generally of anthracite (2.5-3.5% R_r) and meta-anthracite (>3.5% R_r) rank in the central part of the Donets basin. Sub-bituminous and bituminous coals are restricted to the western and northern basin margins (Figure 2). The coal rank patterns are controlled mainly by high temperatures reached during deep early Permian burial. The resulting coalification pattern was distorted and overprinted in some areas due to thermal events associated to late Permian and/or Permo-Triassic magmatic pulses (Privalov et al., 2004a; Sachsenhofer et al., 2002). The Carboniferous (post-Early Visean) sequence hosts more than 300 coal seams and layers. There are about 130 seams, each more than 0.45 m thick. Coal seams are typically

thin (< 1 m), but have wide lateral distributions. Total coal thickness is about 60 m (Sachsenhofer et al., 2003; Privalov et al., 2004a). The coals have high ash yields (12 - 18%) and high sulphur contents (2.5 - 3.5%). Most important are seams in the Serpukhovian (suite C) and Moscovian (suites K to M) levels (Figure 3). Relatively high inertinite and liptinite contents occur in coals from suite C (Sachsenhofer et al., 2003). Combining data published by Sachsenhofer et al., (2003), Izart et al. (2006) and Alsaab et al. (2007), good correlations between natural and artificial data can be observed from cross plots of T_{max} *vs*. R_r % and T_{max} *vs*. HI (Figure 7). Therefore, HI values of 210 - 310 mg/g TOC (Figure 7b) and TOC values of 52% - 89.2% (Table 1 in Sachsenhofer et al., 2003) were used to simulate hydrocarbon generation from Serpukhovian and Moscovian source rocks. Table 3 shows the TOC% and HI values used for the simulation of hydrocarbon generation from coal suites (B-O) in the Donets Basin. Important to note that the hydrocarbons generation was modelled by taking into account the percents of coal in the Carboniferous suites (Table 1and 2).

4.5. Kinetic model

Carboniferous Donets coals are overmature in most parts of studied area in the Donets Basin. The kinetic model of methane generation from coal of Burnham (1989) has been selected for the numerical simulation in this work.

5. RESULTS AND DISCUSSION

5.1 Burial and temperature histories

Only the scenario based on a major uplift at Late Permian time (Sachsenhofer et al., 2002) was considered in the present contribution. Figure 8a shows an example of a burial history plot for the well Sch-1027. Devonian syn-rift formations are not taken into account in this study, therefore, it appears that basin subsidence commenced only during Carboniferous and Permian (Early & Middle) times. Basin subsidence was followed by late Permian uplift, which resulted in erosion of rocks ~ 2100 m thick. Another erosion phase of ~ 300 - 400 m occurred at Late Cretaceous.

The well-calibrated heat flow (HF) model for well Sch-1027 can be summarized as following (Figures 8b and 8c): (1) HF ~ 65 mW/m^2 during Carboniferous and Early/Middle Permian subsidence phase; (b) HF ~ 150 mW/m^2 in the South Syncline related to magmatic

event at late Permian; and (c) HF ~ 57 mW/m^2 during post-rift phase at Mesozoic and Cenozoic times.

2D models enable a more precise description of the temperature distribution in sedimentary basins. Figure 9 shows the distribution of paleo and present day temperatures for cross section S1. Note that the paleo isotherms shallow towards the eastern part of the profile due to magmatic event between 270 and 269 Ma (Figure 9a, b and c). The same trend is observed at ~ 265 Ma because of the magmatic intrusion in the western part of S1 (north part of Krasnoarmeisk region, Figure 4 Spiegel et al., 2004, Sachsenhofer et al., 2002). The late Permian (~ 270 Ma) magmatic intrusion in the South Syncline was defined as andesitic magmatism (Privalov et al, 2004a, Aleksandrov et al., 1996; Spiegel et al., 2004) with a temperature of about 1000°C (Sachsenhofer et al., 2002). The temperature of the pluton decreased from 1000 °C to 750 °C during 0.5 Ma (between 270 – 269.5 Ma), and then to 400°C at 269 Ma (Figure 9). The short increase in temperature at late Permian in the SE part near Torez, may be one of reasons that influenced the coalification patterns and increased the maturity level of coals in the eastern and south-eastern parts of studied area in Donets Basin, in which meta-anthracite coals are found in present day (Figure 2).

Well-calibrated vitrinite reflectance values in the Krasnoarmeisk region can be explained by assuming a temperature of about 900°C during intrusion time between 265 and 264 Ma (Appendix A). The distribution of present day temperature in Figure 9d shows subhorizontal isotherms with maximum temperature of 300 °C recorded in the centre of the basin at 8 Km of depth. By the same way sections S2, S3, S4, S5 and S6 were modelled and calibrated using vitrinite reflectance data from more than 40 wells. The calibration of all 2D models is depicted in the Appendix A.

Due to high maturity of Donets coals, the extended %Ro model was used to calculate vitrinite reflectance values in some wells, i.e. S-1115 and S-1379 on S1; S-1489 and S-1441 on S5, and S-1026, y-3929 and y-4059 in Osnovnaya mine (Appendix A). The heat flow values assumed at the base of the sedimentary sequence in the zones around of plutons for which a good fit was obtained between measured and calculated vitrinite reflectance values are (Figure 4; Appendix A):

- 120 mW/m^2 for the Permian (~280–270 Ma) alkaline rocks in the southwest of Donetsk;

- 150 mW/m^2 for the late Permian andesitic magmatism that occurred in the South Syncline;
- 130 mW/m^2 for the Permo-Triassic andesitic magmatism in the northern Krasnoarmeisk Monocline.

The present day coalification pattern is shown in this contribution as vitrinite reflectance maps reconstructed from 2D modelling results on the 6 studied sections (Appendix A). Vitrinite reflectance maps (%R_r) were drawn for three different depths: surface, 500, and 2000 m of depth (Figure 10). Obviously, vitrinite reflectance increases with depth. For instances, in the Krasnoarmeisk area vitrinite reflectance is < 0.5 at the surface, ~ 0.8 at 500 m and ~ 2 %R_r at 2000 m depth (Figure 10). In the SE zone, near Torez, vitrinite reflectance is < 4.5 at the surface, ~ 5.5 at 500 m and ~ 6-6.5 %R_r at 2000 m (Figure 10). As already observed by Privalov et al. (1998, 2004a) and Sachsenhofer et al. (2002), Figure 10 shows that the thermal maturity also increases towards the E and SE parts of Donets Basin. Vitrinite reflectance values at surface are < 0.5 % near Krasnoarmeisk in the W and NW parts and > 6.5 % in E & SE parts of the Donets Basin.

Three erosional phases can be suspected in the Donets Basin. Each of them occurred after the compressional phases during Late Permian, Late Cretaceous and Late Cenozoic times (Figure 11). The eroded thickness was estimated on the basis of well-calibrated heat flow model for each 2D model (Appendix A). Then, erosion map was constructed from 2D modelling results of the 6 studied sections (Figure 11). Permian erosion was more important than Cretaceous and Cenozoic erosions, but because we do not have %R_r data from Mesozoic and Cenozoic rocks (totally eroded) it is impossible to separate the effect of both erosion events, thus in this paper we reveal only the map of total erosion. The total eroded thickness has been estimated by taking into account the Late Permian, Mesozoic and Cenozoic erosion phases (Figure 11). The total erosion in the different parts of the Donets Basin is: ~ 5 Km near Gorlovka anticline; ~ 2-5-Km in the North Syncline (northern part of Gorlovka anticline) with increasing of eroded thickness towards the eastern part to reach ~ 6.5 Km near Lugansk in the north-eastern part of the Donets Basin; ~ 3-4-Km in the northern part near Lisitchansk; 2.5-4.5-Km in the between Krasnoarmeisk and Donetsk; ~ 5.5-6.5-Km near Torez in the SE part of the Donets Basin. It is clear that, total erosion increased strongly toward the eastern and south-eastern parts of the studied area in Donets Basin, with maximal values reached in the zone of South Syncline ~ 8-Km (Figure 11). Figure 11 also shows a jump of the total erosion towards the eastern and south-eastern parts,

which is in accordance with the works of Sachsenhofer et al. (2002). Therefore, the strong increase in vitrinite reflectance values towards the E and SE parts of studied area (near Torez) is mainly due to combined effects of an eastward increase in burial depth (Figure 11) and probably an eastward increase in heat flow during the maximum Permian burial phase as shown by Sachsenhofer et al. (2002).

However, the present study provides more details about the total erosion in the northern, east-northern and west-northern of the Donets Basin (Figure 11). The distribution of eroded thickness in the present study shows similar trends to those obtained by Nagorny and Nagorny (1976), Privalov et al. (1998, 2004a) and Spiegel et al. (2004).

5.2 Timing of hydrocarbons generation and expulsion

The considered source rocks in section S1 were the suites B-O (TOC ~ 1-2.6 % and IH ~ 210 - 310 mg/g TOC). Figure 12 displays the transformation ratio (TR) of kerogen into hydrocarbons at the late Permian. At 269.98 Ma the TR of kerogen reached a maximal value of about 100% in the SE part of S1 for the formations B-H due to the effects of the magmatic intrusion. In contrast, the TR value at this time was lower than 75% in the NW part near Krasnoarmeisk. The formations M, N and O are immature at this time of the basin evolution and the central part on S1 shows a TR of 100% at a depth higher than 6-Km. 2D modelling of S1 shows that greater amounts of hydrocarbons, specially methane, were generated during Carboniferous-Early/Middle Permian subsidence phase (maximum burial), and also magmatic events that occurred in three principal areas at late Permian and Permo-Triassic times (Figure 12).

The present distribution of oil and gas generation zones shows that the source rocks fall into the gas generation and overmature zones in the SE parts due to the magmatic events, while their upper part remains immature in the central and NW parts (Figure 13). The theoretical potential of oil and gas generation along the cross section S1 is given in Figure 14. As expected, Figure 14 shows that the Carboniferous suites buried at more than 4 Km in NW, SE and the central parts of S1 generated great amounts of methane (~ 110 mg/g TOC) and oil (~ 50 mg/g TOC). The shallow Carboniferous suites (L-O) in the central and western parts of S1 have very low capacities for gas (~ 9 mg/g TOC) and oil (~ 0.78 mg/g TOC) generation. Hydrocarbon generation from Carboniferous coals of the Donets Basin was estimated on sections S2 to S6 by the same way.

Maps of the generation of methane at 500 m and 2000 m (Figures 15 a and b), and oil at 500 m (Figure 15c) were made by using the 2D modelling results. Figure 15a shows that the generation of methane at 500 m of depth was (a) low (10-30 mg CH_4/g TOC) in the northern part (Main Syncline), (b) middle (40-80 mg CH_4/g TOC) in the western part (near Krasnoarmeisk), and (c) great (higher than 110 mg CH_4/g TOC) in the eastern and south-eastern parts of the Donets Basin. Comparison of Figures 15 a and 15 b reveals that the generation of methane increased with the burial and towards the eastern and south-eastern parts of the studied area of the Donets Basin (Figure 15b). The iso-oil generation lines also show similar trends with higher amounts (~ 60 mg/g TOC) in the eastern and south-eastern parts (Figure 15c). A dome in the oil generation, probably due to the Permo-Triassic heating event, can be observed near Krasnoarmeisk (~ 50 mg/g TOC).

Numerical 2D modelling predicts three phases of oil expulsion in the Donets Basin (Figure 16):

- The first occurred at late Carboniferous and Early Permian (between 307 and 265 Ma) for the suites B and C in the NW part, for the suites B-F in the central part and for all the suites in the SE part.
- The second began at the Triassic and Jurassic (between 260-180 Ma), mainly in the central part of S1.
- The last stage started at the Cretaceous (between 180-60 Ma), mainly in the central part.

Figure 16 shows obviously the effect of magmatic events in the NW and SE parts of S1 on the occurrence of heating anomalies during the late Permian and Permo-Triassic and of a major expulsion phase at the late Permian. By the way, three phases of oil expulsion from Donets coal formation are simulated for the others sections (S2, S3, S4, S5 and S6). The occurrence of oil in the Donets Basin as predicted by the models is not surprising. According to Privalov et al. (2003 and 2004a & b) and Uziyuk et al. (2001) the NW part of Donbas is a very prospective oil and gas province, for example Shebelinka field in the area adjoining the Dnieper-Donets Depression Basin. Heating experiments in a confined-pyrolysis system showed that Carboniferous humic coals from Donets Basin can generate liquid hydrocarbons (Alsaab et al., 2007). The petroleum potentiality of these coals, with hydrogen indices ranging from 200 to 300 mg/g TOC, can be explained by the presence of desmocollinite and liptinite (Sachsenhofer et al., 2003).Thus, these phases of oil expulsion

along the Donets Basin indicate that the migration and the entrapment of hydrocarbons might occur in multistage according to the basin evolution.

5.3 Secondary migration and entrapment

Hydrocarbon migration was simulated along the six sections in the Donbas. Previous work of Privalov et al. (2003 and 2004a) showed that a significant resource of methane in Donets Basin is expected as results of conventional trapping related to migration and permeability contrasts of tectonic and lithological origin. Methane migration and entrapment in the Donets Basin occurred through multistage during multifold phases. The first phase of migration was related to late Permian major uplift while the second took place during Cretaceous uplift (Privalov et al., 2004a). However, our modelling results clearly indicate that the migration history in the Donets Basin is much more complex because of its geological history with multifold phases and multiple sources of coals, which can also play the role of reservoir rocks.

The pressure is an important factor related to the migration and accumulation of hydrocarbons in sedimentary basins (Miall, 1988; Kuo, 1997). One of main problems in the present contribution is to determine when the major faults were open or closed during basin history. In accordance with the results published by Privalov et al. (2003 & 2004a), Stovba and Stephenson (1999) and Saintot et al. (2003a, b), three periods in the faults evolution were considered for the numerical 2D modelling:

- The first period during the subsidence phase at Carboniferous and Early/Middle Permian, when the faults were open.
- The second period during basin inversion at the Late Permian and Triassic, when the faults were closed.
- The last period, after Triassic, when the faults were open due to Cimmerian-Alpine tectonic reactivations.

Figure 17 shows hydrocarbon saturation and the direction of oil and gas flows at different times along section S1. After the main phase of hydrocarbon generation (maximum burial), both vertical and lateral migration of hydrocarbon occurred in the central and NW parts at 269 Ma (Figure 17 a). Hydrocarbon generation also happened in the SE part on account of the volcanism and high heat flow at this time. However, a great part of these hydrocarbons was lost to the surface during the following phase of uplift (basin inversion) and erosion,

which affected the basin in the Late Permian (~ 265 Ma). Some amount of hydrocarbons was migrated and trapped within the Mesozoic formation at 208 Ma (Figure 17b).

However, the simulation predicts that the hydrocarbons accumulations were destroyed during the phase of uplift and erosion at Late Cretaceous time. The faults also played a significant role on the vertical migration of hydrocarbons and their loss to the surface. The generated and vertically and laterally moving hydrocarbon during Cenozoic deposition at 20 Ma was also lost to the surface because of erosion (Figure 17c). At present day, remaining, mainly methane, and laterally and vertically migrating hydrocarbon are lost into the atmosphere because no seals are deposited in this sector (Figure 17 d).

Another example of present day hydrocarbon migration in the Donets Basin is shown for the cross section S6 (Figure 18). In the SW part, great amounts of methane migrated during the Permian and Cretaceous uplift phases. The remaining amounts of methane and oil laterally and vertically dismigrated, possibly due to the absence of seal rocks in this area. In the central part, the faults of Gorlovka played a significant role as migration pathways and induced the dismigration of hydrocarbons, especially methane. Lateral migrations also occurred in the flank of fold and oriented towards the faults. In the NE part, the fold, the fault and the absence of seal rocks in this area are the main causes for the migration and loss of hydrocarbons to the surface.

In order to determine the amount of methane trapped in reservoir rocks in Donets Basin, hydrocarbon expulsion and migration were studied for the sections S2, S3, S4 and S5. The same trends are observed with three major expulsion times and several migration phases during the basin evolution. After taking into account the migration effect on hydrocarbon trapping, the actual zones of methane accumulation in the Donets Basin were determined. Figure 19 shows the present day methane mass (in Mton) accumulated in reservoir rocks for the section S1, S2 and S6. The S1 displays two zones of methane accumulation that are close to the magmatic body with amounts in the range 5.16 – 8.84 Mton. The S2 is the richest section in methane reservoirs, especially around of Main anticline in the South and Main Synclines with methane amounts of 4.17 – 37.12 Mton. The S6 is located in the anthracite zone in the Donets Basin, where three main zones of methane accumulation are determined, in the southern part close to faults, in the zone of main anticline and in the northern part close to fault and anticline. The amounts of methane observed here are of 3.29- 8.85 Mton.

The methane reservoirs were determined for all other sections to make iso-methane mass accumulation maps at 4 Km of depth. Figure 20 shows that the higher amounts of trapped methane in Donets Basin are located in Main and South Syncline on both sides of the Main anticline at 4000 m depth with maximum values of 37 Mton. It is important to note that Permian seal rocks were observed in this area. Two methane maxima are observed in the zone between Debaltsevo, Donetsk and Torez, with methane accumulations of 4 - 16 Mton (Figure 20). The zone of meta-anthracite (S & SE parts of Donetsk) is relatively poor in methane reservoirs (~ 0 – 6 Mton). It corresponds to the CO_2 zone (Brizhanev & Panov, 1990; Privalov et al., 2004a).

To compare our 2D modelling results with real methane accumulations in the studied basin, a map of observed methane content at a depth of 500 m (m^3/ton of mined coal, Figure 21) was constructed using 101 data from Brizhanyev and Panov (1990) and Triplett et al. (2001). Methane contents in these papers have been estimated by considering the volume and composition of the ventilation stream in the mine and the average tons of coal mined (t/hour) and have not been measured directly (e.g. by using the desorption canister method in Diamond and Schatzel, 1998). Figure 21 shows: (1) very low methane contents (0-10 m^3/ton) in the Lisitchansk, Lugansk, Kr.Luch and Torez areas; (2) intermediate contents with domes in Krasnoarmeisk, the Main anticline, Main and South Synclines and along faults located SE of Donetsk (20-60 m^3/ton); and (3) high methane contents (> 90 m^3/ton) in the Krasnodon area.

The present results show similar trends between real methane contents measured in coal mines and modelled gas contents in reservoirs. In addition, with the exception of the northern part of the Donets and in the southern Krasnoarmeisk, Krasnodon and Yuzhno-Donbassky regions West of Donetsk, the observed trends are comparable to those obtained by Marshall et al. (1996); Radzivill (1999) and Privalov et al. (2003, 2004a). Privalov (1999) suggested that the huge gas resource base could be expected in the vicinity of pull-apart PA3 on the junction of Gorlovka fragment of Main Anticline. Additionally, Privalov et al. (1998) and Privalov et al. (2004a) exhibited that the Central and SE parts of Donbas (near Torez and Kr.Luch) have actually only CO_2 endogenic (migrated from deep mantle) with an amount of present methane content closed to zero (Figure 21).

However, imperfect match between simulated and measured methane contents, especially near Krasnodon and Torez areas, is probably due to the 2D modelling limitation and/or the lack of available data concerning methane contents. Finally, the results in the present study

provide further details about the methane trapping in the northern flank of basin, where few data have been published.

6. CONCLUSIONS

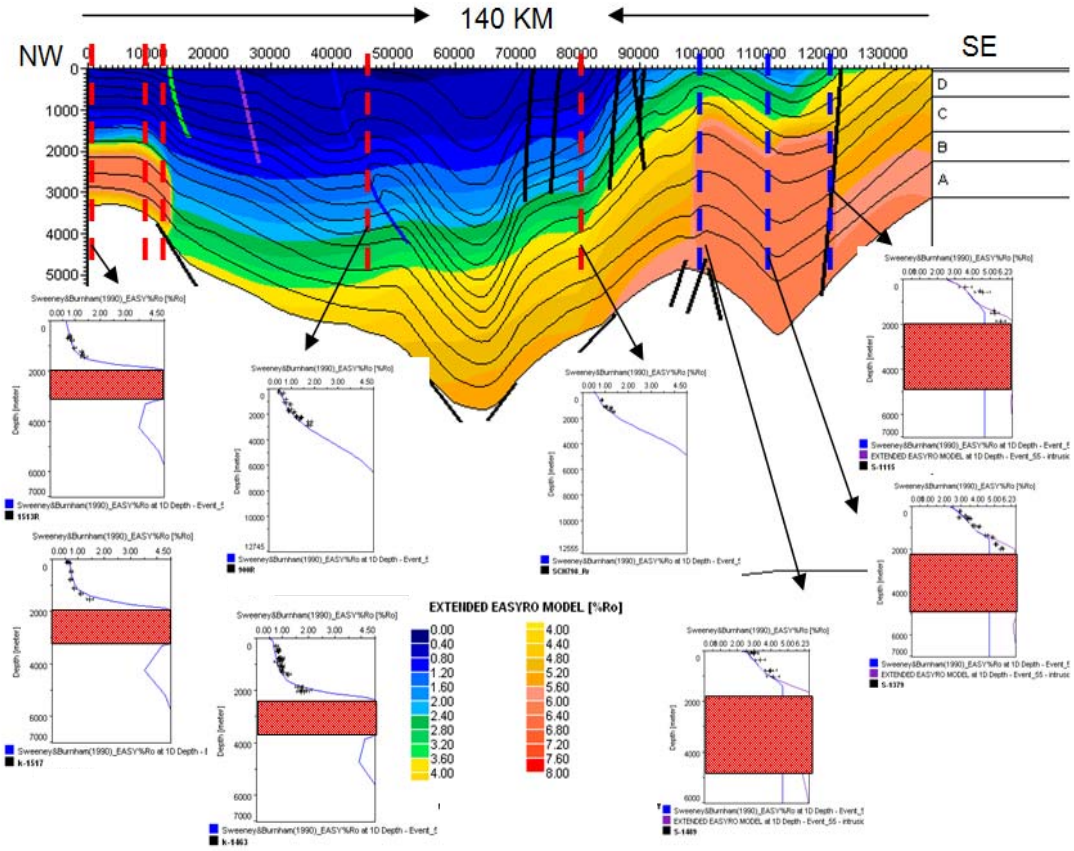
Geochemical analysis of coals in this basin indicate that the Donets coals have a good ability to HCs generation, whereas TOC values of coal seams vary from 52 % to 89 % and IH values are in the range of ~ 210-310 mg/g TOC. Numerical 1D & 2D modelling study of the Donets Basin shows that:

- Coalification level increases towards the E & SE parts of studied area possibly due to (i) an eastward increase in burial depth, (ii) probably an eastward increase in heat flow and (iii) maybe magmatic activity observed in the SE part of studied area near Torez.
- A good fit was observed between simulated and measured vitrinite reflectance data by considering the heat flow was of : (i) ~ 40-75 mW/m2 during the maximum burial, (ii) 120 mW/m^2 in the southwest of Donetsk due to intrusion of Permian (~ 280–270 Ma) alkaline rocks, (iii) 150 mW/m^2 in the South Syncline because of the Permian magmatic event (~ 270 Ma), and (iv) 130 mW/m^2 in the northern Krasnoarmeisk Monocline due to the Permo-Triassic magmatic event (~ 265 Ma).
- The major erosion phase occurred at late Permian time with maximum total erosion in the SE part (~ 8 Km erosion). In the other hand, the influence of the post-Permian erosions have had any significant influence on the coalification pattern because the maximum coal maturity was reached during maximum burial (Permian) and was overprinted by magmatic events.
- The main phase of hydrocarbon generation occurred during the Carboniferous and early Permian subsidence phase. The magmatic events also induced pulses in the hydrocarbon generation. The maximum generative zone of hydrocarbons (~ 130 mg CH_4 /g TOC and ~ 55 mg oil /g TOC) is obtained in the SE part of studied area (anthracite zone). In contrast, the Mesozoic extension phase and magmatic events have had any impact on the hydrocarbon generation.
- Three phases of oil expulsion from source rock in Donets Basin were predicted: (1) between 307 and 265 Ma (Late Carboniferous and Early Permian); (2) between 260-180 Ma (Triassic and Jurassic); and (3) between 180-60 Ma (Cretaceous).

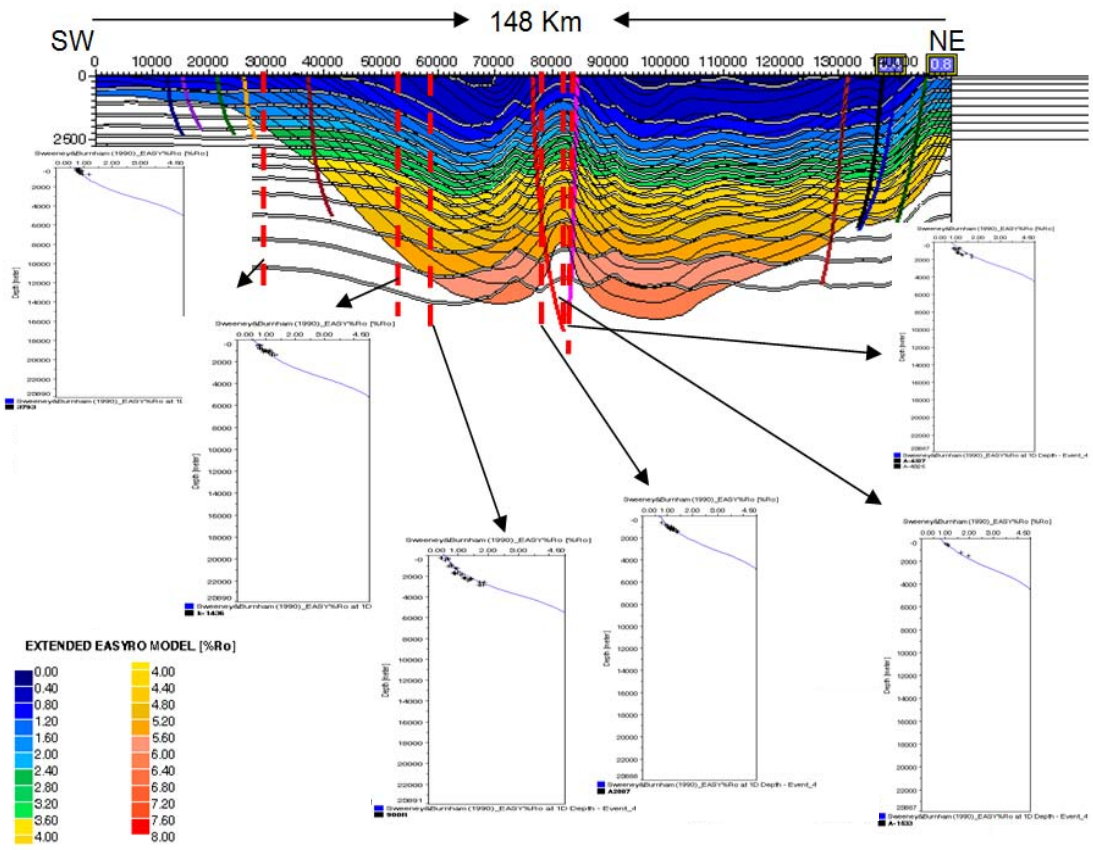
- The phases of uplift (compressional pressure) and erosion of seals at late Permian and late Cretaceous times caused intensive migration and dismigration of hydrocarbon.
- The major quantity of trapped methane is located in the southern and northern parts of Main anticline (Main and South Syncline) with maximum values of 37 Mton where Permian and some Mesozoic seals are present.
- Finally, the distribution modelled of methane mass in reservoir rocks shows similar trends to real methane contents measured in coal mines, and provide additional data about the methane trapping in the Main Syncline, where the published data are very poor.

Appendix A

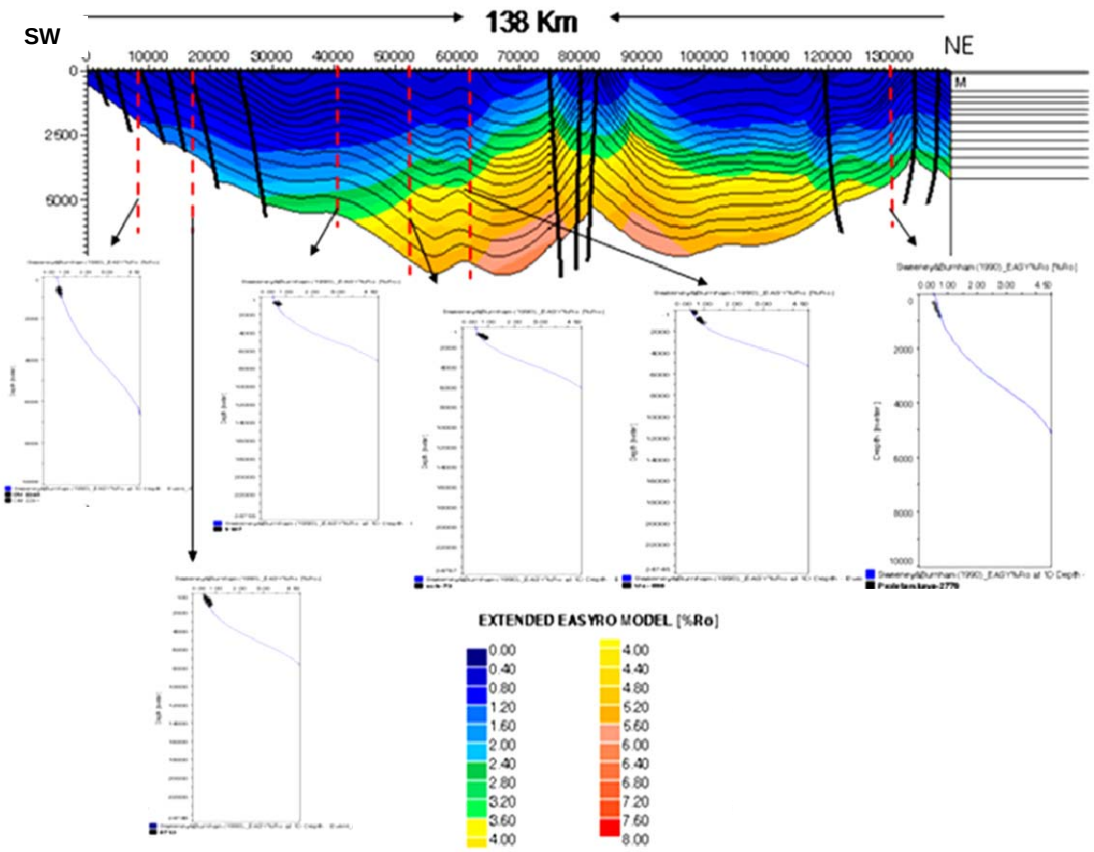
2D models calibration of R_r% simulated and measured values in 38 wells for the sections (S1, S2, S3, S4, S5 and S6; see Figure 1 for the location of sections and wells).



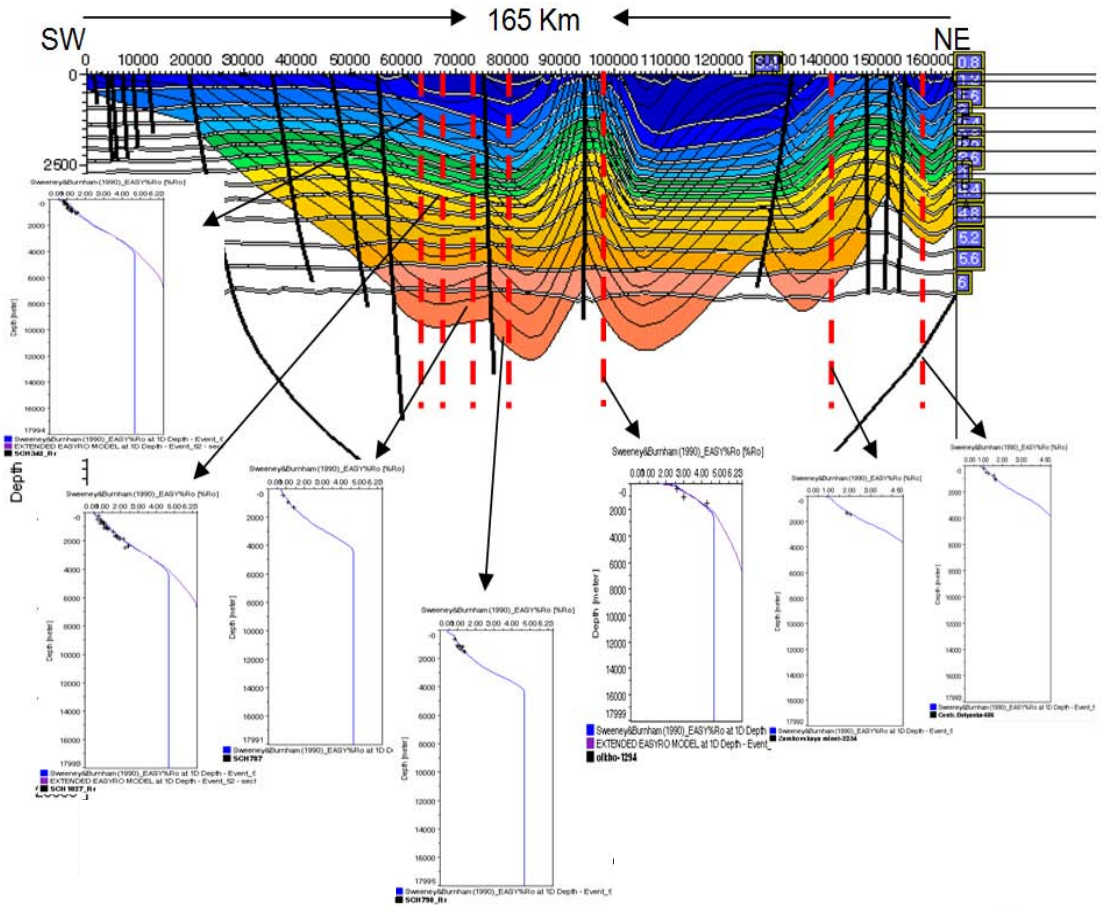
(S1)


148 Km
SW
NE
EXTENDED EASYRO MODEL [%Ro]
0.00
0.40
0.80
1.20
1.60
2.00
2.40
2.80
3.20
3.60
4.00
4.40
4.80
5.20
5.60
6.00
6.40
6.80
7.20
7.60
8.00

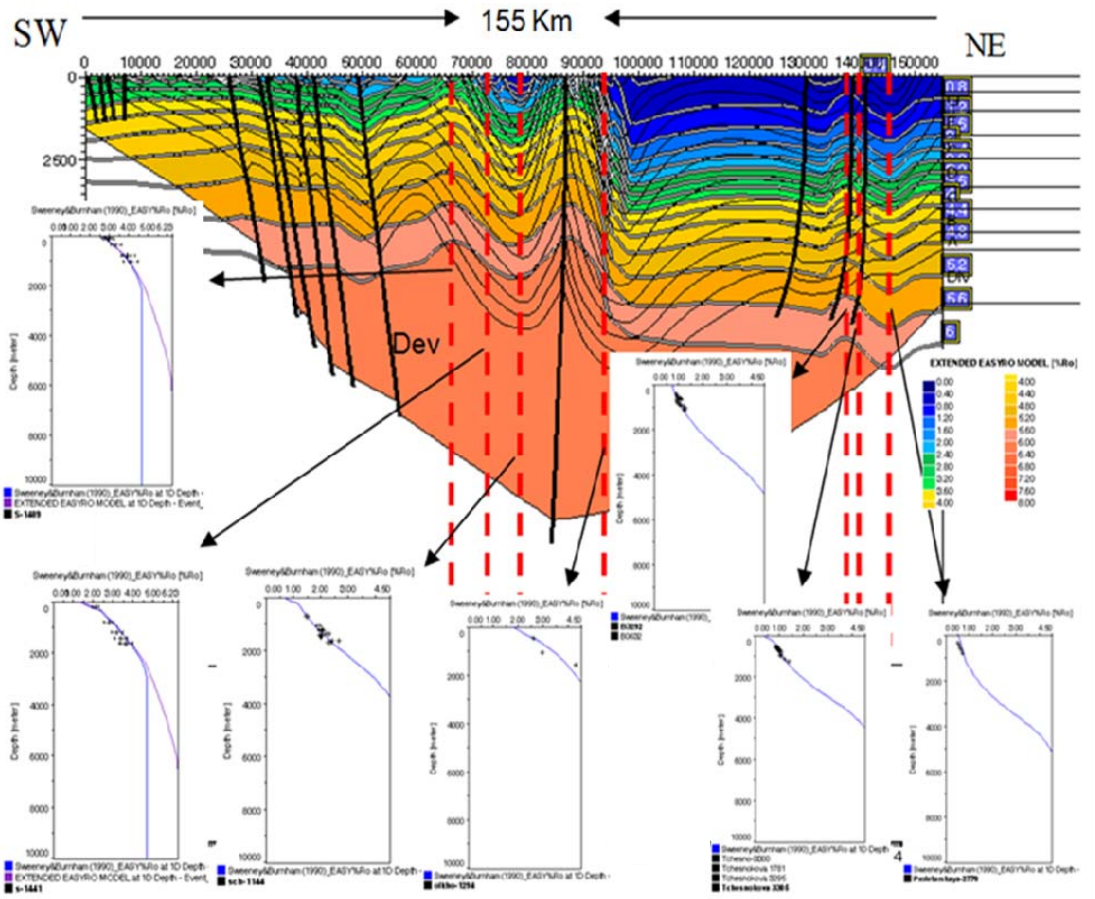
(S2)


138 Km
SW
NE
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
80000
90000
100000
110000
120000
130000
0
2500
5000
EXTENDED EASYRO MODEL [%Ro]
0.00
0.40
0.80
1.20
1.60
2.00
2.40
2.80
3.20
3.60
4.00
4.40
4.80
5.20
5.60
6.00
6.40
6.80
7.20
7.60
8.00

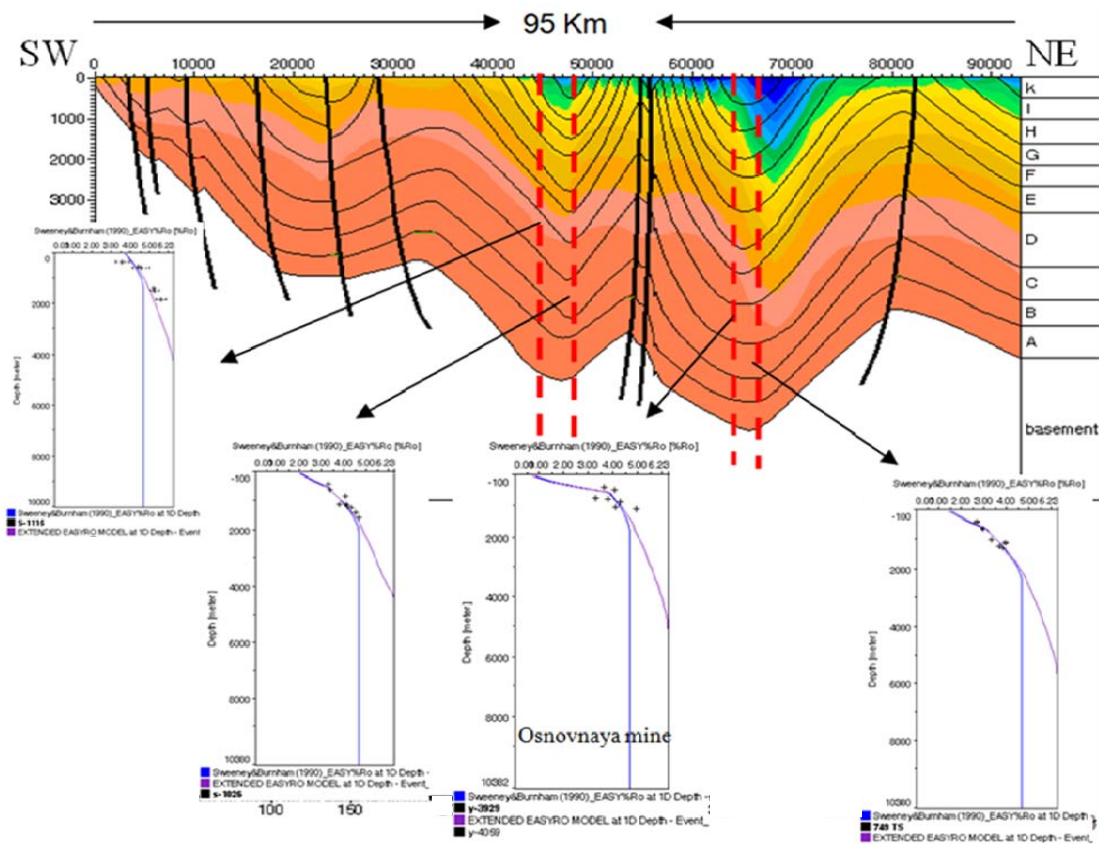
(S3)



(S4)



(S5)


95 Km
SW
NE
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
80000
90000
K
I
H
G
F
E
D
C
B
A
basement
Osnovnaya mine
Depth [meter]

(S6)

REFERENCES CITED

Aleksandrov, A.L., V.V Gordienko, K.I. Derevskaya, G.A., Zemskov, A.P. Ivanov, B.S. Panov, V.A. Shumlyanskiy, and O.G. Epov, 1996, Deep structure, evolution of fluid systems and endogenic gold-bearing potentiality, South- Eastern part of Ukrainian Donets Basin (in Russian). Edition of Institute of Fundamental Researches of Ukrainian Scientific Association, Kyiv, 74 p.

Alexandre, P., A. Saintot,J. Wiljbrans, R. Stephenson,M. Wilson,A. Kitchka, and F. Chalot-Prat, 2003, 40Ar/39Ar dating of magmatic activities in the Donbas Foldbelt and the Scythian Platform (Eastern Europe) indicating a possible mantle plume source: Geophys. Res., 5.

Allen, P. A., and J. R. Allen, 1990, Basin analysis—principles and applications: Oxford, Blackwell, 451 p.

Alsaab, D., I., Suarez-Ruiz, M., Elie, A., Izart, and L., Martinez, 2007, Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system, in M. Mastalerz and J.C. Hower, eds., Special Issue TSOP 2005, International Journal of Coal Geology, v. 71, p.85-102.

Belokon, V.G., 1971, Geological history of evolution of the Donbas (in Russian): Geology and Prospecting of Coal Deposits. Nedra, Moscow, p. 3 – 15.

Boorder, H., de, A.J.J. van Beek, A.H. Dijkstra, L.S. Galetsky, G. Koldewe, and B.S. Panov, 1996, Crustal architecture of the Donets Basin: tectonic implications for diamond and mercury– antimony mineralization: Tectonophysics, v. 268, p. 293– 309.

Brizhanyev, A.M., and B.C. Panov, 1990, Catalogue of methane content of coals and anthracites from Donetsk and Lvolv Basins. Donetsk, 117p.

Büker, C., R. Littke, and D. H. Welte, 1995, 2D-modeling of the thermal evolution of Carboniferous and Devonian sedimentary rocks of the eastern Ruhr basin and northern

Rhenish massif, Germany: Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, v. 146, p. 321–339.

Burnham, A.K., 1989, A simple kinetic model of petroleum formation and cracking. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-21665. 11 p.

Burrus, J., K. Osadetz, S. Wolf, B. Doligez, K. Visser, and D. Dearborn, 1996, A two-dimensional regional basin model of Williston basin hydrocarbon systems: AAPG Bulletin, v. 80, p. 265– 591.

Chekunov, A.V., 1976, On spreading and rotation of blocks during the formation of the Dnieper-Donets aulacogen (in Ukrainian): Geol. J, v. 1, p. 119-123.

Chekunov, A.V., V.K. Gavrish, R.I. Kutas, and L.I. Ryabchun, 1992, Dniepr Donets paleorift, in P.A. Ziegler, ed., Geodynamics of Rifting: Vol. I. Case History Studies on Rifts: Europe and Asia, Tectonophysics, v. 208, p. 257–272.

Chekunov, A.V., 1994, The geodynamics of the Dnieper–Donets rift syneclise (in Russian): Geophys. Journal (Kiev), v. 16, n° 3, p. 3 –13.

Diamond W.P. and S.J. Schatzel, 1998, Measuring the gas content of coal: A review: International Journal of Coal Geology, v. 35, p. 311-331.

Everlien, G., 1996, High-temperature programmed pyrolysis of Paleozoic source rocks from Northern Germany and adjacent areas and its thermodynamic constraints: Org. Geochem, v. 24, p. 985– 998.

Gavrish, V.K. (ed.), 1989, Geology of Oil and Gas Potential of the Dniepr – Donets Depression: Depth Structure and Geotectonic Evolution (in Russian). Naukova Dumka, Kiev, 208 p.

Grad, M., D. Gryn, A. Guterch, T. Janik, R. Keller, R. Lang,, S.B. Lyngsie, V. Omelchenko, V.I. Starostenko, R.A. Stephenson, S.M. Stovba, H. Thybo, and A. Tolkunov, 2003, ‘‘DOBREfraction ’99’’—velocity model of the crust and upper mantle beneath the Donbas Foldbelt (East Ukraine): Tectonophysics, v. 371, p. 81– 110.

Harland, W.B., 1990, A Geologic Time Scale 1989: Cambridge Univ. Press, Cambridge, 263 p.

Hermanrud, C., 1993, Basin modeling techniques- An overview, in A.G. Doré, J.H. Augustson, C. Hermanrud, D.J. Stewart and O. Sylta, eds., Basin modeling: Advances and applications, Norwegian ¨Petroleum Society (NPF) Special Publication 3. Amsterdam: Elsevier, p. 1- 34.

Izart, A., R.. Stephenson, G.B. Vai, D. Vachard, Y. Le Nindre, D. Vaslet, P.J. Fauvel, P. Süss, O. Kossovaya, Z. Chen, A. Maslo, and S. Stovba, 2003a, Sequence stratigraphy and correlation of late Carboniferous and Permian in CIS, Europe, Tethyan area, North Africa, Arabia, China, Gondwanaland and the USA: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 196, p. 59-84.

Izart, A., Y. Le Nindre, R. Stephenson, D. Vaslet, and S. Stovba, 2003b, Quantification of the control of sequences by tectonics and eustacy in the Dniepr– Donets Basin and on the Russian Platform during Carboniferous and Permian: Bull. Soc. Geol. Fr., v. 174, p. 93– 100.

Izart, A., R.F. Sachsenhofer, V.A. Privalov, M. Elie, E.A. Panova, V.A. Antsiferov, D. Alsaab, T. Rainer, A. Sotirov, A. Zdravkov, and M.V. Zhykalyak, 2006, Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy: International journal of Coal Geology, v. 66, p. 69-107.

Kuo, L.-C., 1997, Gas exsolution during fluid migration and its relation to overpressure and petroleumaccumulation: Marine and Petroleum Geology, v. 14, p. 221–229.

Lazarenko, E.K., B.S. Panov, and V.I. Gruba, 1975, The mineralogy of the Donets Basin: 1 (in Russian). Naukova,dumka, Kiev, 225p.

Levenshtein, M.L., O.I. Spirina, K.B. Nosova, and V.S. Dedov, 1991, Map of coal metamorphism in the Donetsk Basin (Paleozoic surface) at 1/500000, Ministry of Geology of the USSR, Kiev.

Lutz, R., R. Littke, P. Gerling, and C. Bönnemanna, 2004, 2D numerical modelling of hydrocarbon generation in subducted sediments at the active continental margin of Costa Rica, Marine and Petroleum Geology, v. 21, p. 753–766.

McKenzie, D., 1978, Some remarks on the development of sedimentary basins: Earth and Planetary Science Letters, v. 40, p. 25–32.

Marshall, J.S., R.C. Pilcher, and C.J. Bibler, 1996, Opportunities for the development and utilization of coal bed methane in three coal basins in Russia and Ukraine, in R. Gayer and I. Harris, eds., Coalbed Methane and Coal Geology. Geol. Soc., Spec. Publ., v. 109, The Geological Society, Bath, p. 89–101.

Maystrenko, Y., S. Stovba, R. Stephenson, U. Bayer, E. Menyoli, D. Gajewski, C. Huebscher, W. Rabbel,A. Saintot, V. Starostenko, H. Thybo, and A. Tolkunov, 2003, Crustal-scale pop-up structure in cratonic lithosphere: DOBRE deep seismic reflection study of the Donbas fold belt, Ukraine: Geology, v. 31, p. 733– 736.

Miall, 1988, Reservoir heterogeneities in fluvial sandstone: lessons for outcrop studies, AAPG, v. 72, p. 682- 697.

Mikhalyev, A.K., 1976, The mechanism of thrust formation and peculiarities of the evolution of the Donets Basin (in Russian), in N.I. Pogrebnov, ed., Tectonics of Coal Basins and Deposits of the USSR. Nedra, Moscow, p. 102– 106.

Nagorny, Yu.N., and V.N. Nagorny, 1976, Peculiarities of geological evolution of the Donets Basin (in Russian): Geotectonica, v. 1, p. 74-86.

Nesterenko, L.P., 1978, Early Permian Deposits of the Kalmius– Torets Depression in the Donets Basin (in Russian): Vischa shkola, Kiev, 148 p.

Poelchau, H. S., D. R. Baker, T. Hantschel, B. Horsfield, and B. Wygrala, 1997, Basin simulation and the design of the conceptual basin model, in D. H. Welte, B. Horsfield, and D. R. Baker, eds., Petroleum and basin evolution: Berlin, Springer- Verlag, p. 5–70.

Pogrebnov, N.I., 1971, History of tectonic movements and sedimentation in the Eastern part of the Great Donbas (in Russian). In: Geology and Prospecting of Coal Deposits. Nedra, Moscow, p. 15-24.

Popov, V.S., 1963, Tectonics of the Donets Basin (in Russian), in I.A. Kuznetzov, ed., Geology of Coal and Oil Shale Deposits of the USSR, vol.1, Nedra, Moscow, p. 103-151.

Privalov, V.A., 1998, Block rotations and scenario of the tectonic evolution of the Donets Basin (in Russian), Geologiya i geohimiya goryutchikh kopalin (Geology and geochemistry of fossil fuels), v. 4, p. 142-158.

Privalov, V.A., E.A. Panova, and N.Ya. Azarov, 1998, Tectonic events in the Donets Basin: spatial, temporal and dynamic aspects (in Russian): Geol. Geochem. Foss. Fuel Depos, v. 4, p. 11 – 18.

Privalov, V. A., 1999, Regularities of endogenous mineralization and prospective gas-bearing areas in the Donets Basin (In Ukrainian): Geologiya i geohimiya goryutchikh kopalin (Geology and geochemistry of fossil fuels), v. 4, 150 –155.

Privalov V.A., M.V., Zhykalyak, M.A., Piskovoy, and E.A., Panova, 2000a, Structural setting and principal displacement zone of the Donets basin / Abstracts of Georift-Eurobridge-North Caucasus joint meeting. Gurzuf, October 2000 // Geophysical Journal (Kiev), v. 22, n° 4., p. 119–120.

Privalov, V.A., 2000b, Local extension as factor governing the localization of centres of magmatism and endogenous mineralization in the Donbas (in Russian): Transactions of Donetsk State Technical University (Trudi DonGTU), v. 11, p. 115– 120.

Privalov, V.A., 2002, Methane in coal-bearing measures of the Donbas (in Russian): Geologiya i Geohimiya Goryutchikh Kopalin, v. 2, p. 65-83.

Privalov V.A., M.V, Zhykalyak, and E.A, Panova, 2003, Geologic controls on coalbed occurrence in the Donets Basin (Ukraine). Extended abstract, 3 rd International Methane & Nitrous Oxide Mitigation Conference, November 17-19, Beijing (China). v. 2 , p. 53-59.

Privalov, V.A., R.F. Sachsenhofer, E.A. Panova and V.A. Antsiferov, 2004a, Coal geology of the Donets Basin (Ukraine/Russia): An overview: BHM, v. 149, n° 6, p. 212-222.

Privalov, V.A., A. Izart, R.F. Sachsenhofer, E.A. Panova, M.V. Zhykaliak, V.A. Antsiferov, and D. Alsaab, 2004b, Coalbed methane in Donbas (Ukraine), relationships with methane exploitation and mining outbursts: Abstract, International Science and Technology Conference, “Rock Geology, Rock Mechanics and Mine Surveying”, November, Donetsk, Ukraine, 8p.

Radzivill, A.Ya., 1999, The directions of hydrocarbon prospection in Ukraine. In Sc. Trans. of Institute of Fundamental Research. (In Ukrainian).Znannya, Kiev, 185-188.

Sachsenhofer, R.F., V.A. Privalov, M.V. Zhykalyak, C. Bueker, E.A. Panova, T. Rainer, V.A. Shymanovskyy, and R.A. Stephenson, 2002, The Donets Basin (Ukraine/Russia): Coalification and thermal history: International journal of coal geology., v. 49, p. 33–55.

Sachsenhofer, R.F., V.A. Privalov, A. Izart, M. Elie, J. Kortensky, E.F. Panova, A. Sotirov, and M.V. Zhykalyak, 2003, Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology: International Journal of Coal Geology, v. 55, p. 225-259.

Saintot, A., R.A. Stephenson, S.M. Stovba, Y. Maystrenko, 2003a, Structures associated with inversion of the Donbas Foldbelt (Ukraine and Russia): Tectonophysics, v. 373, p. 181-207.

Saintot, A., R.A. Stephenson, A. Brem, S. Stovba, and V. Privalov, 2003b, Paleostress field reconstruction and revised tectonic history of the Donbas fold and thrust belt (Ukraine and Russia): Tectonics, v. 22, 1059.

Sollogub, V.B., M.I. Borodulin, and A.V. Chekunov, 1977, Deep structure of the Donbas and adjoining regions (in Russian): Geol. J, v. 2, p. 23– 31.

Spiegel, C., R.F. Sachsenhofer, V.A. Privalov, M.V. Zhykalyak, and E.A. Panova, 2004, Thermotectonic evolution of the Ukrainian Donets Basin: evidence from apatite fission track data: Tectonophysics, v. 383, p. 193-215.

Starostenko, V.I., V.A. Danilenko, D.B. Vengrovitch, R.I. Kutas, S.M. Stovba, R.A. Stephenson, and O.M. Kharitonov, 1999, A new geodynamical– thermal model of rift evolution, with application to the Dnieper– Donets Basin Ukraine: Tectonophysics, v. 313, p. 29- 40.

Stovba, S.M., R.A. Stephenson, and M. Kivshik., 1996, Structural features and evolution of the Dniepr-Donets Basin, Ukraine, from regional seismic reflection profiles: Tectonophysics, v. 268, p. 127-147.

Stovba, S.M., and R.A. Stephenson, 1999, The Donbas Foldbelt: its relationships with the uninverted Donets segment of the Dniepr– Donets Basin, Ukraine: Tectonophysics, v. 313, p. 59– 83.

Sweeney, J. J., and A. K. Burnham, 1990, Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics: AAPG Bulletin, v. 74, p. 1559–1570.

Triplett T., A. Filipov and A. Pisarenko, 2001, Coal Mine methane in Ukraine: opportunities for production and investment in the Donetsk coal Basin. U.S. EPA Report, 131p. Report is available online at http://www.peer.org.ua/Handbook/Hand_E.pdf.

Van Wees, J.D., R.A. Stephenson, S.M. Stovba, and V.A. Shymanovskyi, 1996, Tectonic variation in the Dniepr–Donets Basin from automated modelling of backstripped subsidence curves: Tectonophysics, v. 268, p. 257–280.

Uziyuk, V.I., S.I. Byk, and A.V. Ilcthishin, 2001, Gas generation potential of Carboniferous basins of the Ukraine (in Ukrainian): Geologiya i geohimiya goryutchikh kopalin (Geology and geochemistry of fossil fuels), v. 2, p.110-121.

Welte, D.H. and M.A. Yükler, 1981, Petroleum origin and accumulation in basin evolution - A quantitative model: AAPG Bulletin, v. 65, p.1387-1396.

Welte, D. H., B. Horsfield, and D. R. Baker, eds., 1997, Petroleum and basin evolution: insights from petroleum geochemistry, geology and basin modeling: Berlin, Springer-Verlag, 535 p.

Yahi, N., R. G. Schaefer, and R. Littke, 2001, Petroleum generation and accumulation in the Berkine basin, eastern Algeria: AAPG Bulletin, v. 85, p. 1439–1467.

Yalcin, M. N., R. Littke, and R.F. Sachsenhofer, 1997, Thermal history of sedimentary basins, in D. H. Welte, B. Horsfield, and D. R. Baker, eds., Petroleum and basin evolution, Berlin: Springer, p. 71–167.

Zhou, Y., and R. Littke, 1999, Numerical simulation of the thermal maturation, oil generation and migration in the Songliao Basin, Northeastern China, marine and Petroleum geology, v. 16, p Rodriguez, J. F. R., and R. Littke, 2001, Petroleum generation and accumulation in the Golfo San Jorge Basin, Argentina: a basin modeling study, Maine Petroleum and Geology, v. 18, p. 995- 1028.

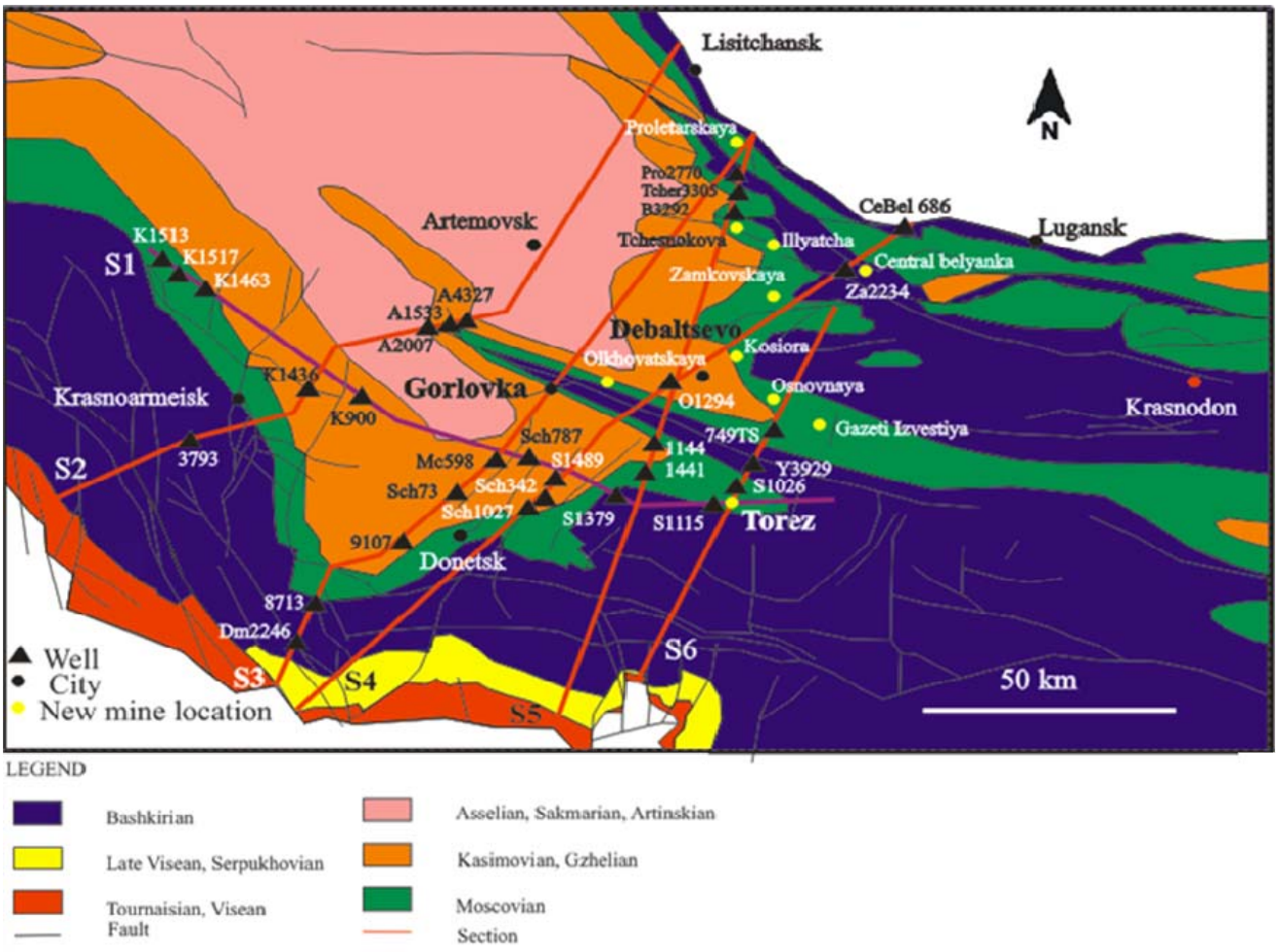


Figure 1. Geological map of Donets Basin shows the Paleozoic formations, the location of the 6 investigated 2D sections (S1, S2, S3, S4, S5 and S6), the location of new mines and the location of well used in this paper.

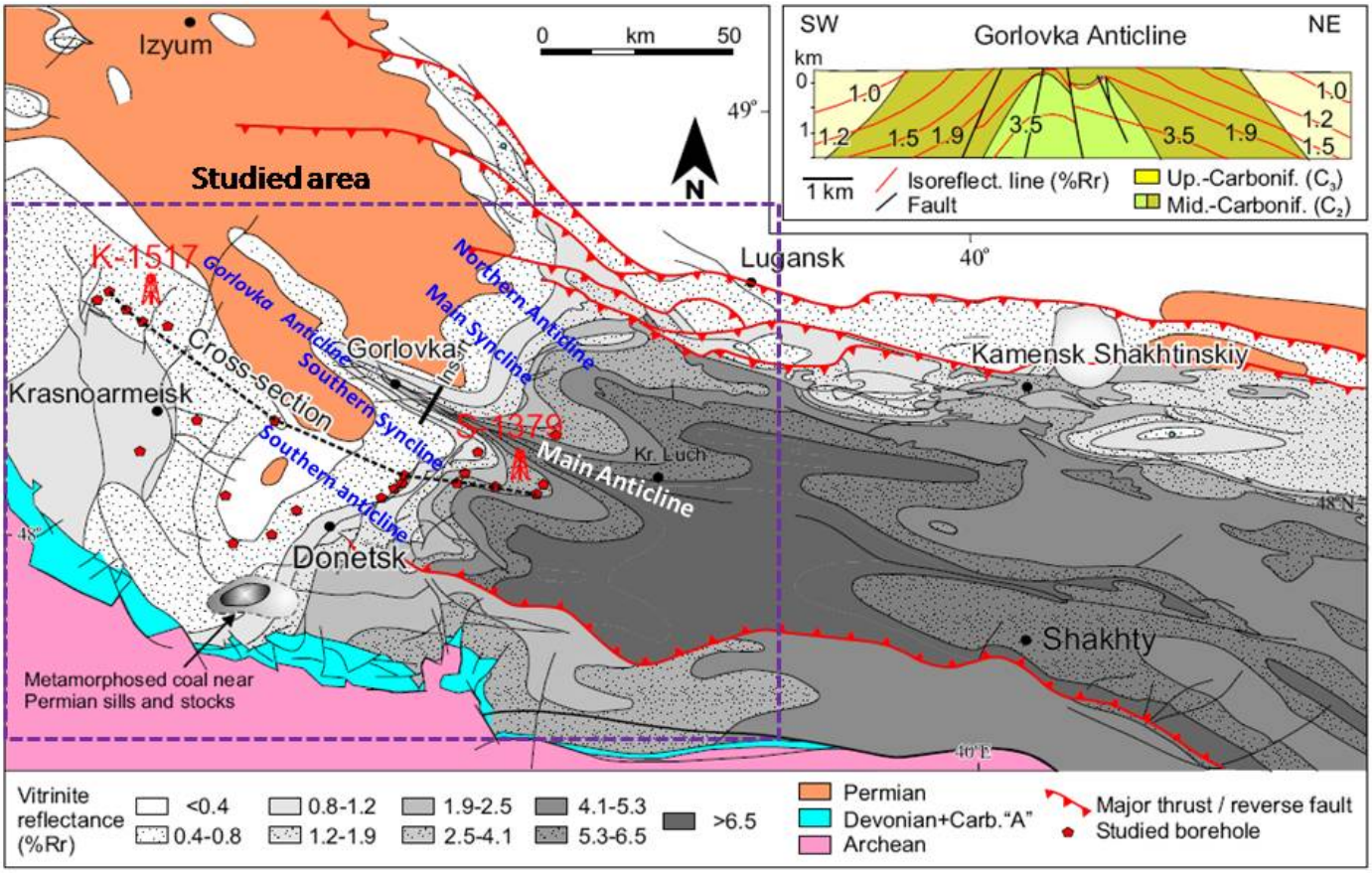


Figure 2. Location of studied area in Donets Basin in the SE part of Ukraine and Geological & Coalification map at the top of the Carboniferous sequence (modified after Levenshtein et al., 1991).

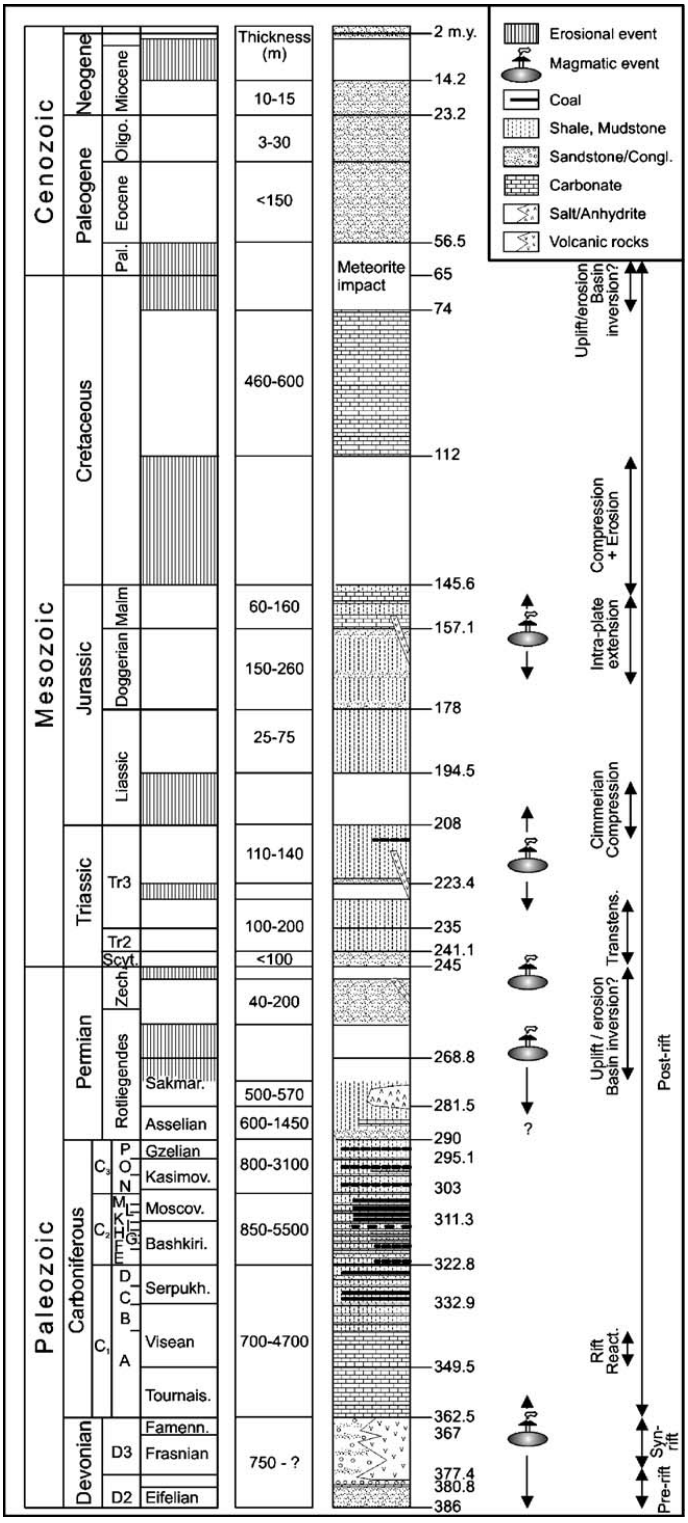


Figure 3. Chrono- and lithostratigraphy of the Donets Basin. Major magmatic and tectonic events are also shown (Belokon, 1971; Privalov et al., 1998; Stovba and Stephenson, 1999). Time-scale after Harland (1990).

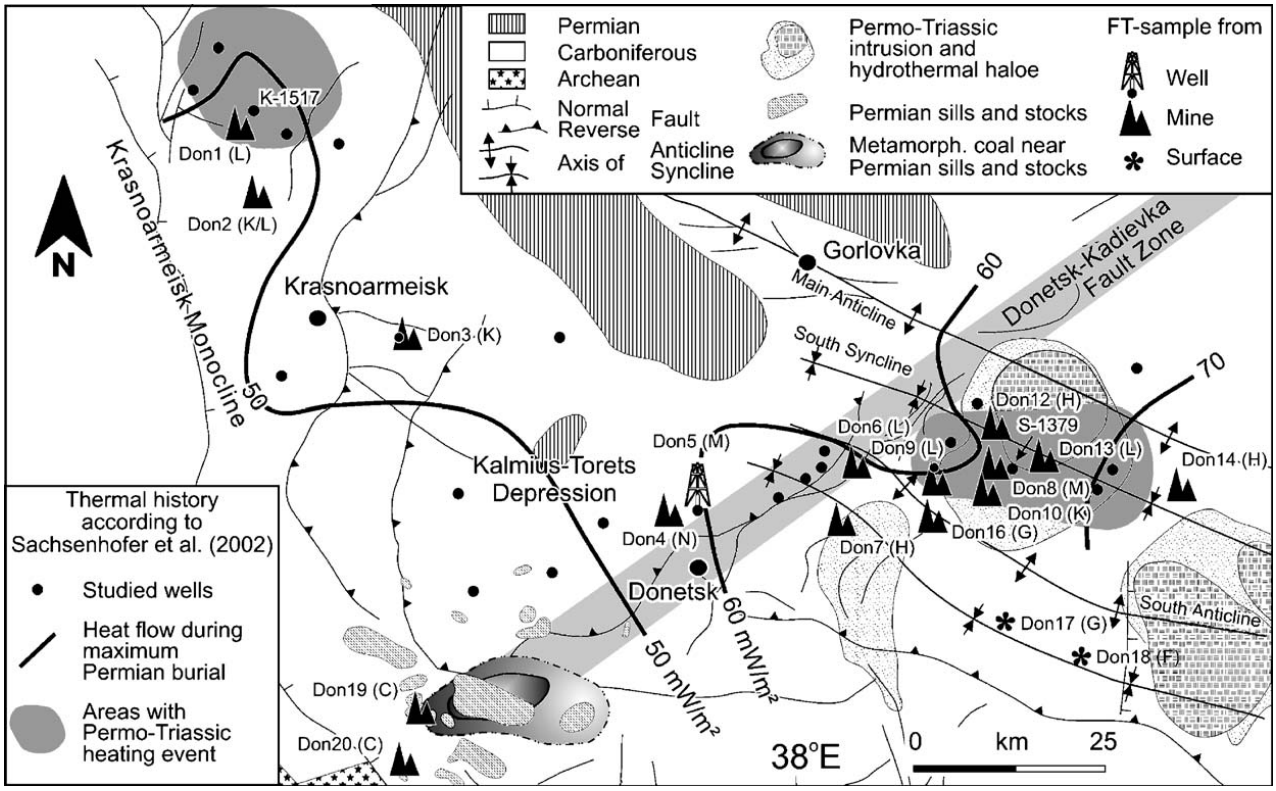


Figure 4. Position of intrusive bodies and respective hydrothermal haloes (after, Aleksandrov et al., 1996; Spiegel et al., 2004).

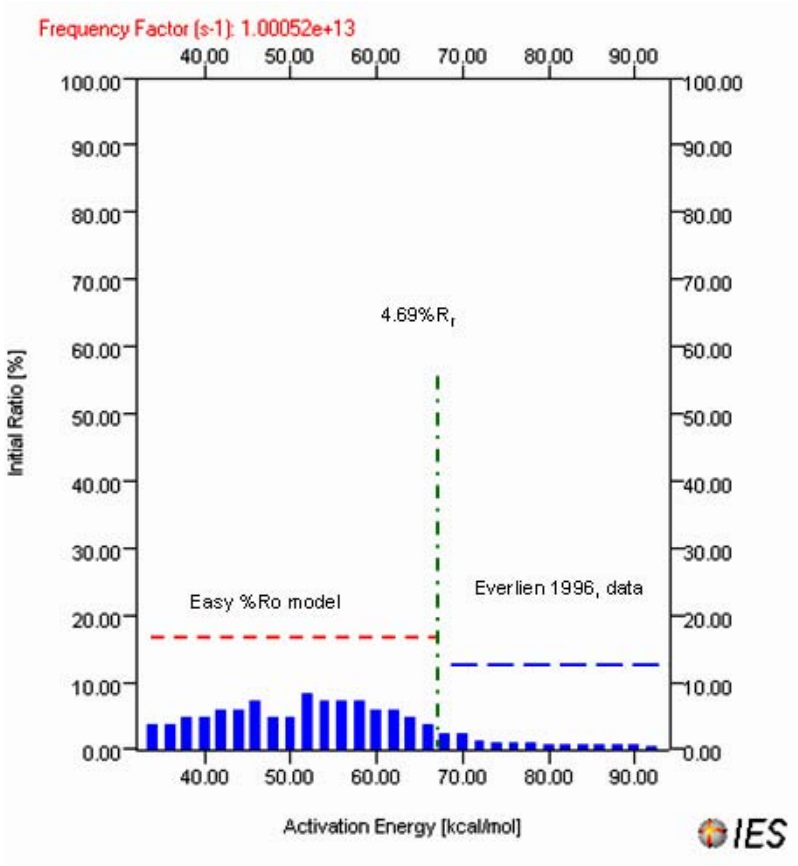


Figure 5. Activation energy distribution for Extended Easy %Ro model integrated in PetroMod software.

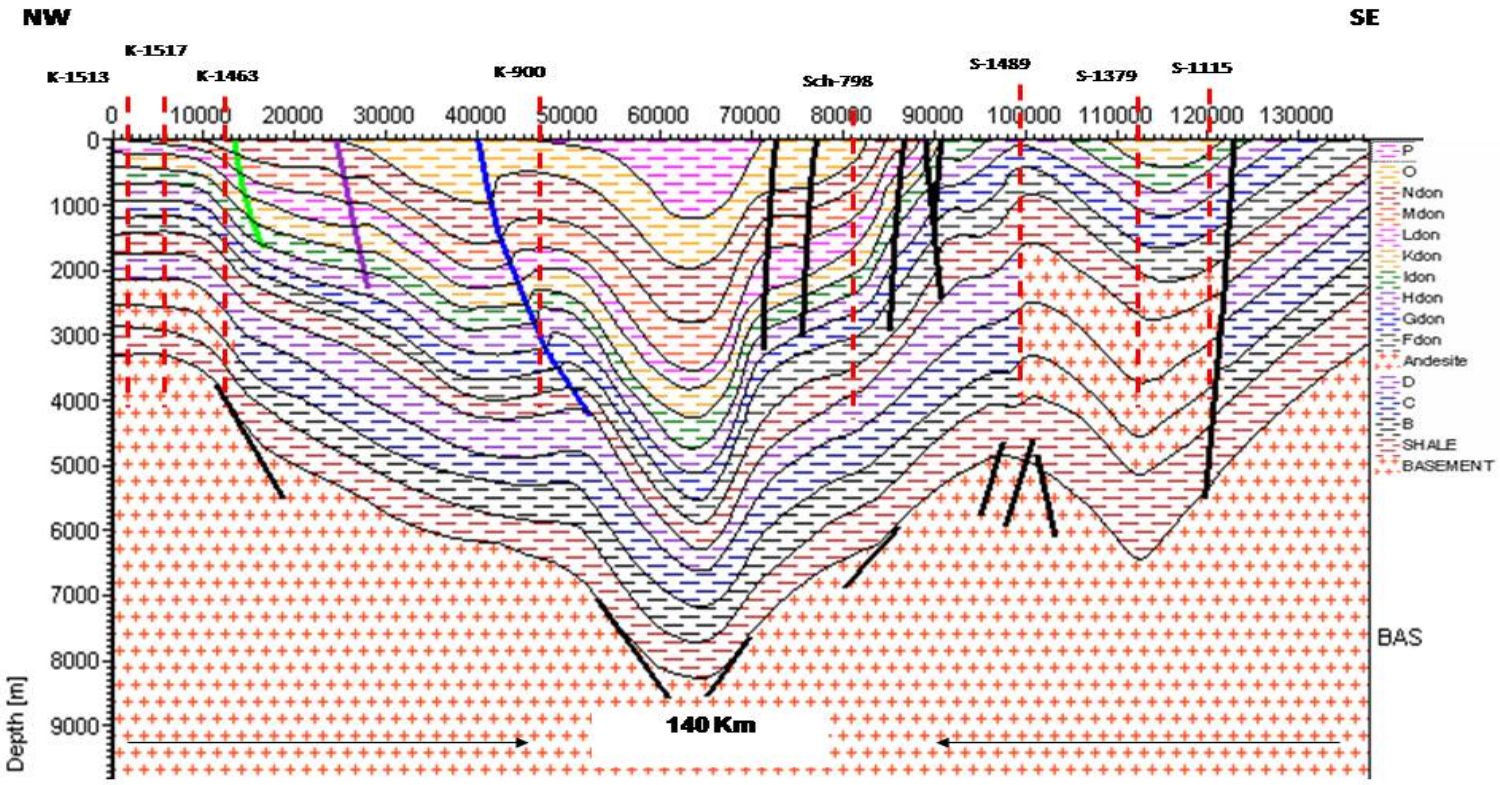


Figure 6. Cross section S1 shows the faults, lithologies, key wells locations, and magmatic intrusion (Andesite) position.

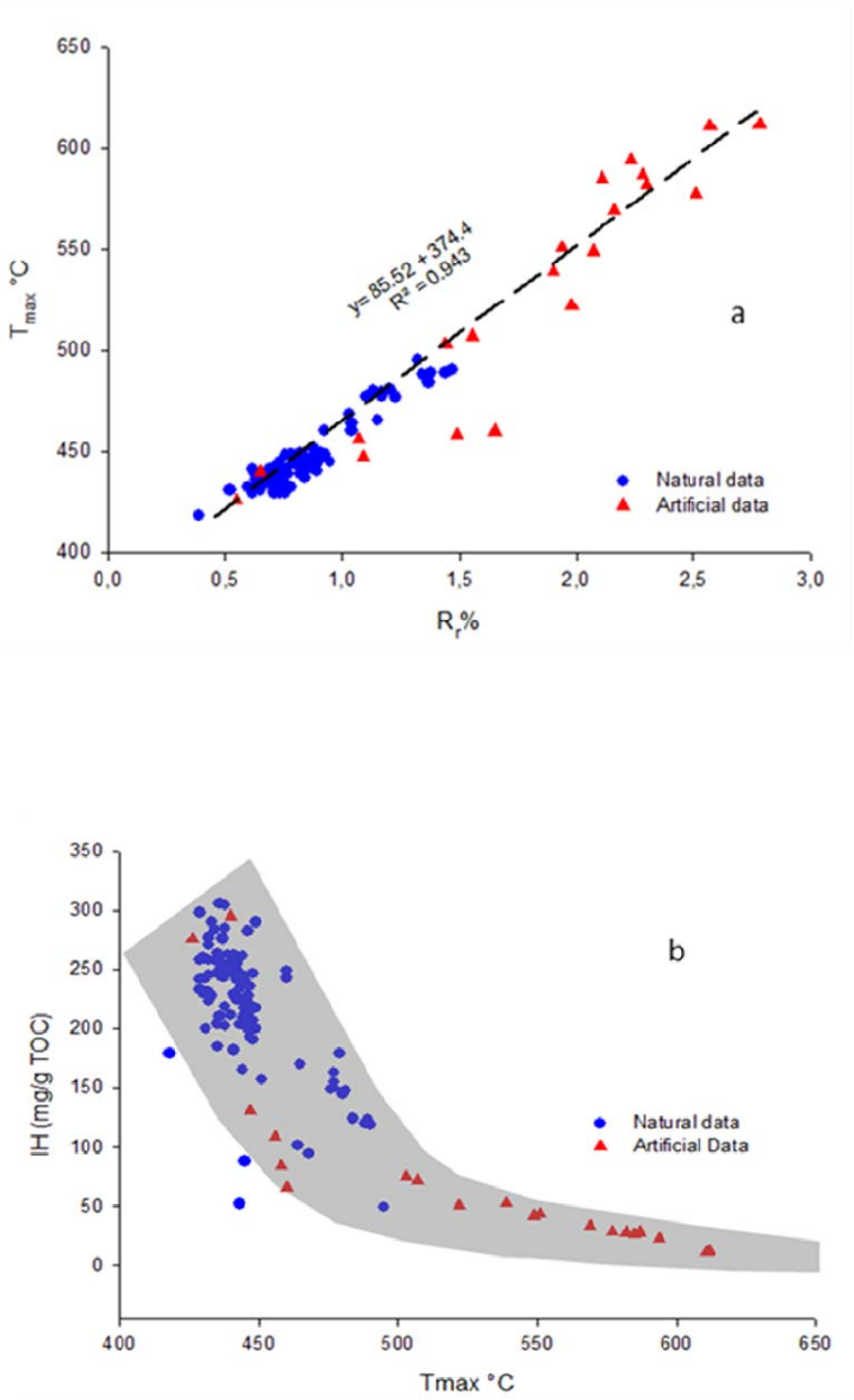


Figure 7. Diagram shows the correlation between natural and artificial data of Tmax vs. Rr (a) % and Tmax vs. IH (b).

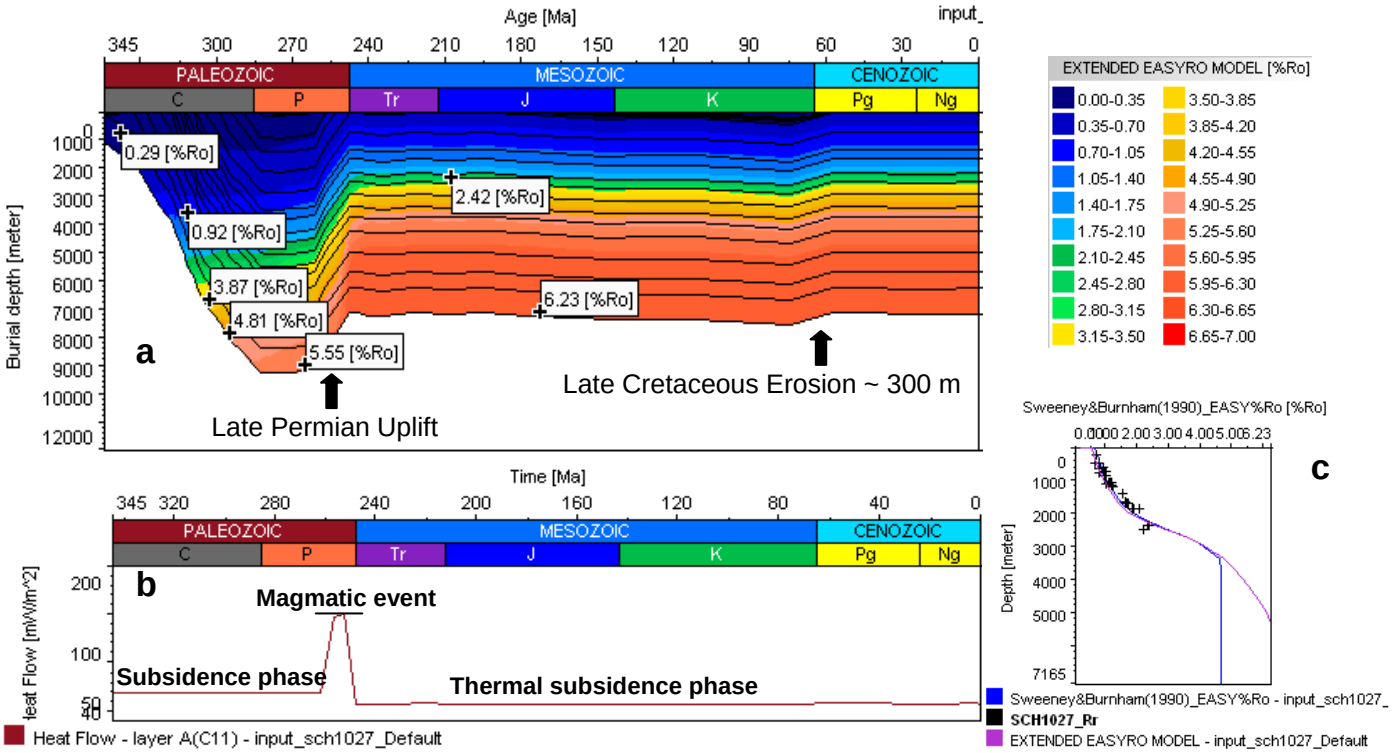


Figure 8. Modelled burial history in one well (sch-1027) in Donets Basin (a), heat flow history (b) and modelled vitrinite reflectance curve calibrated with measured values in the same well (c).

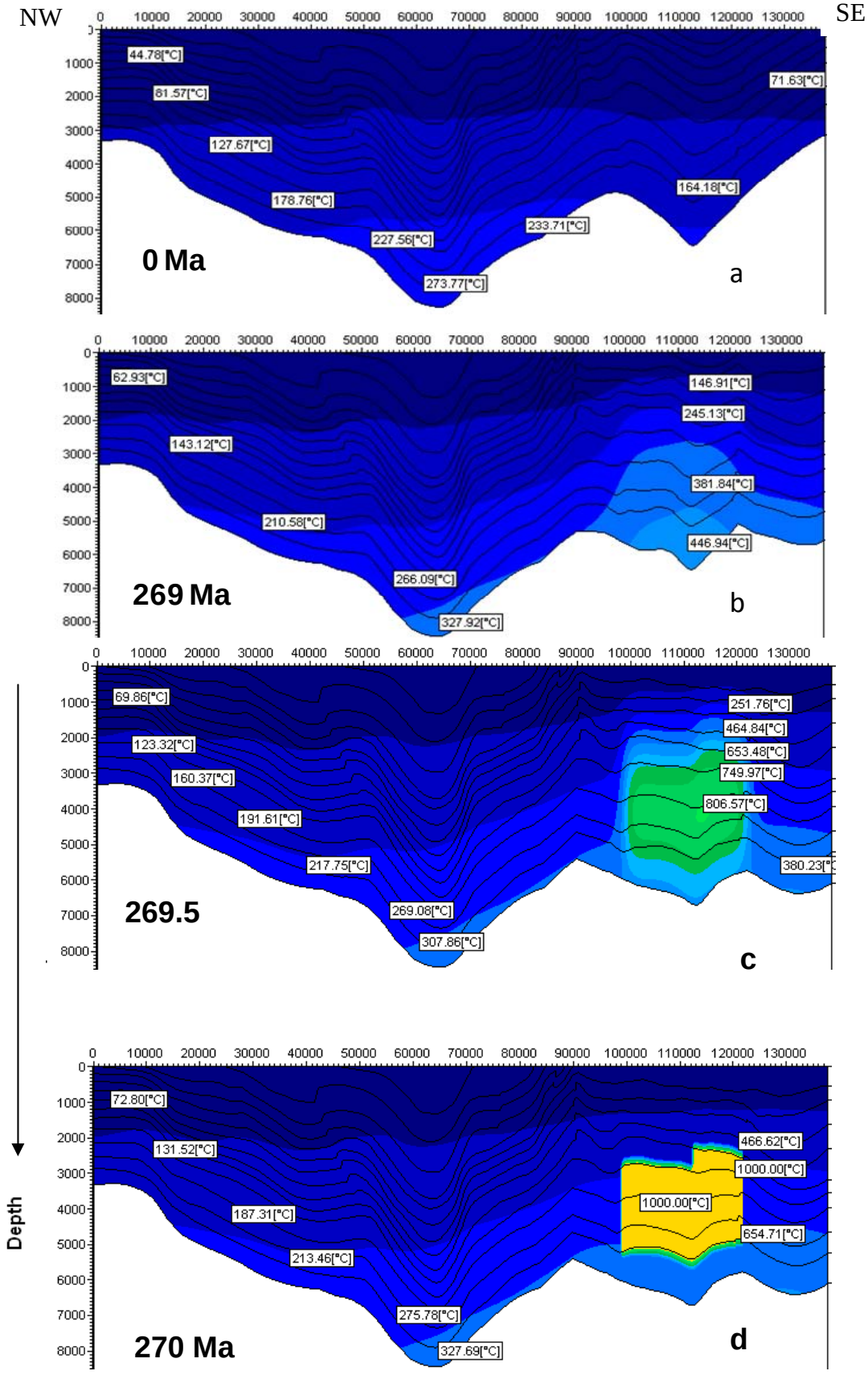
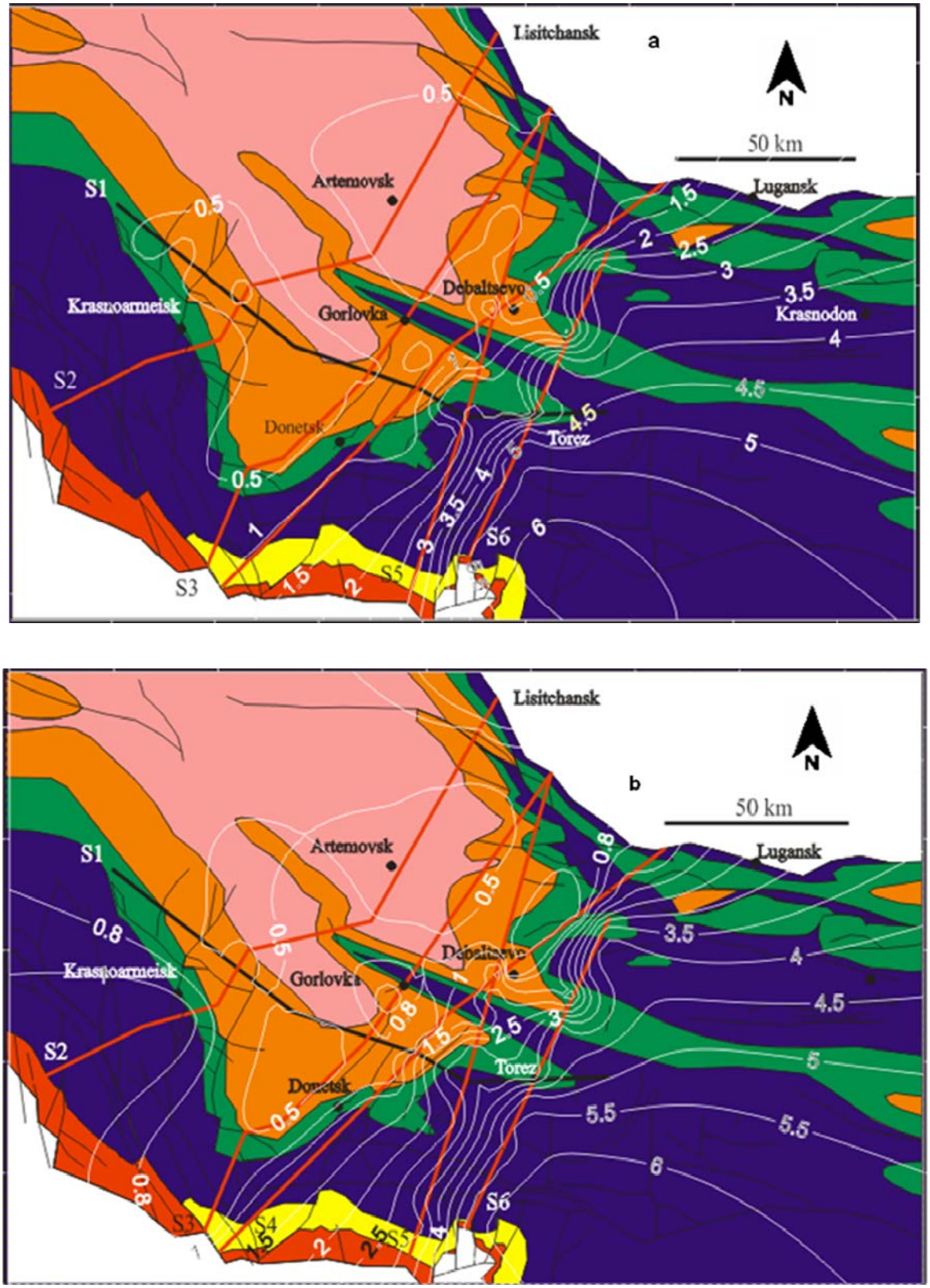

NW
SE
Depth
0 Ma
a
44.78[°C]
61.57[°C]
127.67[°C]
178.76[°C]
227.56[°C]
273.77[°C]
233.71[°C]
164.16[°C]
71.63[°C]
269 Ma
b
62.93[°C]
143.12[°C]
210.58[°C]
266.09[°C]
327.92[°C]
146.91[°C]
245.13[°C]
381.84[°C]
446.94[°C]
269.5
c
69.86[°C]
123.32[°C]
160.37[°C]
191.61[°C]
217.75[°C]
269.08[°C]
307.86[°C]
251.76[°C]
464.84[°C]
653.48[°C]
749.97[°C]
806.57[°C]
380.23[°C]
270 Ma
d
72.80[°C]
131.52[°C]
187.31[°C]
213.46[°C]
275.78[°C]
327.69[°C]
466.62[°C]
1000.00[°C]
1000.00[°C]
654.71[°C]

Figure 9. Simulated paleo and present day temperature distribution along the cross section S1. Note that the paleo isotherms shallow during magmatic intrusion (between 270 and 269 Ma) toward the eastern part of the profile due to magmatic event.



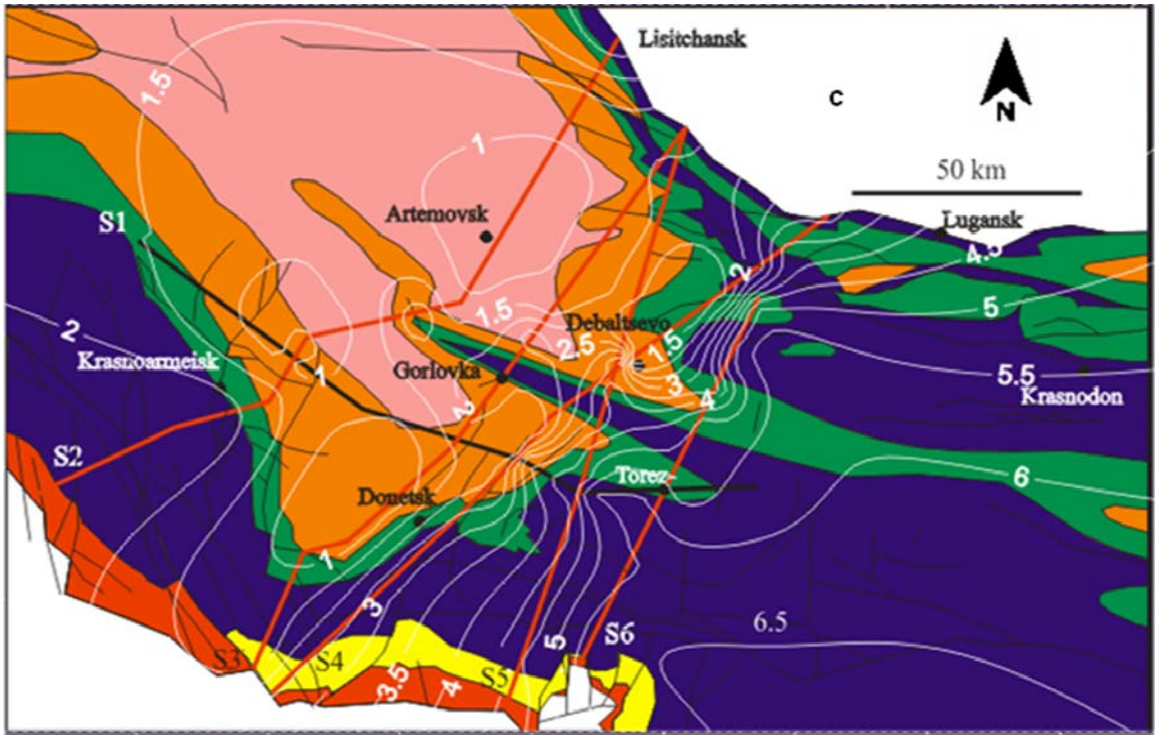


Figure 10. Coalification maps at surface (a), 500 m (b) and at 2000 m (c) in Donets Basin, reconstructed on the basis of 2D models (see Appendix A).

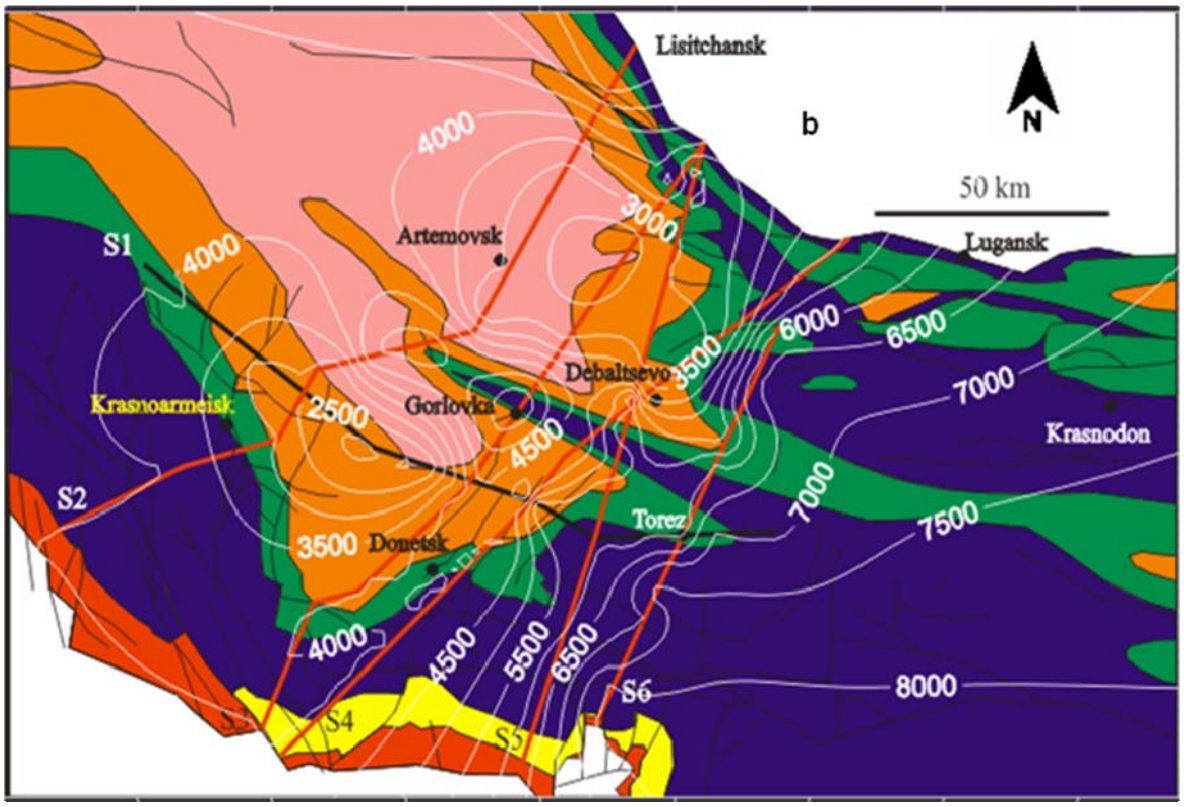


Figure 11. Total eroded thickness estimated by applying 2D modelling approach in Donets Basin.

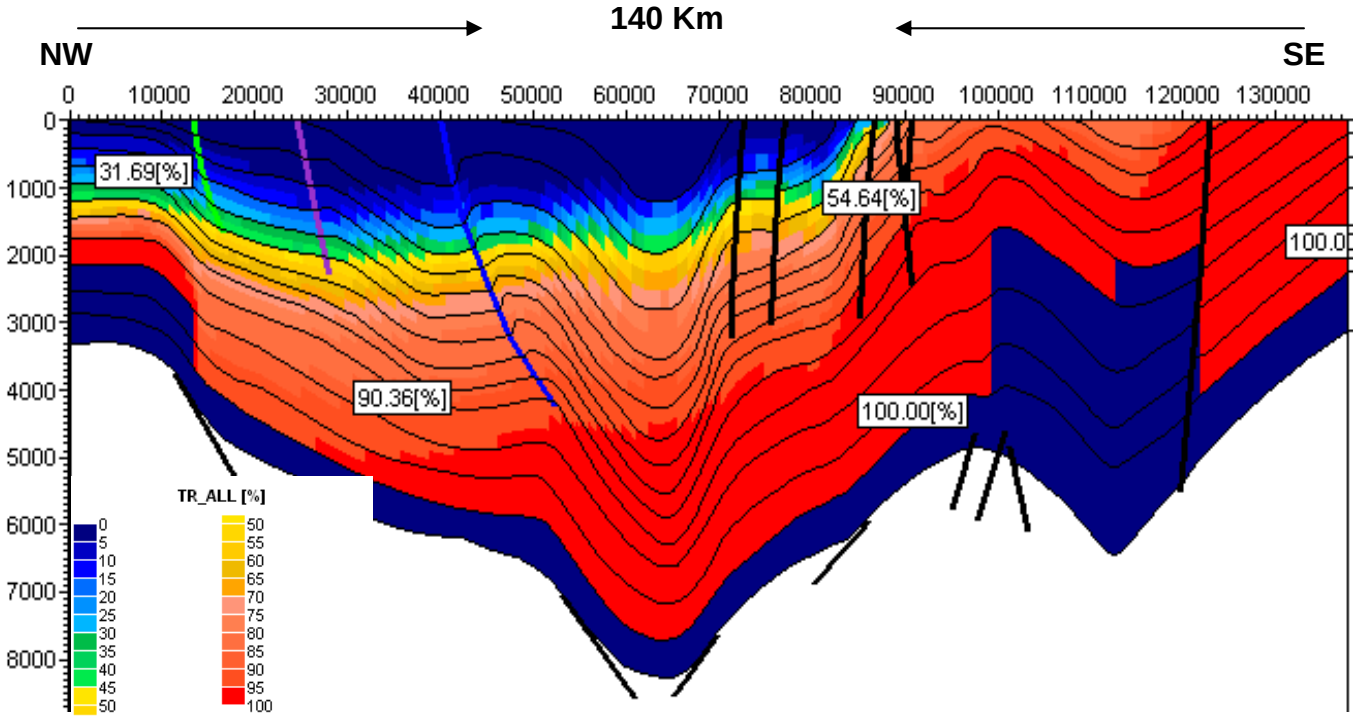


Figure 12. Transformation ratio of OM into hydrocarbons in source rocks in Donets Basin at 269.98 Ma (at late Permian age).

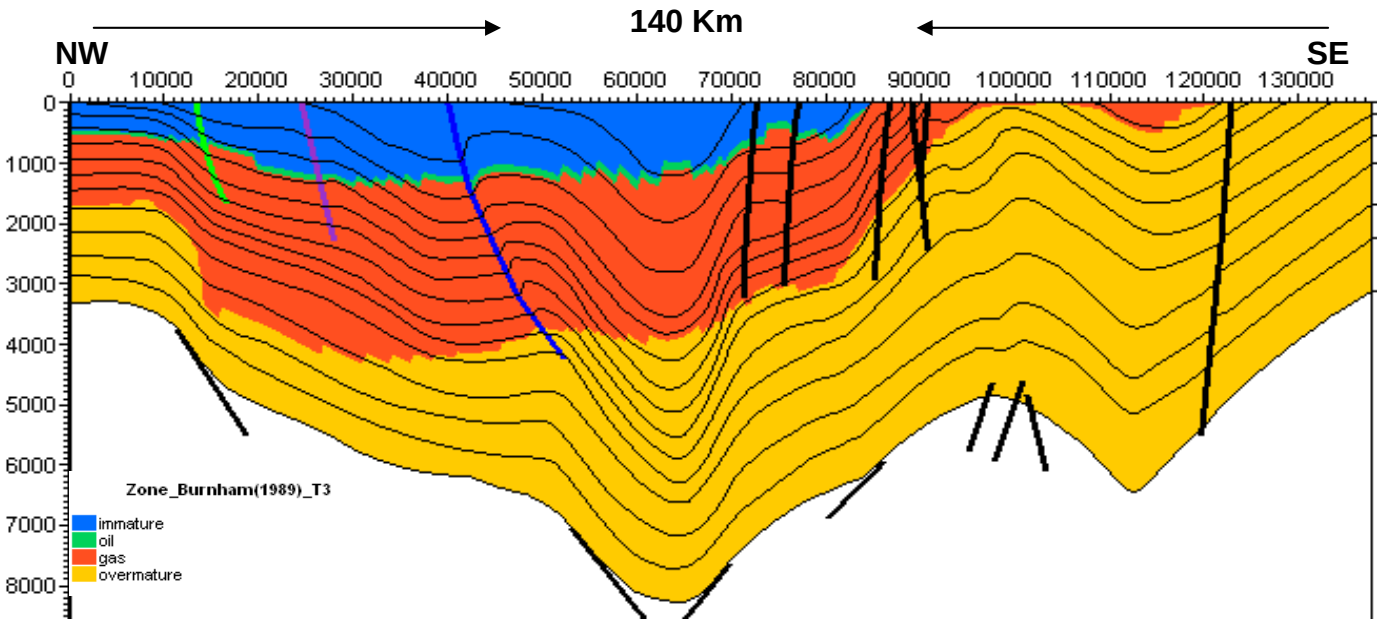


Figure 13. The present day distribution of oil and gas zones generation on S1.

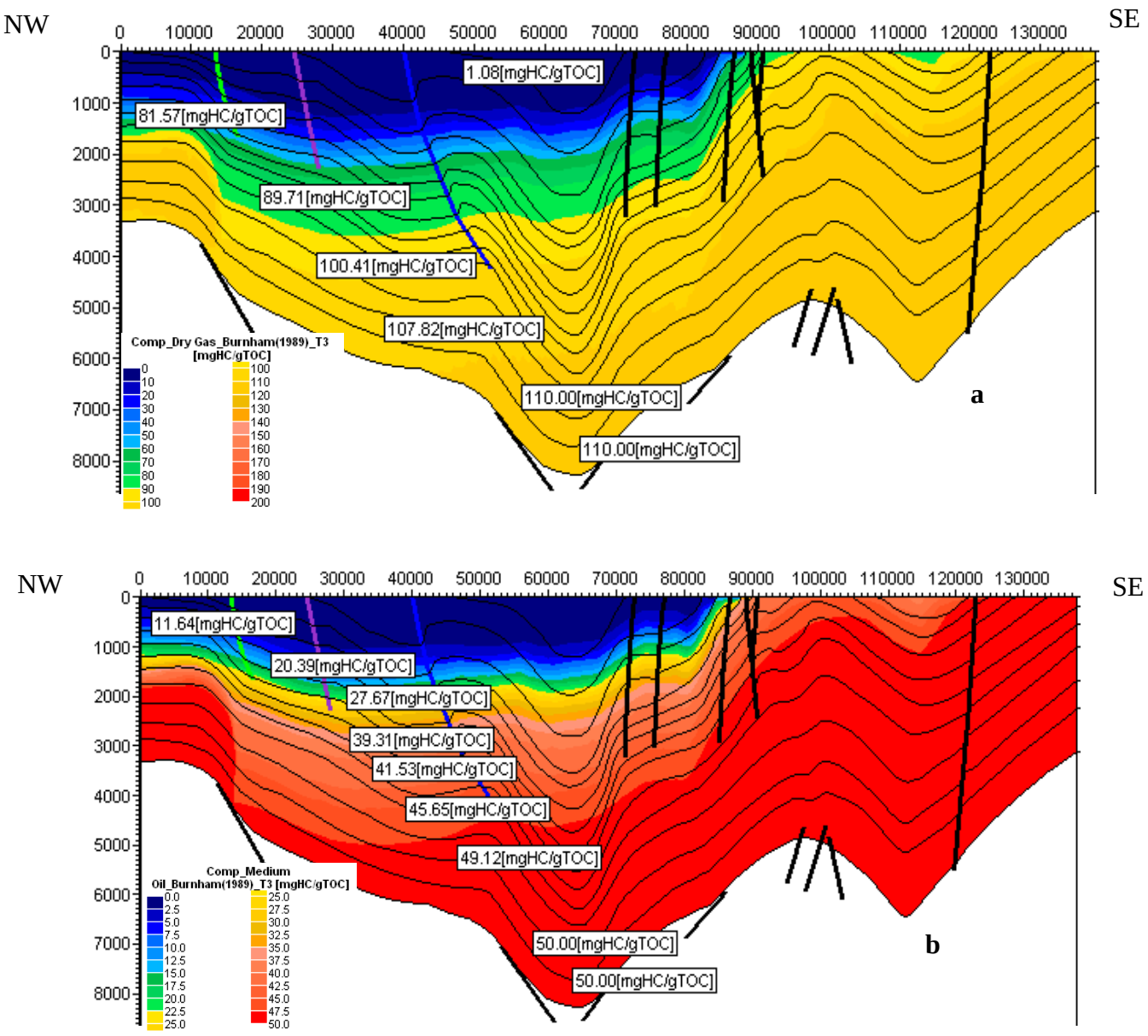
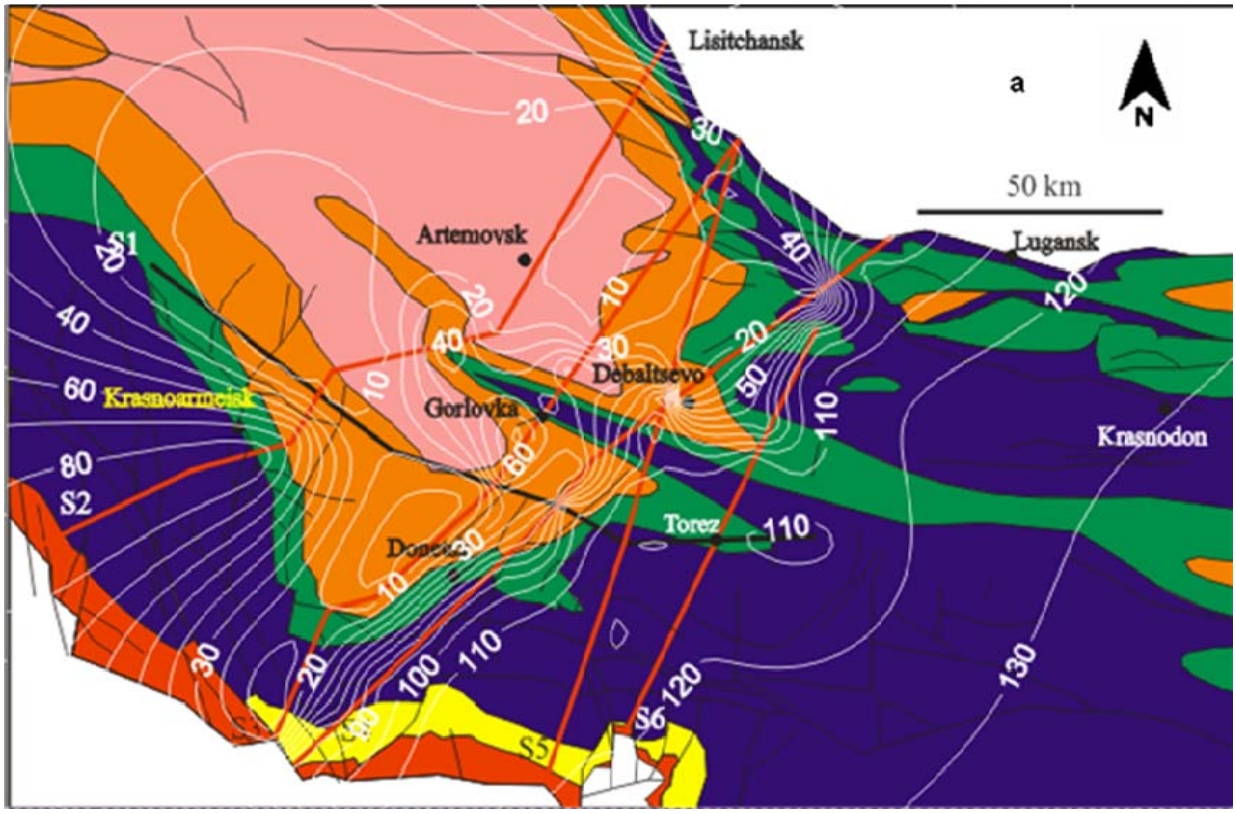
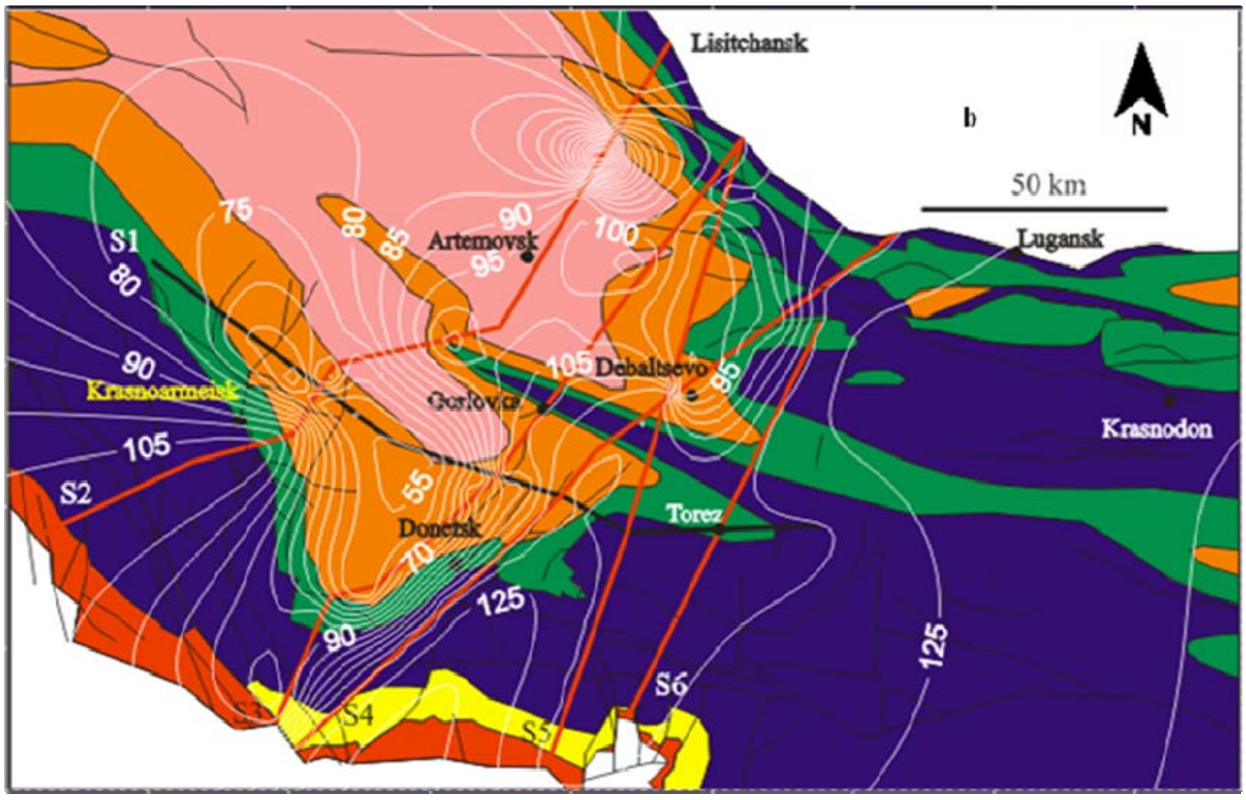


Figure 14. Theoretical potential of gas (a) and oil (a) generation in the entire S1 model in mg/ g TOC (by using Burnham T3, 1989 kinetic model).


Lisitchansk
a
N
50 km
Lugansk
Artemovsk
Debaltsevo
Gorlovka
Krasnoarmeisk
Krasnodon
Torez
Donetsk
S1
S2
S5
S6
20
30
40
60
80
10
50
110
120
130
100


Lisitchansk
b
N
50 km
Lugansk
Artemovsk
Debaltsevo
Gorlovka
Krasnoarmeisk
Krasnodon
Torez
Donetsk
S1
S2
S3
S4
S5
S6
75
80
85
90
95
100
105
55
70
125

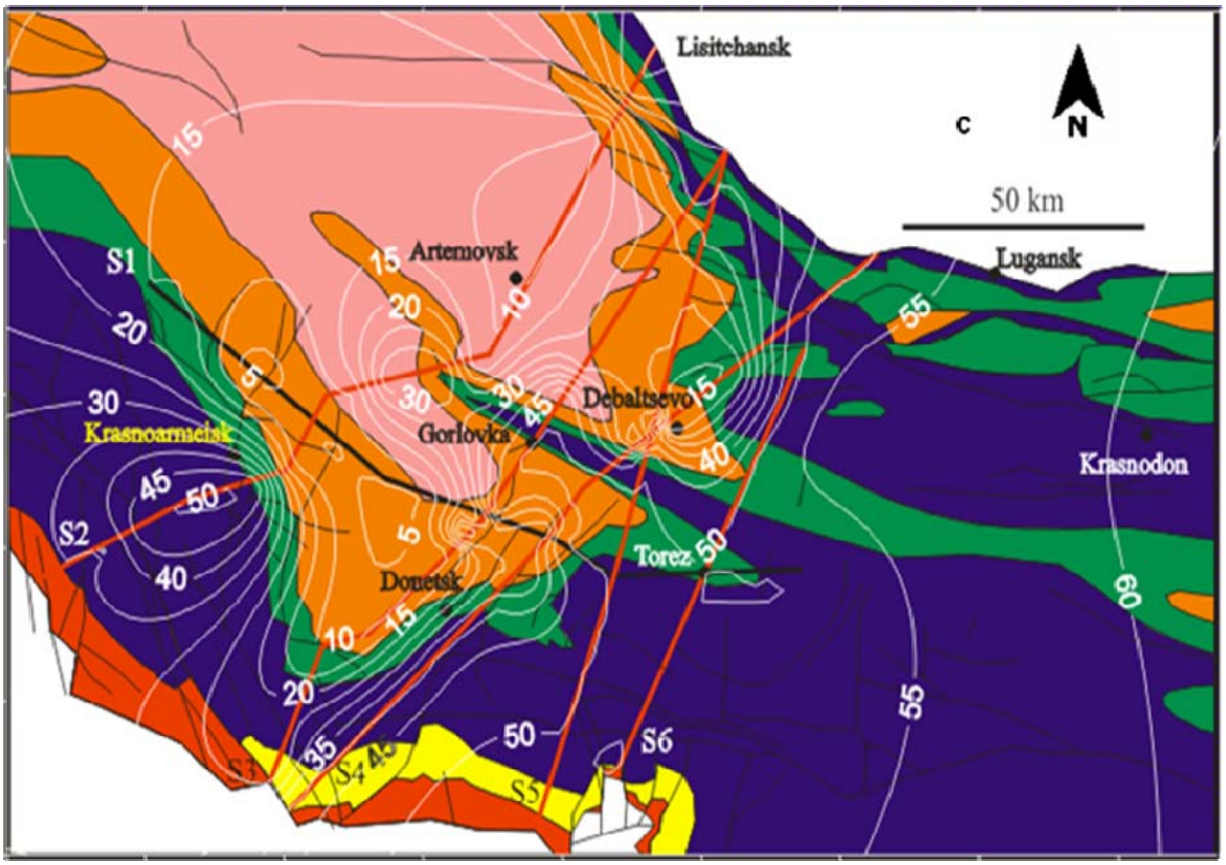


Figure 15. Distribution of isolines of methane generation at 500 m (a) & at 2000 m (b) and of oil generation at 500 m (c).

NW SE

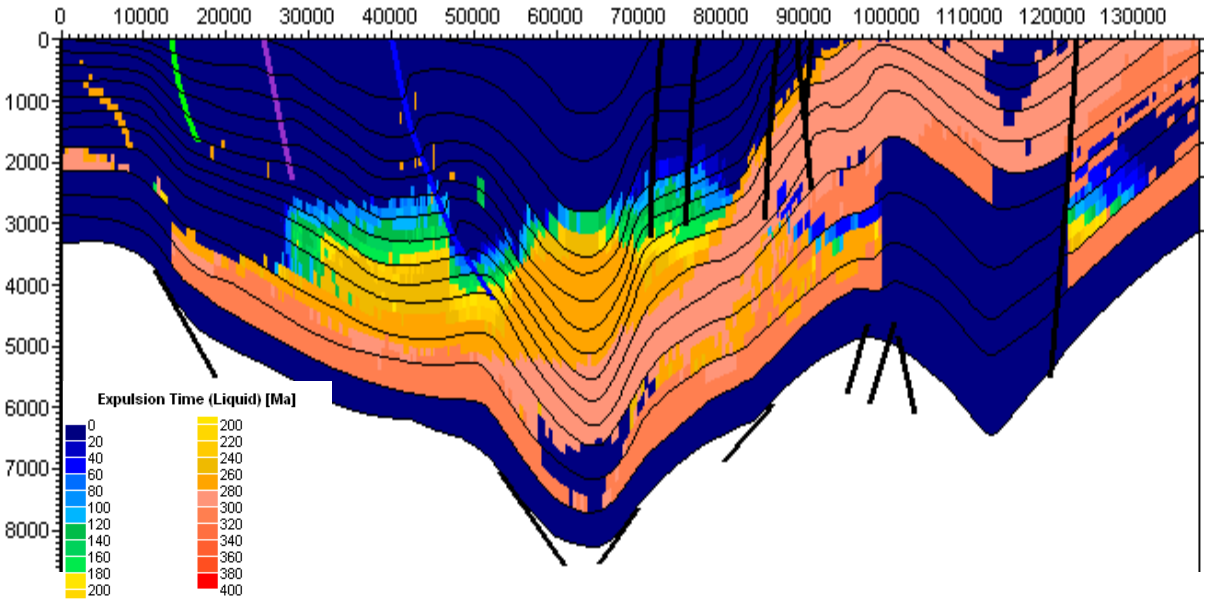


Figure 16. Expulsion time of oil form source rocks in Donets Basin for the

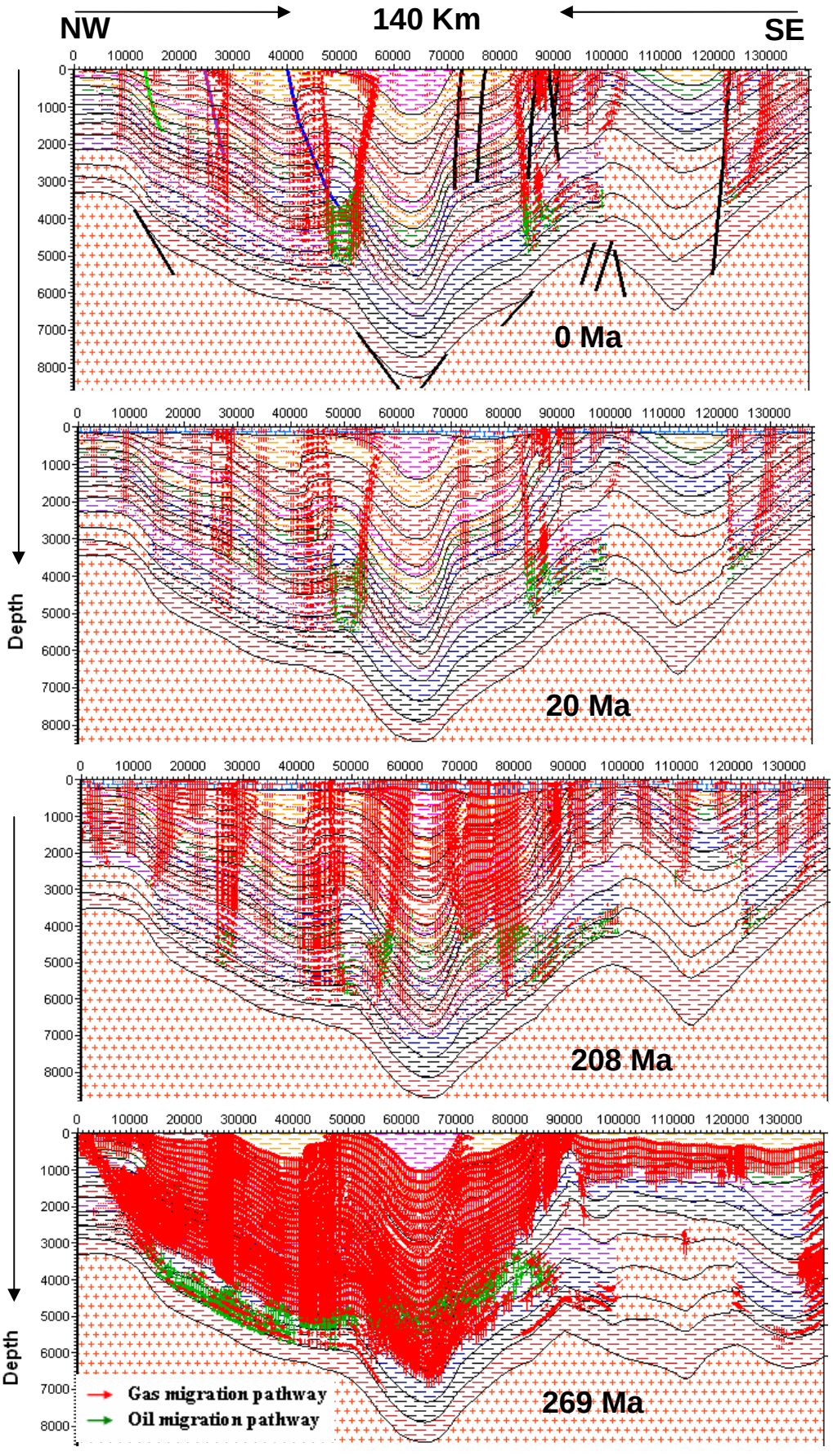

NW
140 Km
SE
0 10000 20000 30000 40000 50000 60000 70000 80000 90000 100000 110000 120000 130000
0 1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000
0 Ma
20 Ma
208 Ma
269 Ma
Depth
Gas migration pathway
Oil migration pathway

Figure 17. HCs migration on the S1 during DB evolution at four different times, 269 Ma (a), 208 Ma (b), 20 Ma (c) and at present day (d); (red flow for the methane and green flow for the oil).

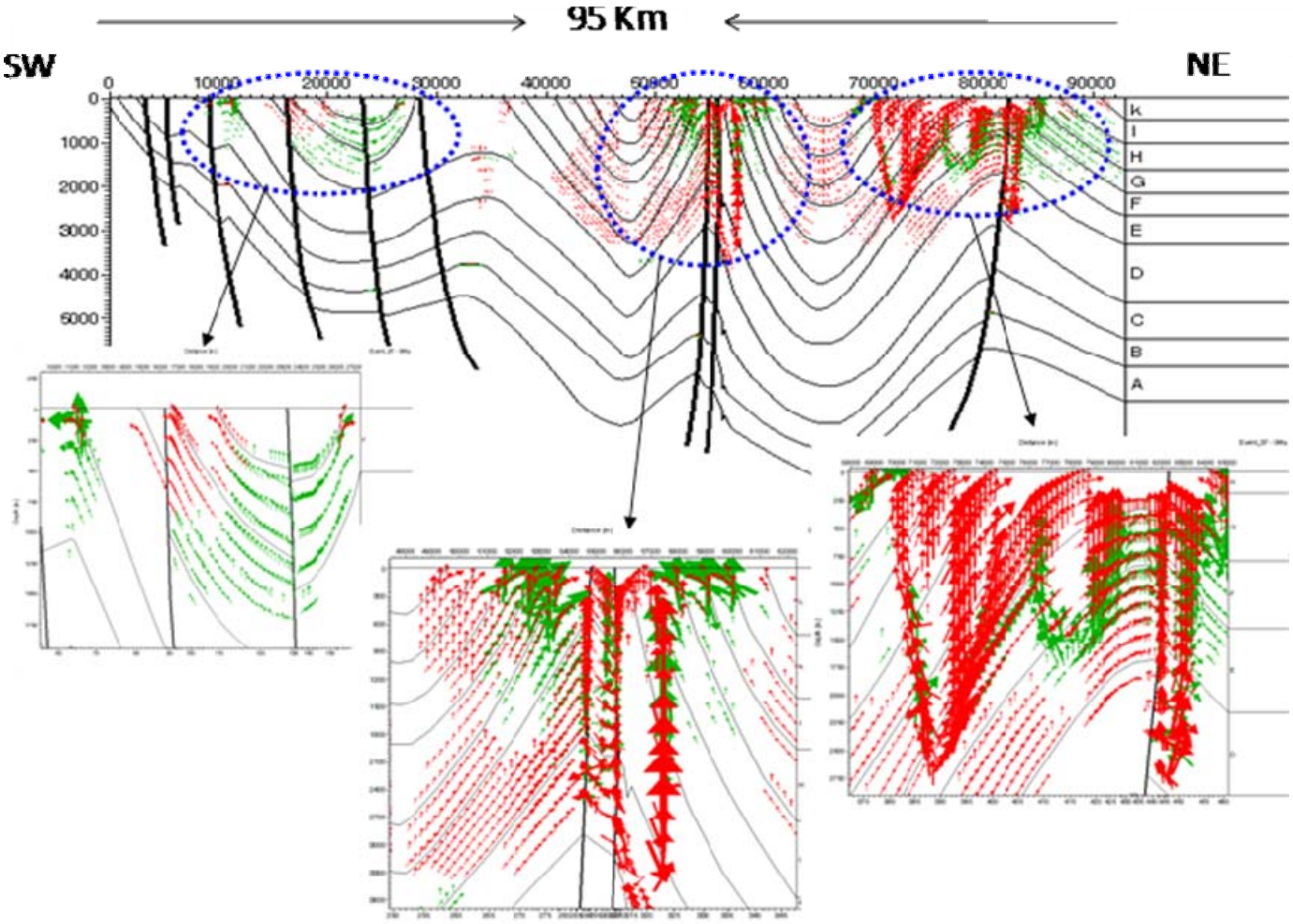


Figure 18. HCs migration on the S6 at present day see Figure 1 for the location (red flow for the methane and green flow for the oil).

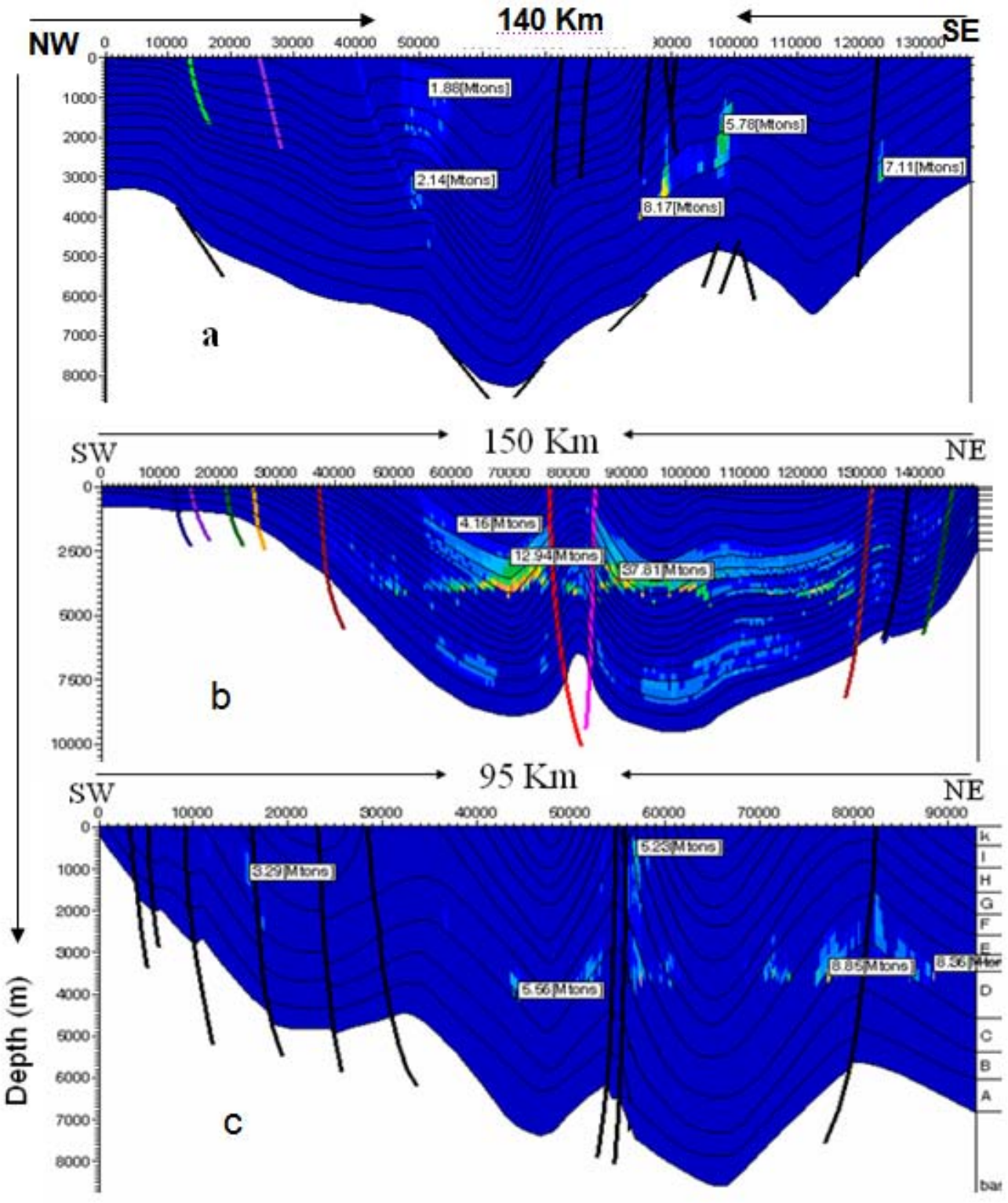


Figure 19. Methane mass saturation in reservoir layers (in Mton) on the sections S1 (a), S2 (b) and S3 (c) (See Figure 1 for the location).

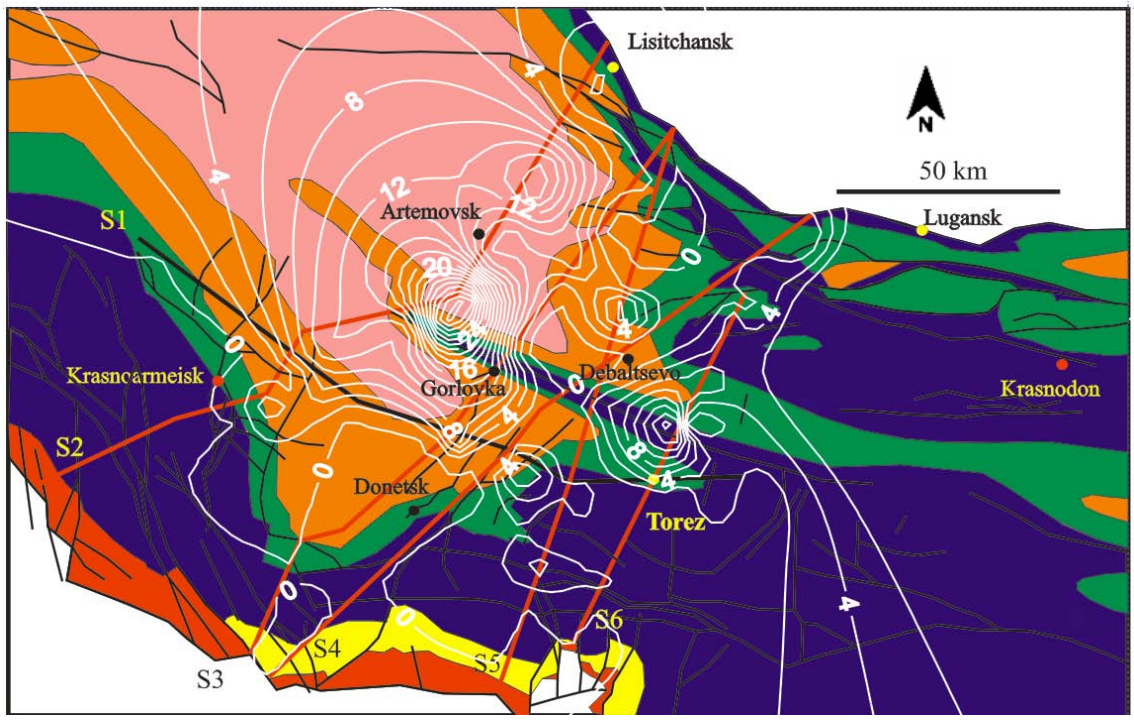


Figure 20. The distribution of iso-methane trapped in Donets Basin at 4 Km depth.

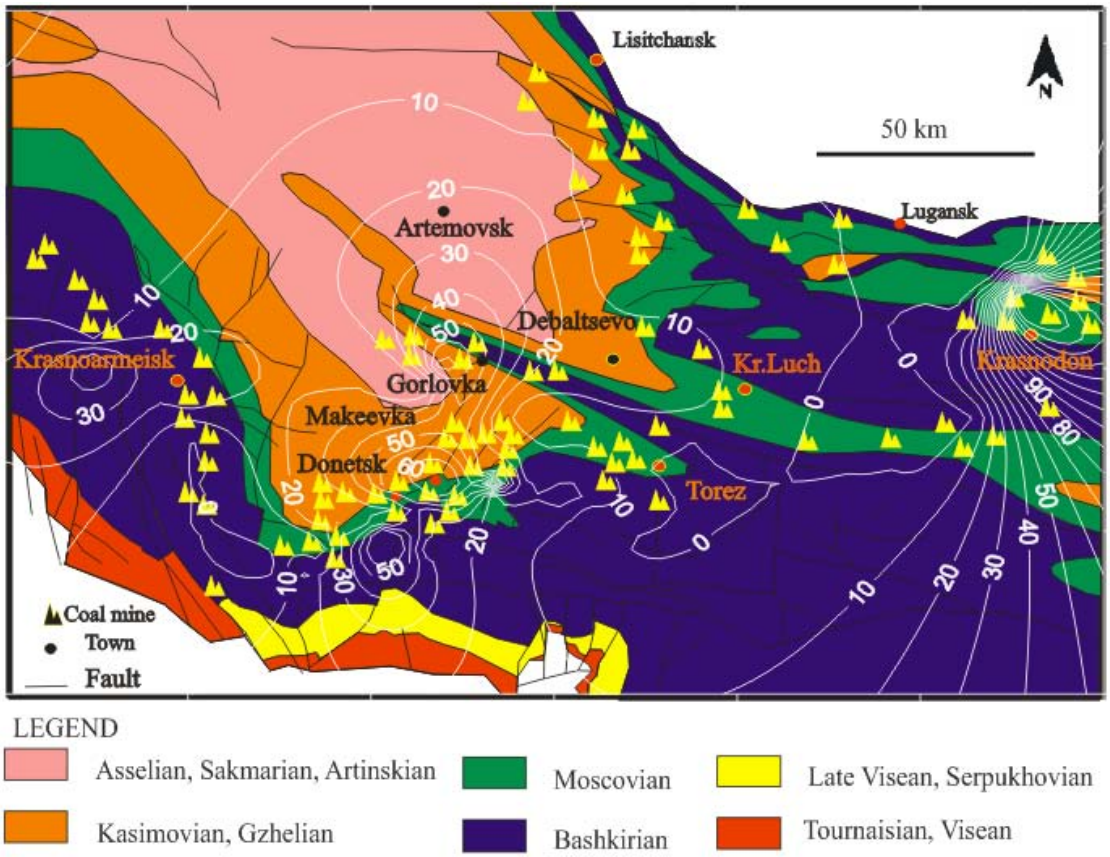


Figure 21. Map of real observed methane content in coal mines (m^3/ton of mined coal) Donets Basin at 500 m depth.

Table 1 New vitrinite reflectance data (%R_r) observed in coal mines in Donbas (Depth in m); See the Figure 1 for the location of mines.

Kosiora mine

Well	Б4534		Б4659	
	Depth	%R_r	depth	%R_r
	646.24	2.49	691.42	2.57
	948.14	2.82	968.32	2.78
	1085.49	2.66	1140.72	2.72
	1334.89	3.25	1382.47	3.25
			1846.15	3.34

Centr Belyanka mine

Well	M686	
	Depth	%R_r
	695	1.02
	971	1.12
	1051	1.25
	1195	1.53
	1405	1.59
	1545	1.62

Olkhovatskaya mine

Well	Ц-1294		Ц-1259		Ц-1248		Ц-1202	
	Depth	%R_r	Depth	%R_r	Depth	%R_r	Depth	%R_r
	464	2.6	765	3.02	761	3.74	775	3.79
	1072	2.97	1188	3.09	1102	3.96	819	4.11
	1556	4.3	1324	3.77	1158	4.1	1079	4.21
					1449	4.32	1140	4.4

Zamkovskaya mine

Well	Б2234		1490	
	Depth	%R_r	Depth	%R_r
	1294.93	1.87	984.9	1.92
	1365.52	1.88	1129.8	1.95
	1483.72	2.04	1256.8	1.97

Proletarskaya mine

Well	2770	
	Depth	%R_r
	344.75	0.52
	441.75	0.56
	539.75	0.59
	645.32	0.64
	820.32	0.7

Illyatcha mine

Well	Б0632		Б3292	
	Depth	%R_r	Depth	%R_r
	628	0.92	525	0.95
	711	0.94	582	0.96
	762	0.95	588	1.05
	801	0.96	647	1.09
	876	1.06	683	1.1
	1000	1.2	936	1.2
	1102	1.22	1016.3	1.22
	1132	1.26	1041.3	1.29

Tchesnokova mine

Well	1781		3300	
	Depth	%R_r	Depth	%R_r
	514.8	0.87	575.2	0.9
	644.8	0.95	702.2	0.95
	775.8	0.99	766.04	1.07
	965.8	1.02	870.28	1.08
	994.8	1.07	1151.28	1.22
			1240.28	1.37

Osnovnaya mine

Well	У-3971		У-4033		У-4059	
	Depth	%R_r	Depth	%R_r	Depth	%R_r
	770.1	3.27	798.8	4.28	694.98	3.28
	813.4	3.98	837.36	4.38	737.04	3.8
	912.08	4.3	964	4.5	832.1	4.3

Table 2 Lithological composition of Carboniferous suites in new mines in northern part of Donets Basin; see Figure 1

Suite	Sandstone %	Siltstone %	Mudstone %	Coal %	Limestone %
Olkhovatsky mine					
M	35.7	49.3	10.3	2.1	2.6
L	41	42.2	11.7	3.1	2
K	39	46	11.8	1.7	1.5
I	31	49.5	17.3	1.1	1.1
H	48.9	33.9	16	0.8	0.4
G	26.2	54.3	18.5	0.6	0.4
F	18	20	60	0.1	1.9
Kosiora mine					
N	18	63.6	14.3	0.9	3.2
M	46	37	8.4	1.3	7.3
L	36.4	32.8	26.7	2	2.1
K	29.2	53.1	14.6	1.4	1.7
Menzhynsky mine					
D	17	40	40	1	2
C	25	35.5	35.5	3	1
B	17	40.5	40.5	1	1
M	21	36.5	36.5	1	5
L	27	33.5	33.5	2.5	3.5
K	39	28	28	1.4	3.6
gazeti "Izvestiya" mine					
L	50	23.5	23.5	1.7	1.3
K	22	36.2	36.2	2.7	2.9
Tchesnokova mine					
N	26.4	38	34.3	0.04	1.26
M	29.6	42	14	1.4	13
L	36	34.3	22.8	2.5	4.4
K	39	41	15	1.4	3.6
Illyatcha mine					
N	24.4	39.6	31.5	0.7	3.8
M	29.6	51	5	1.4	13
L	36	37.1	18.7	3.5	4.7
K	33	38.3	21.3	2.9	4.5
Proletarskaya mine					
M	23	35.4	20	3.6	18
L	39	31.4	12	8.6	9
K	53	20.3	17	2.7	7
Zamkovskaya mine					
L	21	52	18	4	5
K	32	48	12	3	5
I	28	53	16	2	6
H	35	55	7	1	2
G	56	24	17	1	2

Table 3 TOC and HI data used for modeling study in Donets Basin; see Tables 1 and table.2 for the percent (%) of coal in Carboniferous sites.

Suites	**TOC wt.%**	**HI (mg HC/g TOC)**
O	52	210
N	78	306
M	89	298
L	75	264
K	84	282
I	83	276
H	86	310
G	64	290
F	69	279
E	76	257
D	84	249
C	81	260
B	62	218

Chapitre.VII

Distribution of thermogenic gas in Carboniferous coal seams of the Donets Basin (Ukraine)

Distribution of thermogenic gas in Carboniferous coal seams of the Donets Basin (Ukraine)

D. Alsaab[1], M. Elie[1], A. Izart[1*], R.F. Sachsenhofer[2], V.A. Privalov[3], I. Suarez-Ruiz[4], L. Martinez[1], E.A. Panova[5]

[1] G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-les-Nancy, France

[2] Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Strasse 5, A-8700 Leoben, Austria

[3] Donetsk National Technical University, Artem str., 58, UA- 83000 Donetsk, Ukraine

[4] Instituto Nacional del Carbón - (INCAR) - CSIC. Ap. Co., 73, 33080-Oviedo, Spain

[5] UkrNIMI, National Academy of Sciences of Ukraine, Tchelyuskintsev str. 291, UA-83121 Donetsk, Ukraine

[*]Corresponding author

E-mail address: izart.alain@wanadoo.fr

“Article Accepté à International Journal of Coal Geology”

Abstract

The main purpose of this contribution is to propose an empirical vitrinite reflectance/methane relationship in order to estimate methane production and to understand its migration paths and storage in the Donets Basin.

Two bituminous coals from Donets Basin (2c10YD and 1l1Dim 0.55 and 0.65 $\%R_r$ respectively) were studied using heating experiments in a confined pyrolysis system. The highest rank reached during the heating experiments corresponds to the anthracite stage (2.78 and 2.57 $\%R_r$) for 2c10YD and 1l1Dim coals. A simple linear relationship relating methane generation (in m^3/ton of coal) to $\%R_r$ was obtained from the heating experiments. This relationship is valid for $\%R_r$ in the range of 1.1 – 3.0, which is the main phase of hydrocarbon generation and preservation.

On the basis of vitrinite reflectance data in the Donets Basin, and in order to understand gas migration, maps of methane production, adsorption capacity of methane

on coal, and of present-day methane contents were constructed for an altitude of -300 m (close to 500 m depth) in this basin. The similar trends observed in both maps of methane generation built from empirical equation and 2D modelling support the validity of the empirical equation. The results show that three principal factors influenced the methane migration and accumulation in Donets Basin, i)- faults that acted as migration pathways, ii)- a replacement of thermogenic methane by endogenic CO_2 in the central and SE parts and iii)- the occurrence of magmatic events in some areas in this basin. Finally, in Donbas, the areas with the highest methane potential and the maximum risk of outburst are not the areas with anthracite coal that produce the highest volume of methane, but areas with volatile bituminous coals where an impermeable cover preserved the accumulated gas until the Cenozoic and where dextral shear belts facilitated its migration.

Keywords:
Confined pyrolysis; coal; thermogenic methane; vitrinite reflectance; generation potential; Donets Basin.

1. Introduction

Coalification is controlled mainly by temperature and, to some degree pressure and results in a relative enrichment of carbon as large amounts of volatile matter rich in hydrogen and oxygen are released. The generation of thermogenic gas in sedimentary basins takes place beginning at high-volatile bituminous stage (~ 0.6 $\%R_r$). However, vitrinite reflectance (VR_0) values need to be between 0.8% and 1.0% before large volumes of thermogenic gas can be generated (Scott, 2002). Beyond this VR_0 level, the methane generation potential decreases with increasing rank of the coal. Experimental results indicate that the yield of methane is very low at a VR_0 of 3.5% (Friberg et al., 2000). Thus, the cumulative methane generation curve significantly increases between about 1.0% R_r and 3% R_r (Higgs, 1986). Methane, carbon dioxide, and water are the most important products of the devolatilization process (Rice, 1993). In absence of coal mining and drilling operations, the generation and entrapment of methane in coal seams are affected by several factors such as coalification level, presence of traps at the time of generation, geological structures of compressional and extensional origin, erosional processes and endogenic CO_2 generation. As a consequence, the knowledge of the volume of methane generated from coal seams during natural coalification is almost impossible.

Several ways have been proposed to overcome the restrictions of the above mentioned factors in predicting the volume of methane generated from coals. The early models have been established from mass balance calculations based on changes in elemental composition with coal rank (Jüntgen and Karweil, 1966; Jüntgen and Klein, 1975). Depending on several parameters, such as maceral compositions and initial coal rank, the estimated methane yield ranged from 100-300 m^3/t of coal (Jüntgen and Karweil, 1966; Levine, 1987; Ermakov and Skorobogatov, 1984; Meissner, 1984; Stach et al., 1982; Krooss et al., 1995; Clayton, 1998; Flores, 1998). Laboratory pyrolysis methods have been used to assess the methane generation potential of coals. Heating on immature perhydrous Tertiary coal (0.4% R_r) from Germany up to anthracite rank level (~ 4% Rr) in an anhydrous closed system (Higgs, 1986) showed that this coal yielded 225 cm^3/g Corg. On the other hand a subhydrous Pennsylvanian coal (0.3% R_r) yielded 170 cm^3/g Corg. A comparison of methane yields from different laboratory pyrolysis systems should be performed on coals that are similar in age.

Carboniferous coals are recognised to be the sources of thermogenic coalbed gas in some areas (Kotarba, 1988; Rice, 1993; Krooss et al., 1995; Freudenberg et al., 1996; Juch, 1996; Fails, 1996; Murray, 1996; Bodden and Ehrlich, 1998; Schenk and Dieckmann, 2004; Privalov et al., 2004). Methane normally dominates the seam gases but other gases may also be present (hydrocarbons gas, CO_2, N_2 etc). The amount of methane stored in coal seams can be up to 25 m^3/ton coal (Lunarzewski, 1998).

There is a limited amount of data on the generation of gas from Carboniferous coals during heating experiments. Different pyrolysis systems, such as open (Krooss et al., 1995; Friberg et al., 2000; Cramer, 2004), anhydrous closed (Higgs, 1986), hydrous (Kotarba and Lewan, 2004), MSSV (Schenk and Horsfield, 1998), and confined (Piedad-Sanchez et al., 2005) have been used to estimate the gas generating potential of Carboniferous coals. Kinetic models have also been established from laboratory heating experiments. Integrated petroleum systems modelling - together with kinetic models – allow to predict the generation of gas, migration pathways, and accumulation in a sedimentary basin. Significant differences in methane generation are observed among the afore-mentioned approaches, with yields increasing in the following order: hydrous pyrolysis < open pyrolysis < closed pyrolysis < elemental-composition models. Such an evolution is mainly attributed to pyrolysis conditions and reacting medium (Krooss et al., 1995; Kotarba and Lewan, 2004). The lower estimates of methane amounts made from heating experiments relative to mass balance approaches may be more realistic. However, the ability of a pyrolysis system to predict the quantities of thermogenic methane should not be based only on the amounts yielded during artificial maturation compared to those existing in thermogenic coalbed gas. For example, Thielemann et al. (2004) reported that 99% of the thermogenic methane escaped during geological history within the Ruhr Basin.

In this study, two Carboniferous coals from the Donets Basin in the Ukraine were pyrolysed in a confined pyrolysis system, covering a maturity range from 1.07 to 2.78%R_r. Methane was quantified and its evolution with coal rank was reported. An empirical methane/vitrinite reflectance relationship was proposed between 1.1 and 3.0%R_r. This relationship - together with the isoreflectance contour map - was used to construct a map of methane generation in the Donets Basin. An independent approach, based on numerical modelling using field data, was used also to construct a methane generation map. A comparison of methane generation was carried out between iso-

methane contour map derived from the empirical relationship and the one deduced from basin modelling. Maps of adsorption capacity and present-day methane contents were added to better understand the migration and accumulation of methane.

2. Geological settings and timing of coalbed methane formations

The Donets Basin is located in the south-eastern part of Ukraine, extending into the territory of Russia. Geologically, the Donets Basin represents a large bending flexure that covers an area of approximately 60,000 km^2 (Triplett et al., 2001; Sachsenhofer et al., 2003). Donbas is located between the Dnieper-Donets Depression Basin and the buried Karpinsky Ridge within the limits of a continuous Devonian rift system that developed along the margin of the East-European Craton (Chekunov, 1976; Chekunov et al., 1992; Stovba et al., 1996). Among the set of rift structures the Donets Basin is the most anomalous segment: it stands out by its up to 24 km sedimentary column with prominent inversion (Stovba et al., 1996).

This basin is one of the major late Paleozoic coal basins in the world with proven reserves in the order of 60 Gt. The coal-bearing strata consist of cyclic successions of marine, continental and transitional facies. An elementary sequence is composed of fluvial sandstone (10% porosity), coal seam, marine limestone and claystone and deltaic siltstone (Izart et al., 2006; Sachsenhofer et al., 2003). The thickness of the Carboniferous coal measured in the Donets Basin increases from the basin margins towards the basin centre and in a south-eastern direction. Maximum Carboniferous thickness is about 14 km. Total coal thickness in Carboniferous formations is about 60 m. There are over 330 identified coal seams to a depth of 1800 m. However, only a hundred seams are considered mineable due to either thin nature or depth constraints (Privalov et al., 1998)

CBM deposits were formed in the Donets Basin during two different phases (Triplett et al., 2001):

i) the formation of primary vertical gas deposits was complete in the Upper Palaeozoic. This occurred before the Permian uplift and resulted from an intensive gas-generating process that was combined with massive sedimentation,
ii) the second phase occurred in Carboniferous rocks at the time when the geologic bending flexure was developed, beginning with an inversion. Given the complex nature of inversion and exposure of the coal-bearing strata, the process of gas

migration prevailed over the process of its generation during this phase. This contributed to intensive redistribution of gases in the sedimentary rocks and to the escape of the initial gas deposits. As a result, the initial gas deposits were transformed into the vertical and horizontal gas zones that encountered today.

The Permian uplift in the Donets Basin was in the order of 2 to 11 km. These movements caused surface exposure and erosion of coal beds that had been deposited in all three zones of the initial vertical gas zoning. At the same time, gas of the uppermost part of the geological section escaped in the atmosphere and a gas-weathering zone was formed within this part (Triplett et al., 2001; Privalov et al., 2004a and b).

3. Methodology

3.1 Sampling

Two high volatile bituminous coals from the Donets Basin were selected for heating experiments: Sample 2c10YD (R_r = 0.55 %) is from the Serpukhovian c_{10} seam (Yuzhno Donbasskaya 1 mine). Sample 1l1Dim (R_r = 0.65 %) is from the Moscovian l_1 seam (Dimitrova mine).

3.2 Confined-system pyrolysis

The unextracted coals were subjected to heating experiments in a confined-pyrolysis system (Monthioux et al., 1985). About 1 g of coal powdered and sieved (< 250 μm) was placed inside a gold cell (L = 5 cm, i.d. = 1 cm). The loaded gold tubes were evacuated and purged with argon twice over to minimize the pre-exiting gas, and were then welded under an argon atmosphere. The sealed gold cells were placed into high-pressure autoclaves and heated to the experiments temperatures of 330°, 360° and 400 °C, respectively where they were kept for different periods of times (1, 5 and 30 days) under an external hydrostatic pressure of 70 MPa (Alsaab et al., 2007b). Temperature was controlled by an internal thermocouple in contact with the gold cells (accuracy ±1 °C).

3.3 Geochemical analysis of organic effluents

After the pyrolysis runs, the gold cell was placed in an oven thermostated at 250°C. The system was closed and evacuated before piercing the gold tube. The thermovaporizable content of the gold cell expanded into the system and filled the sample loop of a Valco Valve. After an equilibration time of 30 min and following the measurement of the effluent's pressure, an aliquot fraction of 0.5 ml was injected via

the Valco valve into a HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with a Flame Ionisation Detector (FID) to quantify gases (Gérard et al., 1994) and peculiarly methane in this study. The capillary column used was a DB-5 J&W Scientific (60 m x 0.32 mm i.d. with 0.45 μm film thickness). The temperature program was 0°C during 3 min followed by a rise to 300°C at 6°C/min and finally an isothermal stage at 300°C for 15 min. Hydrogen was used as a carrier gas (1 ml/min flow rate). The accuracy of the method is better than 6% (Burklé-Vitzthum et al., 2004).

3.4 Petrographic and Geochemical analyses of kerogen

Unextracted aliquots of raw and heated coals were prepared for petrographic analysis. Random vitrinite reflectance measurements were carried out in accordance with ISO 7405-5 (1994) on raw coals and solid residues using a MPV-Combi Leitz microscope.

Extracted aliquots of raw and heated coals were analyzed using a Vinci Rock-Eval 6 instrument at ISTO (Orléans, France) to determine total organic carbon (TOC), T_{max} (°C) and petroleum potential HI (mg HC/g TOC). Their C, H, and O contents were determined by using a CHNS-932 Leco microanalyzer.

3.5 Construction of maps

By using Surfer software, version 07 (Kriging algorithms) as well as calculated and published data, isolines maps at 500 m depth of vitrinite reflectance distribution, methane production, adsorption and present-day content were generated in order to analyse the methane distribution in the Donets Basin.

4. Results and discussion

4.1 Methane production model

The quantity of methane generated (in m^3/ton coal) from the Donets coals (Table 1) was plotted versus vitrinite reflectance (Fig. 1). The maximum amount of methane reached during confined pyrolysis ranged from 112 to 125 m^3 of CH_4/ton of coal at R_r = 2.78 – 2.57 % for Donets coals (Table 1). A quasi-linear relationship was obtained between methane production and $\%R_r$ varying from 1.1% to ~ 3% (Fig. 1):

$$[CH_4 \text{ (in } m^3\text{/ton coal)} = 85 \times (\%R_r) - 90] \qquad (1)$$

The regression line drown on the Figure 1 and the equation 1 take in account only the data from 1l1Dim coal, because this type of coal is the more frequent in the Donets

Basin, and after the removal of the sample with $\%R_r$=1.9 that is the farthest from the line.

4.2 Methane production and storage in the Donets Basin

By using Equation 1, Surfer software (Kriging algorithm), data published on the properties of coals from the Donets Basin (Krivitskaya et al., 1985), methane contents (Brizhanyev and Panov, 1990) and coal mine methane data in the Ukraine (Triplett et al., 2001), maps were built for vitrinite reflectance distribution, methane production and adsorption capacity, and present-day methane content in coals. All these maps are displayed for an altitude of –300 m (i.e. ~ 500 m below surface).

The vitrinite reflectance map (Fig. 2) is based on 58 data of volatile matter content (Krivitskaya et al., 1985), transformed into vitrinite reflectance according to the chart of Levenshtein et al. (1991). This map shows low values (<1.2 $\%R_r$) in the Krasnoarmeisk, Lisitchansk and Lugansk areas, intermediate values (1.4 - 2.0$\%R_r$) in the Donetsk-Makeevka and Krasnodon areas, and high values (> 2.5 $\%R_r$) in the Torez and Krasniy Lutch areas. Such a coalification pattern may be explained by (1) an eastward increase in burial depth, (2) an eastward increase in heat flow, and (3) magmatic activity observed in the SE part (Sachsenhofer et al., 2002; Spiegel et al., 2004; and Alsaab et al., 2007a).

The methane production map (m^3/ton of mined coal, Fig. 3a) was built on the basis of the $\%R_r$ map (Fig. 2) and Equation 1. The result shows that methane production is low (< 20 m^3/ton) in the Krasnoarmeisk, Lisitchansk and Lugansk areas, intermediate (30 - 100 m^3/ton) in the Donetsk-Makeevka and Krasnodon areas and high (100 - 150 m^3/ton) in the Torez and Krasniy Lutch areas. As expected, methane production derived from the empirical relationship is consistent with the coalification pattern.

The map of the of methane generation at 500 m was built from 2D modelling (PetroMod software version 09 SP3, IES GmbH, Germany) on six cross sections and vitrinite reflectance data from more than 40 wells (Alsaab et al., 2007a). Fig. 3b shows that the generation of methane at 500 m was: (1) low (10 - 30 mg CH_4/g TOC) in the northern part (Main Syncline), (2) middle (40 - 80 mg CH_4/g TOC) in the western part (near Krasnoarmeisk), and (3) higher than 110 mg CH_4/g TOC in the eastern and south-eastern parts of the Donets Basin. The similar trends observed using both methods supports the validity of the empirically-derived Equation 1.

The methane adsorption capacity map (m³/ton of mined coal, Fig. 4) is based on adsorption data from 58 coal samples (Krivitskaya et al., 1985). Langmuir sorption isotherms were built for diverse coals under pressure between 0.1 and 5 MPa and temperature equal to 30°C. Its shows low adsorption capacities (10 m³/ ton) in the Krasnoarmeisk, Lisitchansk and Lugansk areas, intermediate capacities (5 - 25 m³/ton) in the Donetsk, Makeevka and Krasnodon areas and high capacities (> 30 m³/ton) in the Torez and Krasniy Lutch areas (Fig. 4). The porosity measured by Krivitskaya et al. (1985) in coals exhibits values from 7 to 20% below $\%R_r$=1, from 6 to 8% between $\%R_r$=1 and 3, and from 10 to 13% for $\%R_r$ above 3 in anthracites which can explain their high adsorption capacities. This change of porosity is similar to the Figure 1 of Rodriguez and Lemos de Sousa (2002) that explains the increase of porosity in anthracite by the increase of micropores.

The map of present-day methane content (m³/ton of mined coal, Fig. 5) was constructed using 101 data points from Brizhanyev and Panov (1990) and Triplett et al. (2001). Methane contents have been estimated considering the volume and composition of the ventilation stream in the mine, and the average tons of coal mined (tons/hour), because we have not enough data on gas measured by the desorption canister method (Diamond and Schatzel, 1998) on cores from borehole to do a map. Fig. 5 shows that methane contents are 5 - 10 m^3/ton in the Lisitchansk and Lugansk areas, 20 - 40 m^3/ton in the Krasnoarmeisk area, 20 - 60 m³/ton in the Donetsk-Makeevka area, and higher than 90 m³/ton in the Krasnodon area. These values are over-estimated if we compared with new data obtained with desorption canister method on the Makeevskaya well (Sch-1027) that exhibited a quasi-linear relationship between methane content in coal and $\%R_r$: 10 m3/ton for $\%R_r$=0.9 at 700m depth ; 12.65 m3/ton for $\%R_r$=1.5 at 1200m depth and 25 m3/ton for $\%R_r$=2.5 at 2400m depth. Surprisingly, very low methane contents (0 - 5 m³/ton) are measured in the Torez and Krasniy Lutch areas in ventilation stream and with desorption method (Privalov et al., 2004a).

In the central part of Donbas the methane generation potential (~ 150 m^3/ton coal Fig. 3) is significantly higher than the maximum adsorption capacity (30 m^3/ton of coal Fig. 4). So, large amounts of methane must have escaped from coal seams during evolution of the Donets Basin. Basin modelling suggested than most of the generated gas was lost during the late Permian and Cretaceous uplifts and erosional phases (Alsaab et al., 2007a).

Present-day methane contents are comparable with generated methane volumes and adsorption capacities in the Lisitchansk and Lugansk areas (< 10 m³/ton, Figs 3 and 5). On the other hand, the methane contents measured by ventilation stream (maximum near Krasnodon > 90 m^3/t) are higher than those generated and adsorbed in the Krasnoarmeisk, Donetsk-Makeevka and Krasnodon areas. This may be due to the presence of methane in the ventilation stream, which has not been derived from coal seams, but migrated through the faults from adjacent gas-bearing strata (e.g. sandstone reservoirs). In the anthracite zone with the better generative zone of methane (Torez and Krasniy Lutch areas), in spite of the high methane adsorption capacity, the present-day methane contents are close to zero. Additional tectonic data are needed to explain the distribution and/or redistribution of methane in Donbas.

4.3 Methane migration and distribution

The tectonic map of Donets Basin (Fig. 6, modified after Privalov, 2001) exhibits (1) a dextral shear belt consisting of NW-SE and NE-SW trending faults near Donetsk (in the SE part), and (2) a dextral shear belt consisting of W-E faults near Krasnodon (in the western part of Donets Basin). It is very important to note that both shear belts formed during the Cimmerian and Alpine deformational stages (Privalov et al. 1998; Privalov, 1998), which post-dated gas generation. Therefore, it is likely that these faults played a significant role in gas redistribution and concentration in the Donets Basin by providing effective migration pathways. Reconstructing the history of Donbas by 1D and 2D modelling, Alsaab et al. (2007a) suggested that the main phases of hydrocarbons generation occurred mainly during the Carboniferous and early Permian subsidence phases. Three pulses of hydrocarbon expulsion have also been predicted in the Donets Basin (Alsaab et al. 2007a). Their migration and entrapment likely occurred at times of basin inversion (late Permian and late Cretaceous) and during the tectonic reactivation of Donbas at Cimmerian and Alpine times (Privalov et al. 2003; 2004a; 2004b and Alsaab et al. 2007a). This observation can help to understand, in part, the migration and the present distribution the methane in the basin. For example, in the Donetsk-Makeevka area whereas methane content is close to 100 m^3/ton (Fig. 5), gas migrated along faults and gas accumulations were focused on structural flexures and in the hanging walls of reversed faults (Privalov et al., 1998).

The Central and SE parts of Donbas (anthracite zones) correspond to a Permian uplift with vertical movements up to 10 km (Privalov et al., 1998). The Rovenki pull-

apart basin near Torez (Fig. 6) formed during the Carboniferous time and transformed into a push-up during the Permian uplift (Privalov et al. 1998). This initiated the migration of deep mantle-derived CO_2, which replaced the thermogenic methane generated during Permian (Brizhanev and Kraschenko, 1975; Brizhanyev and Galazov, 1987). Privalov et al. (1998) and Privalov et al. (2004a) found out that the anthracite zones contain mainly endogenic CO_2 (migrated from deep mantle) and methane contents are close to zero (Figs. 5 and 6). Data of $\delta^{13}C$ (CO_2) and $\delta^{13}C$ (CH_4) from the Donets Basin were published by Voitov et al. (1987) and Belokon (1987). Values of $\delta^{13}C$ (CO_2) in the Donets Basin range from -0.27 to -2.97% and in the CO_2 Zone (SE Donets Basin) from -0.27 to -0.85%. $\delta^{13}C$ values of methane in the Donets Basin range from -2.2 to -7.53% (average -3.4%); and are between -4.2% (at 1%R_r) and -3 % (at 2.5%R_r) in the wells Sch-1027 and S-1379 located between Donetsk and Krasniy Lutch (Privalov et al., 2004a). The comparison of $\delta^{13}C$ data from Donets Basin with data from the Lower Silesian Basin in Poland (Kotarba and Rice, 2001), shows that the origin of CO_2 in the CO_2 Zone is abiogenic and endogenic, and methane is thermogenic. Most probably CO_2 migrated from deep (mantle?) sources or magma chambers during inversion of the Rovenki pull-apart basin. Because the sorptive capacity of coal for CO_2 is 2-3 times greater than that for methane (Styles, 1995), the endogenic CO_2 was able to replace the thermogenic methane generated during (Permo-Carboniferous) coalification (Brizhanev and Kraschenko, 1975; Brizhanyev and Galazov, 1987).

The regional high in methane content (~ 20-40 m^3/ton; Fig. 5) in the Krasnoarmeisk area may be related to thermal effects caused by hidden Permo-Triassic magmatic intrusions (Sachsenhofer et al., 2002; Spiegel et al., 2004; Alsaab et al, 2007a). Privalov et al. (2004b) explained the elevated methane concentrations in the Krasnoarmeisk area as the result of entrapment in local dilatational domains (tension cracks on synclines and thrusts). Similarly, Alsaab et al. (2007a) showed a peak of hydrocarbon generation in the E and SE parts of Donbas because of a late Permian magmatic events. Additionally, in the Krasnoarmeisk and Donetsk areas the Mesozoic cover eroded only during the Cenozoic (Sachsenhofer et al., 2002; Privalov et al., 1998). Therefore, in these areas methane was preserved in coal seams or clastic reservoirs under an impermeable Permian to Jurassic argillaceous cover. In contrast, in the Torez area erosion of the upper part of the Carboniferous series and oxidation of coals prevailed from upper Permian to Jurassic and even later. Therefore, in this area the methane loss

in the atmosphere occurred from Permian to Jurassic times and probably even in the Tertiary (Privalov, 2002). A more precise map of the distribution of methane in reservoir rocks in Donbas based on a modelling was published by Alsaab et al. (2007a). This map showed trends similar to present-day methane contents measured in coal mines, and provided additional data about methane trapping in the North Syncline, where the Permian rocks form seals and where published data are of poor quality.

Consequently, three principal factors have influenced the migration and accumulation of methane in the Donets Basin, i)- faults that played the role of migration pathways, ii)- a replacement of thermogenic methane by endogenic CO_2 in the central and SE parts of the basin and iii)- the occurrence of magmatic events in some areas in this basin. Finally, in Donbas the areas with the highest methane potential and the maximum risk of outburst are not the areas with anthracites that produced the highest volume of methane, but the areas with volatile bituminous coals where an impermeable cover preserved the accumulated gas until the Cenozoic and where dextral shear belts facilitated its migration.

5. Conclusion

The generation of methane from two high volatile bituminous coals from the Donets Basin has been studied using pyrolysis experiments in a confined system. The highest rank reached during the heating experiments corresponds to the anthracite stage (2.65 - 2.78 $\%R_r$). The results showed a linear relationship between methane generation and vitrinite reflectance. This relationship was used to calculate the methane generation capacity in Donets coal seams in order to understand gas migration in this basin.

Using information on the spatial distribution of vitrinite reflectance in the Donets Basin and the results of the pyrolysis experiments, maps were constructed showing the amounts of methane generated and the adsorption capacity of coal at an altitude of –300 m. Another map displayed the present-day methane contents based on produced amount of coal and ventilation gas composition. A comparison of these maps indicates that the linear relationship of methane generation with maturity level of Donets coals is valid, and that three principal factors influenced the methane migration and accumulation in the Donets Basin, i)- faults that acted as migration pathways, ii)- a replacement of thermogenic methane by endogenic CO_2 in the central and SE parts, and iii)- the occurrence of magmatic events in some areas in this basin. Finally, in Donbas, the areas

with the highest methane potential and the maximum risk of outburst are not the areas with anthracite coal that produced the highest volume of methane, but areas with volatile bituminous coals, where an impermeable cover preserved the accumulated gas until the Cenozoic and where dextral shear belts facilitated its migration.

Acknowledgements

Data and interpretations of this article were obtained in the framework of PhD of Mr. ALSAAB. The authors wish to acknowledge the Instituto Nacional del Carbon (INCAR-CSIC, Spain) for all petrographic studies, and the CREGU (France) for his support.

Figures and Tables Caption

Fig. 1 Diagram showing the methane production (in m^3/ton coal) versus vitrinite reflectance (%R_r) during confined pyrolysis of coals from Donets basin.

Fig. 2 Map showing the vitrinite reflectance (%R_r) distribution in the Donets Basin for an altitude of -300 m.

Fig. 3 Maps showing (a) methane generation derived from empirical relation and (b) methane generation from 2D basin modelling in the Donets Basin for an altitude of –300 m.

Fig. 4 Map showing the adsorption capacity of coal seams (m^3/ton of mined coal) for the Donets Basin for an altitude of –300 m.

Fig. 5 Map showing the real observed methane content in coal mines (m^3/ton of mined coal) in the Donets Basin for an altitude of –300 m.

Fig. 6 Tectonic map of the Donbas (modified from Privalov, 1998)

Table1 Amounts of methane generated during heating experiences in confined system of coals from Donets Basin.

References

Alsaab, D., Izart, A., Elie, M., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., 2007a. 2D Modelling of Coalification history, Hydrocarbons (Oil & Gas) Generation, Expulsion and Migration in Donets Basin (Ukraine). Abstract, AAPG Hedberg Research Conference. Basin Modelling Perspectives: Innovative Developments and Novel Applications. May 2007. 3p.

Alsaab, D., Suarez-Ruiz, I., Elie, M., Izart, A., Martinez, L., 2007b. Comparison of generative capacities for bitumen and gas between Carboniferous coals from Donets Basin (Ukraine) and a Cretaceous coal from Sabinas–Piedras Negras Basin (Mexico) during artificial maturation in confined pyrolysis system. In: Mastalerz, M., Hower, J.C. (Eds.), Special Issue TSOP 2005. International Journal of Coal Geology71, 85-102.

Belokon, V.G., 1987. Genetic link of mining gas from Donbas mines due to oil generation (in Russian). Geol. Jour. 2, 18-30.

Bodden, W.R., Ehrlich, R., 1998. Permeability of coals and characteristics of desorption tests: Implications for coalbed methane production. International Journal of Coal Geology 35, 333–347

Brizhanev, A.V., Kraschenko V.A., 1975, Carbon dioxide occurrence in highly metamorphosed anthracites and CO2 content in coal mines // Abstracts of All-Union Sc. and Techn. Conference "Perspectives of forecasting mining and geological conditions of coal seams extraction in relation with complex mechanisation of underground mining, November 25-27, 1975 Novotcherkask- Schakty - (Ministry of geology of the USSR), 136-138.

Brizhanyev A.M., Galazov R.A., 1987. Regularities of methane location in the Donets Basin (In Russian). Information of CNIEIugol, 6, 1-48.

Brizhanyev, A.M., Panov, B.C., 1990. Catalogue of methane content of coals and anthracites from Donetsk and Lvolv Basins. Donetsk, 117p.

Burklé-Vitzthum, V., Michels, M., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., Olivier Brevart, O., 2004. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. Organic Geochemistry 35, 3-31.

Chekunov, A. V., Garvish, V. K., Kutas, R. I., Ryabchun, L. I., 1992. Dnieper-Donets palaeorift Tectonophysics 208, 257-272.

Chekunov, A.V., 1976. On spreading and rotation of blocks during the formation of the Dnieper-Donets aulacogen (in Ukrainian). Geol. J. 1, 119-123.

Clayton, J.L., 1998, Geochemistry of coalbed gas - a review. In: Flores, R.M. (Ed.), Coalbed methane: from coal-mine outbursts to a gas resource: International Journal of Coal Geology 35, 159-173.

Cramer, B., 2004, Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics. Organic Geochemistry 35, 379–392.

Diamond W.P., Schatzel S.J., 1998. Measuring the gas content of coal. A review. International Journal of Coal Geology 35, 311-331.

Ermakov, V.I., Skorobogatov, V.A., 1984. Formation of hydrocarbon gases in coal-bearing and subcoal-bearing (in Russian). Nedra Publ., Moscow, 205 pp.

Fails, T.G., 1996. Coalbed potential of some Variscan foredeep basins. In: Gayer, R., Harris, I. (Eds.), Coalbed methane and coal geology. Geological Society, Special Publication 109, pp 13–26.

Flores, R.M., 1998. Coalbed methane: From hazard to resource. International Journal of Coal Geology 35, 3-26.

Freudenberg, U., Schulter, L.S., Schutz, R., Thomas, K., 1996. Main factors controlling coalbed methane distribution in Ruhr District, Germany. In: Gayer, R., Harris, I. (Eds.), Coalbed methane and coal geology. Geological Society, Special Publication 109, pp. 67–88.

Friberg, L., Poelchau, H.S., Krooss, B., Littke, R., 2000. 3D-modelling of thermal history and simulation of methane and nitrogen migration along the Northeast German seismic DEKORP profile 9601. Journal of Geochemical Exploration 69–70, 263–267.

Gérard, L., Elie, M., Landais, P., 1994. Analysis of confined pyrolysis effluents by thermodesorption-multidimensional gas chromatography. Journal Analytical and Applied Pyrolysis 29, 137–152.

Given, P., 1984. An essay on the organic geochemistry of coal. Coal Science 3, 65-252.

Higgs, M.D., 1986. Laboratory studies into the generation of natural gas from coals. In: Brooks, J. (Ed.), Habitat of Paleozoic Gas in N.W. Europe, Geological Publication, vol. 23, pp. 113–120.

International Organization for Standardization, ISO 7404-5, 1994. Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite – Part 5: Methods

determining microscopically the reflectance of Vitrinite. ISO 7404-5 . Geneva, Switzerland, 11 pp.

Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Elie, M., Panova, E.A., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A., Zhykalyak, M.V., 2006. Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustacy: International journal of Coal Geology 66, 69-107.

Juch, D., 1996. Assessment of West German hardcoal resources and its relation to coalbed methane. In: Gayer, R., Harris, I. (Eds.), Coalbed methane and coal geology. Geological Society, Special Publication 109, pp. 59–66.

Jüntgen, H., Karweil, J., 1966. Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflozen, Part I and II: Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 19, 251-258, 339-344.

Jüntgen, H., Klein, J., 1975. Entstehung von Erdgas aus kohligen Sedimenten: Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 28, 52-69.

Kotarba, M.J., 1988. Geochemical criteria for the origin of natural gases accumulated in the Upper Carboniferous coal-seam-bearing formation in Wałbrzych Coal Basin. Stanisław Staszic University of Mining and Metallurgy Scientific Bulletin 1199, Geology 42, 61-69.

Kotarba, M.J., Rice, D.D., 2001. Composition and origin of coalbed gases in the Lower Silesian basin, southwest Poland. Applied Geochemistry.16, 895-910.

Kotarba, M.J., Lewan, 2004. Characterizing thermogenic coalbed gas from Polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. Organic Geochemistry 35, 615-646.

Krivitskaya P.M., Stroukovskaya, T.V., Latiecheva, T.G., Abramian, L.A., Rastorgoueva, T.F., 1985. Catalogue of coals and anthracites from Donetsk and Lvov basins. Makeevka, 48pp.

Krooss, B.M., Littke, R., Müller, B., Frielingsdorf, J., Schwochau, K., Idiz, E.F., 1995. Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. Chemical Geology 126 (1995) 291-318

Levenshtein, M.L., Spirina, O.I., Nosova, K.B., Dedov, V.S., 1991. Map of coal Metamorphism in the Donetsk Basin (Paleozoic surface). 1:500.000. Ministry of Geology of the USSR, Kiev.

Levine, J.R., 1987. Influence of coal composition on the generation and retention of coalbed natural gas: Proceedings of 1987 Coalbed Methane Symposium, 15-18 p.

Lunarzewski, L.W., 1998. Gas emission prediction and recovery in underground coal mines. International Journal of Coal Geology 35, 117–145.

Meissner, F.F., 1984. Cretaceous and lower Tertiary coals as sources for gas accumulations in the Rocky Mountain area. In: Woodward, J., Meissner, F.F., Clayton, J.L. (Eds.), Hydrocarbon source rocks of the greater Rocky Mountain region: Rocky Mountain Association of Geologists, pp. 401-431.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J. C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. Organic Geochemistry 8, 275-292.

Murray, D.K., 1996. Anthracite: A promising new target for coalbed methane exploration. American Association of Petroleum Geology Bulletin 80, 976.

Piedad-Sánchez, N., Martínez, L, Izart, A., Suárez-Ruiz, I., Elie, M., Menetrier, C., Lannuzel, F., 2005. Artificial maturation of a high volatile bituminous coal from Asturias (NW Spain) in a confined pyrolysis system Part II. Gas production during pyrolysis and numerical simulation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74, 77–87.

Privalov, V.A.,1998. Block rotations and scenario of the tectonic evolution of the Donets basin (in Russian).Geologiya i geohimiya goryutchikh kopalin (Geology and geochemistry of fossil fuels) 4, 142-158.

Privalov, V.A., Panova, E.A., Azarov, N. Ya., 1998. Tectonic events in the Donets Basin: spatial, temporal, and dynamic aspects (in Russian). Geologiya i Geochimiya Goruchykh Kopalin Geology and Geochemistry Fossil Fuels 4, 11-18.

Privalov, V.A., 2001. The Donbas in tectonic context of structures in southern periphery of the Eastern European Platform (in Russian). Praci Don STU (Sc. Trans. of the Donetsk State Technical University) 32, 87-98.

Privalov, V.A., 2002. Methane in coals from Donbas (in Russian). Geologiya i Geohimiya Goryutchikh Kopalin 2, 65-83.

Privalov, V.A., Zhykaliak, M.V., Panova, E.A., 2003. Geologic controls on coalbed occurrences in the Donets Basin (Ukraine). Abstract, 3ed International Methane & Nitrous oxide Mitigation conference “coal Section”, November 2003, Beijing China.

Privalov, V.A., Sachsenhofer, R.F., Panova, E.A., Antsiferov, V.A.,2004a. Coal geology of the Donets Basin (Ukraine/Russia). An overview: BHM, 149, n° 6, 212-222.

Privalov, V.A., Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Panova, E.A., Zhykaliak, M.V., Antsiferov, V.A., Alsaab, D., 2004b. Coalbed methane in Donbas (Ukraine), relationships with methane exploitation and mining outbursts: Abstract, International Science and Technology Conference, “Rock Geology, Rock Mechanics and Mine Surveying”. November 2004, Donetsk, Ukraine, 8p.

Rice, D.D., 1993. Composition and origins of coalbed gas.In: Law, B.E., Rice, D.D. (Eds.), Hydrocarbons from coal. AAPG Studies in Geology 38, pp. 159-184.

Rodriguez, C.F., Lemos de Sousa, M.J., 2002. The measurement of coal porosity with different gases. International Journal of Coal Geology 48, 245-251.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Zhykalyak, M.V., Bueker, C., Panova, E., Rainer, T., Shymanovskyy, V.A., Stephenson, R., 2002 The Donets Basin (Ukraine/Russia): Coalification and thermal history. International Journal of Coal Geology 49, 33-55.

Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Izart, A., Elie, M., Kortensky, J., Panova, E.F, Sotirov, A., Zhykalyak, M.V., 2003. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology. International Journal of Coal Geology 55, 225-259.

Schenk, H.J., Horsfield, B., 1998. Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. Organic Geochemistry 29, 137-154.

Schenk, H.J., Dieckmann, V., 2004. Prediction of petroleum formation: the influence of laboratory heating rates on kinetic parameters and geological extrapolations. Marine and Petroleum Geology 21, 79–95.

Scott, A.R., 2002. Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds. International Journal of Coal Geology 50, 363– 387.

Spiegel, C., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Zhykalyak, M.V., Panova, E.A., 2004. Thermotectonic evolution of the Ukrainian Donets Basin: evidence from apatite fission track data. Tectonophysics 383, 193-215.

Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmuller, R., 1982. Stach's textbook of coal petrology: Berlin, Gebruder Borntraeger, 535 pp.

Stovba, S.M., Stephenson, R.A., Kivshik., M., 1996. Structural features and evolution of the Dniepr-Donets Basin, Ukraine, from regional seismic reflection profiles. Tectonophysics 268, 127-147.

Styles, P., 1995. Harmonic tremor seismic precursors and their implications for the mechanismes of coal-gas outburst. In: Lama, R.D. (Ed.), Management and control of High Gas Outbursts in Underground Coal Mines. Westonprint, Kiama, NSW, Australia, pp. 123-132.

Thielemann, T., Lücke, A., Schleser, G.H., Littke, R., 2000. Methane exchange between coal-bearing basins and the atmosphere: the Ruhr Basin and the Lower Rhine Embayment, Germany. Organic Geochemistry 31, 1387-1408.

Thielemann, T., Cramer, B., Schippers, A., 2004. Coalbed methane in the Ruhr Basin, Germany: a renewable energy resource? Organic Geochemistry 35, 1537–1549

Triplett T., Filipov A., Pisarenko A., 2001. Coal Mine methane in Ukraine: opportunities for production and investment in the Donetsk coal Basin. U.S. EPA Report, 131p. Report is available online at http://www.peer.org.ua/Handbook/Hand_E.pdf.

Voitov, G.I., Pavlov, V.A., Mourogova, R.H., Sennitskaia, L.V., 1987. On some geological particularities of geochemical parameters in geogynamical zones of Donbas (in Russian). Geol. Jour. 3, 62-72.

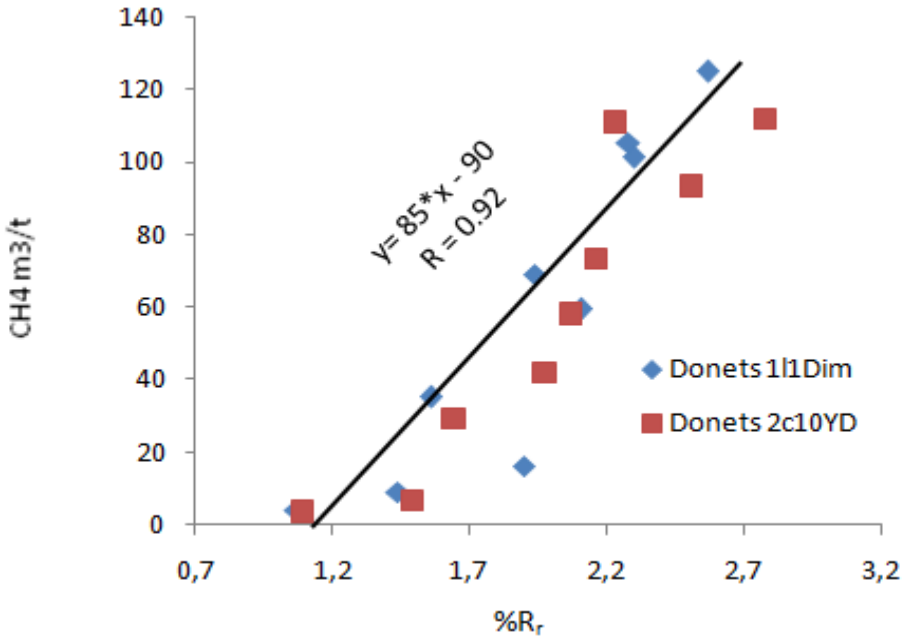


Fig. 1 Diagram showing the methane production (in m^3/ton coal) versus vitrinite reflectance (%R_r) during confined pyrolysis of coals from Donets basin.

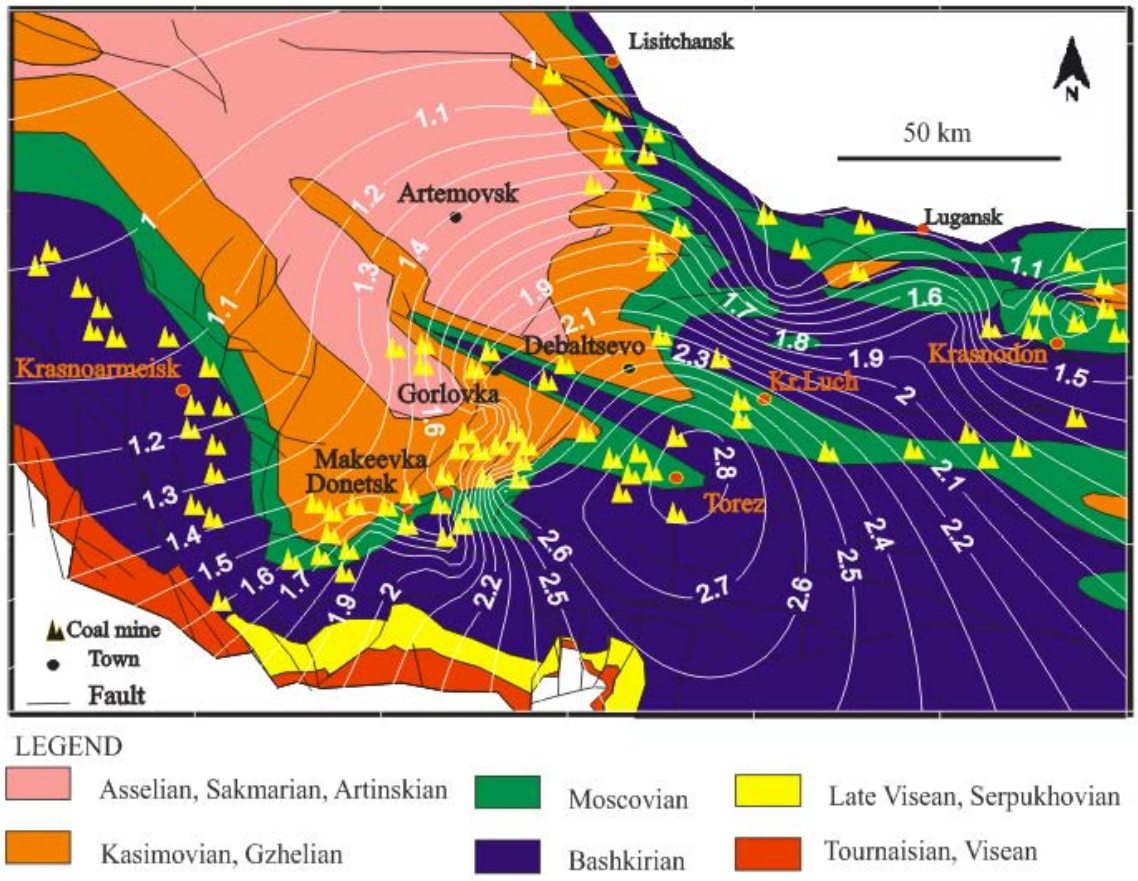


Fig. 2 Map showing the vitrinite reflectance (%R_r) distribution in the Donets Basin for an altitude of -300 m.

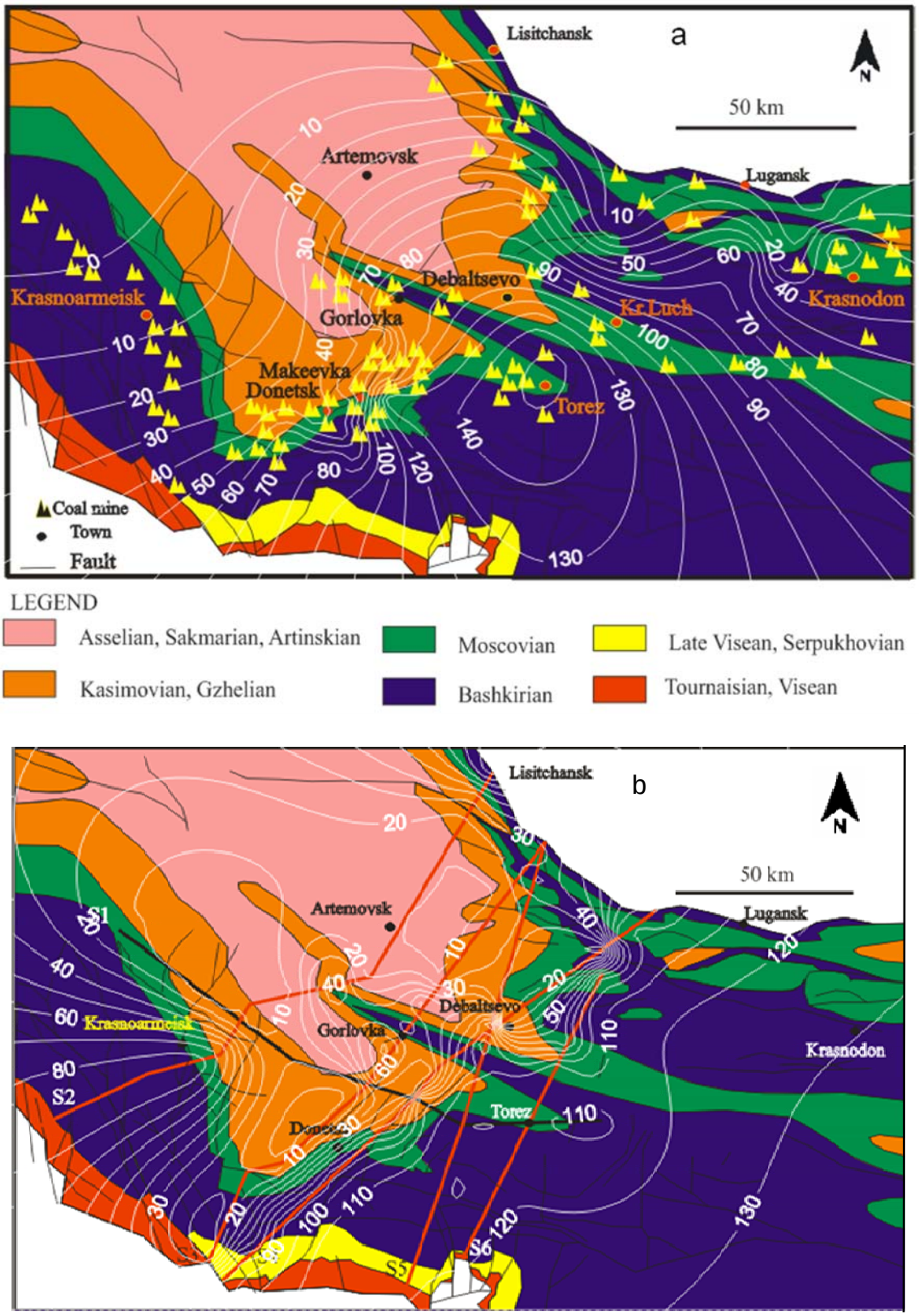


Fig. 3 Maps showing (a) methane generation derived from empirical relation and (b) methane generation from 2D basin modelling in the Donets Basin for an altitude of –300 m.

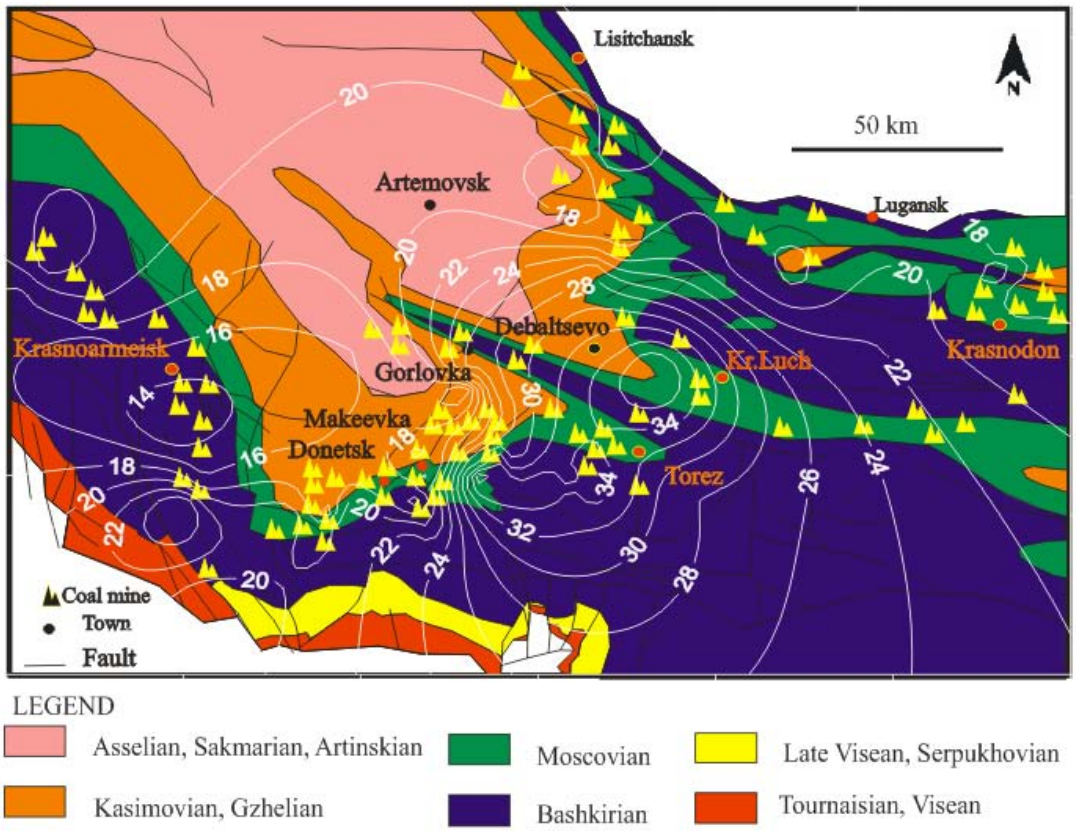


Fig. 4 Map showing the adsorption capacity of coal seams (m^3/ton of mined coal) for the Donets Basin for an altitude of –300 m.

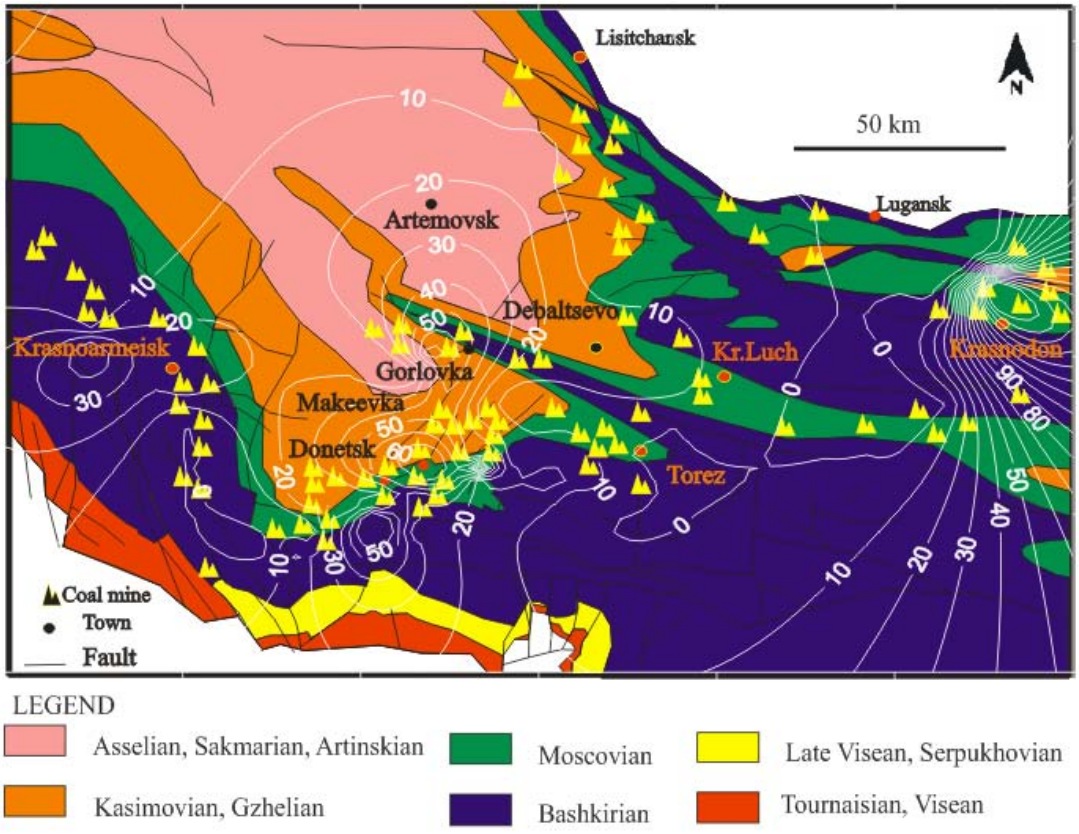


Fig. 5 Map showing the real observed methane content in coal mines (m^3/ton of mined coal) in the Donets Basin for an altitude of –300 m.

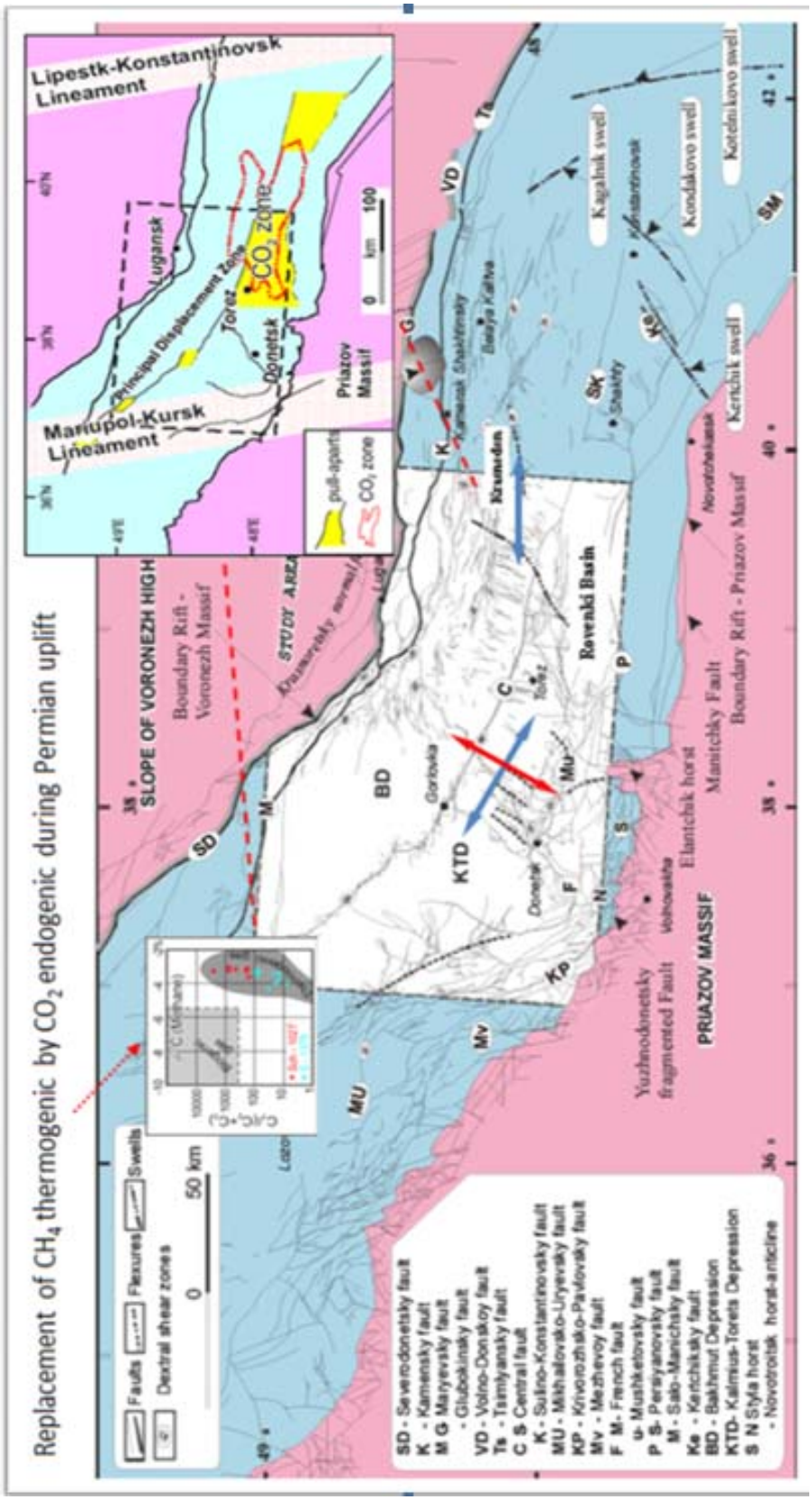


Fig. 6 Tectonic map of the Donbas (modified from Privalov, 1998)

Table1 Amounts of methane generated during heating experiences in confined system of coals from Donets Basin.

Pyrolysis time (day)	1	5	30	1	5	30	1	5	30
Temperature (C°)	330	330	330	360	360	360	400	400	400
Pressure (MPa)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Sample	Donets 1l1Dim			Donets 1l1Dim			Donets 1l1Dim		
%Rr	1.07	1.44	1.9	1.56	1.94	2.28	2.11	2.3	2.57
mg CH4/g coal	2.47	5.72	29	22.65	44.63	68.06	48.38	69.45	80.74
CH4 m^3/t	3.83	8.85	12.3	35.08	69.12	105.4	59.44	101.4	125
Sample	Donets 2c10YD			Donets 2c10YD			Donets 2c10YD		
%Rr	1.09	1.49	1.98	1.65	2.07	2.51	2.16	2.23	2.78
mg CH4/g coal	2.08	4.38	ND	19	37.27	71.43	47.42	60.06	72.26
CH4 m^3/t	3.22	6.78	42	29.43	57.72	93.01	73.44	110.6	111.9

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Il est généralement accepté que les kérogènes de type I & II sont plus aptes à générer des hydrocarbures que le kérogène de type III. Il n'y a cependant pas de consensus concernant la capacité des charbons humiques, en particulier ceux du Carbonifère, à former des gisements pétroliers commerciaux. Un charbon humique d'âge crétacé, Olmos (%R_r = 0,92), provenant du bassin de Sabinas (Mexique) et deux autres d'âge carbonifère, 2c10YD (%R_r = 0,55) et 1l1Dim (%R_r = 0,65), provenant du bassin du Donets (Ukraine) ont été sélectionnés dans le cadre de cette étude. Ces échantillons ont été caractérisés en utilisant les techniques d'analyse du solide (pyrolyse Rock-Eval, analyse élémentaire, microscopie optique, couplage pyrolyse flash-chromatographie en phase gazeuse) et des phases solubles (chromatographie liquide sur colonne, couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse). Les différents paramètres organiques montrent que les charbons du Donets sont situés au début de la « fenêtre à huile » alors qu'Olmos est plus avancé dans la maturité thermique. Un aspect important à souligner est la mise en évidence par microscopie optique de liptinite (6-20%) et de desmocollinite/collodetrinite (vitrinite riche en hydrogène) dans les charbons humiques d'âge Carbonifère du Donets. Après cette phase de caractérisation les charbons ont été pyrolysés en milieu confiné. A l'issue de la pyrolyse les phases solides et solubles ont été analysées en utilisant les techniques précédentes. Les hydrocarbures gazeux ont été identifiés et quantifiés par couplage four de thermodésorption-chromatographie multidimentionnelle.

1. Capacité des charbons humiques carbonifères à générer des hydrocarbures : Age ou composition macérale ?

1.1. Simulation de la maturation thermique

La pyrolyse en milieu confiné a été utilisée lors de ce travail pour estimer la capacité de ces deux types de charbon à générer du bitume. Leur maturité augmente, atteignant le stade de l'anthracite (%R_r ~ 2,5 – 3), avec l'augmentation de la température de pyrolyse. La liptinite est épuisée au-dessus d'un degré de maturité correspondant à une réflectance de la vitrinite de 1,0% pour les charbons du Donets. Nous avons constaté non seulement que le T_{max} Rock-Eval était parfaitement corrélé avec la réflectance de la vitrinite mais également que l'évolution de ces deux paramètres avec la température en milieu confiné est comprise dans l'enveloppe définie pour la maturation en milieu naturel.

Bien qu'initialement dépourvu de liptinite, le charbon crétacé d'Olmos génère encore du bitume, en faible quantité, lors de la pyrolyse en milieu confiné. Aucun maximum dans le rendement en extrait organique n'est observé en raison de la forte maturité du charbon brut (%R_r = 0,92). Cependant, la génération d'extrait organique indique que la vitrinite, représentant plus de 80% de ce charbon, peut se dégrader pour donner du bitume. L'importance de la composition macérale dans la capacité d'un charbon humique à générer du bitume est encore plus évidente dans le cas des charbons carbonifères du Donets. La fenêtre à huile se situe entre 1 et 2%R_r pour ces charbons. Bien que plus appauvri en liptinite, 6% contre 20%, 1l1Dim génère plus de bitume que 2c10YD au cours de la maturation thermique. Ce résultat montre que la classification macérale grossière d'un charbon en grandes familles liptinite, vitrinite et inertinite, ne permet pas de définir correctement sa capacité à produire du bitume au cours de la maturation thermique.

L'analyse géochimique indique que les charbons du Bassin du Donets ont une bonne capacité à générer des hydrocarbures (liquides et gazeux), puisque les valeurs du COT des veines de charbon varient de 52 % à 89 % et les valeurs d'index d'hydrogène (IH) d'environ 210 à 310 mg/g COT. Les charbons humiques carbonifères du Donets ont des potentiels pétroliers comparables à celui du charbon tertiaire immature (0,45 %R_r) de la Mahakam (Indonésie). Le rendement en extrait organique, au maximum de production pour les deux charbons carbonifères du Donets, est également comparable à celui du charbon de la Mahakam. Les quantités d'hydrocarbures aliphatiques, au maximum de production, sont plus importantes pour les deux charbons du Donets. Ainsi, cette étude révèle que l'on ne peut pas attribuer un potentiel pétroligène à un charbon sur la seule base de son âge, de sa composition florale initiale et encore moins de la présence de polymères naturels spécifiques.

Dans le cas des charbons humiques carbonifères du Donets, les études optiques montrent que la vitrinite, qui représente plus de 60% des macéraux, est essentiellement constituée de desmocollinite. Ce macéral est riche en hydrogène, et sa présence peut expliquer les potentiels pétroliers importants et les capacités à produire des hydrocarbures des charbons humiques carbonifères du Donets. Que nous dit la modélisation 1D & 2D du basin? Y-a t-il des occurrences d'huile dans le bassin du Donets ?

1.2. Modélisation 1D&2D du bassin du Donets

Dans ce travail, la simulation numérique du Bassin du Donets fut effectuée et calibrée sur plus de quarante forages situés le long de six coupes dans les zones de Krasnoarmeisk, Donetsk, Torez et Lisitchansk. La modélisation 1D et 2D du système pétrolier dans le bassin du Donets nous a permis, dans un premier temps, de reconstruire l'histoire thermique de ce bassin. Les résultats de la modélisation montrent que :

- la maturité de charbon ($\%R_r$) augmente en direction de l'Est et du Sud-Est de la zone étudiée, ce qui est probablement dû à (1) une augmentation vers l'Est de la profondeur de l'enfouissement, (2) une augmentation vers l'Est du flux de chaleur et (3) peut-être une activité magmatique observée dans la partie Sud-Est de la zone étudiée vers Torez,
- un bon ajustement a été observé entre les données de la réflectance mesurée et simulée en considérant que le flux de chaleur était de: (1) environ 40-75 mW/m^2 pendant l'enfouissement maximal, (2) 120 mW/m^2 au Sud-Ouest de Donetsk due à une intrusion des roches magmatiques alcalines d'âge Permien (environ 280–270 Ma), (3) 150 mW/m^2 dans le Synclinal Sud à cause d'un événement magmatique d'age Permien (environ 270 Ma), et (4) 130 mW/m^2 dans la zone monoclinale de Krasnoarmeisk plus à l'Ouest due à un événement magmatique d'âge limite entre le Permien et le Trias (environ 265 Ma),
- la phase d'érosion majeure a lieu au Permien supérieur avec un maximum d'érosion totale dans la partie Sud-Est (environ 8 km). D'un autre côté, les érosions post-permiennes n'ont eu aucune influence significative sur la houillification parce que la maturité maximale était déjà atteinte pendant le maximum d'enfouissement permien et fut empreinte localement de nouveau par les événements magmatiques.

Concernant l'histoire pétrolière du bassin, la modélisation prédit que la pulsation principale de génération des hydrocarbures a eu lieu pendant la phase majeure de subsidence au Carbonifère et au Permien inférieur. Les événements magmatiques ont probablement induit des pulsations additionnelles dans la génération des

hydrocarbures. La zone de génération maximale des hydrocarbures (environ 130 mg CH_4 /g COT et environ 55 mg huile /g COT) fut obtenue dans la partie Sud-Est de la zone étudiée (zone à anthracite). Au contraire, la phase de compression et les événements magmatiques du Mésozoïque n'ont eut aucun impact sur la génération d'hydrocarbures. Trois phases d'expulsion de l'huile des roches mères du Bassin du Donets ont été modélisées: (1) entre 307 et 265 Ma (Carbonifère supérieur et Permien inférieur); (2) entre 260 et 180 Ma (Trias et Jurassique); et (3) entre 180 et 60 Ma (Crétacé). Cependant, les phases de soulèvement (compression) et érosionnelles des couvertures étanches au Permien supérieur et Crétacé supérieur causèrent une migration intense et une dismigration des hydrocarbures à la surface. Cependant, la modélisation prédit des accumulations d'hydrocarbures au Nord-Ouest du bassin du Donets, une région pratiquement inexplorée, là où les couvertures étanches permiennes et mésozoïques sont présentes. Ainsi, de façon générale, l'absence d'occurrences commerciales d'huiles associées aux charbons humiques carbonifères semble plutôt due à l'histoire et à l'âge du bassin.

2. Mécanismes impliqués au cours de la dégradation thermique des charbons humiques au cours de la pyrolyse en milieu confiné

Le bilan de masse complet des effluents issus de la pyrolyse en milieu confiné montre les séquences classiquement observées de dégradation des composés en fonction de leur masse moléculaire. La température du maximum de production évolue dans le sens C_{14+}, C_6-C_{14}, C_2-C_5. Le méthane ne montre pas de maximum dans la gamme des températures utilisée dans cette étude. Le problème de la pyrolyse en milieu fermé est dû au recouvrement du craquage primaire et du craquage secondaire. Sans entrer dans le détail mécanistique, une espèce plus stable est issue de la dégradation du kérogène et de phases organiques moins stables avec l'élévation de la température. Ce schéma réactionnel est bien connu et a été largement décrit dans la littérature. Il n'est pas possible de discriminer la contribution du kérogène et de chacune des phases dans le bilan de masse total en milieu fermé.

Cependant, l'analyse par microscopie optique a montré que les processus mis en jeu au cours de la maturation thermique sont plus compliqués pour un charbon que pour un shale. Quelle que soit la nature du kérogène, la maturation va induire une augmentation de la microporosité. Une relation a été observée entre la génération de gaz et la porosité dans le cas du charbon humique carbonifère du Donets. Ce

phénomène est dû au fait que le bitume produit reste stocké dans la porosité du charbon en milieu confiné. Lors des phases postérieures de craquage (primaire et secondaire), le gaz généré agrandit les pores leur donnant une forme pratiquement arrondie (traces de dévolatilisation). L'aspect novateur de ce travail réside dans la mise en évidence de bitume solide (pyrobitume) et de leur évolution au cours de la pyrolyse en milieu confiné. Une partie du bitume va en effet se solidifier avec l'élévation de la température en raison des réactions de recombinaison. Leur teneur augmente jusqu'à un maximum pour une réflectance de la vitrinite comprise entre 1 et 1,5%. Ces bitumes solides sont ensuite dégradés pour des maturités plus importantes. Ainsi, un schéma réactionnel complet doit, en plus du kérogène et des phases organiques moins stables, prendre en compte la contribution du bitume solide dans le bilan de masse total.

3. Approche simplifiée pour la détermination des accumulations de méthane dans le bassin du Donets.

Les résultats précédents montrent que le schéma réactionnel de dégradation thermique du kérogène de type III est compliqué. Avec le développement des outils informatiques, la mise au point de modèle sophistiqué est plus satisfaisant pour l'esprit. Il n'empêche que dans certain cas, selon le degré de précision que l'on souhaite obtenir, une approche empirique peut donner des résultats satisfaisants. C'est cette approche que nous avons effectué pour déterminer les accumulations de méthane dans le bassin du Donets. Une relation linéaire simple entre la génération du méthane (en m^3/tonne de charbon) et le $\%R_r$ fut obtenue après les expériences de chauffe en milieu pyrolyse confinée. Cette relation a été utilisée pour construire une carte du méthane généré à partir d'une carte de $\%R_r$. Les isolignes de génération de méthane obtenues par cette relation empirique sont comparables à la distribution du méthane issue de la modélisation numérique 2D avec des données indépendantes. Une telle comparaison suggère que cette relation linéaire est valable pour des valeurs de $\%R_r$ comprises entre 1,1 et 3. Les valeurs du méthane généré ont ensuite été comparées à la carte de la capacité d'adsorption du méthane dans le charbon et à la carte des valeurs réelles observées en mines de charbon pour en déduire les secteurs les plus intéressants pour l'exploitation du méthane dans le Donbas. La distribution du méthane dans le bassin a été influencée par trois facteurs : (i)- la migration du gaz dans les failles majeures dans ce le bassin vers les bordures Est & Ouest (ii)- Les

anomalies thermiques locales situées surtout dans la partie SE du bassin et (iii)- un remplacement du méthane dans la partie centrale du bassin par le CO_2 endogénique. Les conclusions déduites de l'utilisation de cette relation empirique sont comparables à celles issues de l'observation de terrain et de la modélisation numérique 2D du bassin du Donets. Il reste néanmoins à l'appliquer sur un plus grand nombre de bassins à charbons afin de la généraliser.

4. Perspectives

Plusieurs perspectives peuvent se dégager de ce travail dont l'objectif est de mieux décrire les bassins sédimentaires et les systèmes pétroliers. La première, qui avait été engagée au cours de ma thèse et qui reste à finaliser, consiste à coupler modèle géodynamique et modèle de bassin. Une telle approche pourra s'appliquer à tous les types de bassins sédimentaires pour reconstruire leur histoire thermique. Les autres perspectives concernent les systèmes pétroliers. L'une d'elles est la mise au point de modèle cinétique approprié, associant pyrolyse en milieu fermé et pyrolyse en milieu ouvert, est indispensable pour permettre de prédire la composition des huiles dans les réservoirs. Cependant, des changements de phase du pétrole, telle que l'exsolution des gaz et l'augmentation de la viscosité due à la diminution de la pression, se produisent au cours de la migration secondaire. Une prédiction de la composition d'un pétrole dans un réservoir nécessite le couplage modèle géochimique-modèle pression – volume - température (PVT). Il faudrait en plus tenir compte de la stabilité des hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers. Enfin, comme nous l'avons vu dans le cadre de cette étude, le passage à la modélisation numérique 3D des zones d'exploitation du gaz (zones d'intérêt économique) permettrait de mieux comprendre les conditions de la migration et de l'accumulation du méthane, spécialement dans les parties Nord et Sud de l'anticlinal principal du bassin du Donets.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier la capacité des charbons humiques à générer des hydrocarbures.

Un charbon humique d'âge crétacé, Olmos (%R_r = 0,92), provenant du bassin de Sabinas (Mexique) et deux autres d'âge carbonifère, 2c10YD (%R_r = 0,55) et 1l1Dim (%R_r = 0,65), provenant du bassin du Donets (Ukraine) ont été sélectionnés dans le cadre de cette étude. Ces échantillons ont été caractérisés puis pyrolysés en milieu confiné. La maturité des deux charbons augmente, atteignant le stade de l'anthracite (%R_r ~ 2,5 – 3), avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Les résultats de ces expériences révèlent que la classification macérale grossière d'un charbon en grandes familles (liptinite, vitrinite et inertinite), ne permet pas de définir correctement sa capacité à produire du bitume au cours de la maturation thermique. Ainsi, on ne peut pas attribuer un potentiel pétroligène à un charbon sur la seule base de son âge, de sa composition florale initiale et encore moins de la présence de polymères naturels spécifiques.

La modélisation 1D et 2D du système pétrolier dans le bassin du Donets nous a permis de reconstruire les histoires thermique et pétrolière de ce bassin. Les résultats de la modélisation confirment la bonne capacité des charbons du Donets à générer des hydrocarbures. La zone de génération maximale des hydrocarbures (environ 130 mg CH_4 /g COT et environ 55 mg huile /g COT) est obtenue dans la partie Sud-Est de la zone étudiée (zone à anthracite). Cependant, les phases de soulèvement (compression) et d'érosion des couvertures étanches au Permien supérieur et Crétacé supérieur ont causé une migration intense et une dismigration des hydrocarbures à la surface. Ainsi, de façon générale, l'absence d'occurrences commerciales d'huiles associées aux charbons humiques carbonifères semble plutôt due à l'histoire et à l'âge du bassin. Finalement, la modélisation prédit des accumulations de méthane au Nord-Ouest du bassin du Donets, une région pratiquement inexplorée, là où les couvertures étanches permiennes et mésozoïques sont présentes.

Une relation linéaire simple entre la génération du méthane (en m^3/tonne de charbon) et le %R_r a été obtenue après les expériences de pyrolyse en milieu confiné. Les conclusions déduites de l'utilisation de cette relation empirique dans le bassin de Donets sont comparables à celles issues de l'observation de terrain et de la modélisation numérique 2D de ce bassin. Il reste néanmoins à l'appliquer sur un plus grand nombre de bassins à charbons afin de la généraliser.

Mots clefs
Modélisation, Système Pétrolier, Charbon, Méthane, Bitume, Bassin du Donets, Bassin de Sabinas.