



Научная статья

Особенности кинетики термического преобразования органического вещества баженовской и доманиковой толщ на основе результатов пиролитической хроматографии

С.В.Можегова✉, Р.С.Герасимов, И.Л.Пайзанская, А.А.Алферова, Е.М.Кравченко

Научно-аналитический центр Апрелевского отделения Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института, Апрелевка, Россия

Как цитировать эту статью: Можегова С.В., Герасимов Р.С., Пайзанская И.Л., Алферова А.А., Кравченко Е.М. Особенности кинетики термического преобразования органического вещества баженовской и доманиковой толщ на основе результатов пиролитической хроматографии // Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 765-776. EDN FIMBWV

Аннотация. Пиролиз органического вещества с последующим анализом углеводородного состава образующихся продуктов дает возможность получить многокомпонентные спектры распределения генерационного потенциала по энергиям активации реакций преобразования керогена в углеводороды. Конфигурация спектров зависит от структуры керогена и индивидуальна для каждой разновидности органического вещества. Исследования кинетики керогена показали, что распределение энергий активации для каждой нефтематеринской толщи уникально. Кинетическая модель термического разложения керогена одного и того же типа, например морского сапропелевого (тип II), может существенно различаться в разных осадочных бассейнах из-за многовариантного соотношения химических связей и их реакционного энергетического порога. Разработанная методика расчета многокомпонентных кинетических спектров (приведены четырехкомпонентные модели) на основе результатов пиролитической хроматографии позволяет получить один из важнейших элементов моделирования истории нефтегазообразования геологических бассейнов. Кинетические параметры органического вещества нефтегазоматеринских толщ влияют на время начала генерации и напрямую отражают различия в составе и структуре керогенов разных типов. Показаны результаты работ по определению кинетических параметров двух высокоуглеродистых материнских толщ, распространенных на территории трех нефтегазоносных бассейнов. Создание и пополнение базы данных кинетических моделей определенных нефтегазоматеринских толщ повысит достоверность прогноза нефтегазоносности методом бассейнового моделирования.

Ключевые слова: пиролитическая газовая хроматография; кинетика; генерация углеводородов; кероген; пиролиз; энергия активации; нефть; газ

Поступила: 25.04.2024

Принята: 24.09.2024

Онлайн: 12.11.2024

Опубликована: 12.11.2024

Введение. Согласно осадочно-миграционной теории [1-3], происхождение нефти и газа связано с органическим веществом (ОВ) растений и живых организмов, захороненных вместе с минеральными компонентами в осадочных бассейнах. Эта теория подтверждается результатами современных тонких химических анализов, позволяющих фиксировать наличие сугубо биогенных молекул в нефтях (биомаркеры или хемофоссилии). После седиментации, диагенетического и раннего катагенетического преобразования ОВ сначала разлагается под действием микроорганизмов до молекул углеводов, белков и липидов, далее путем полимеризации и конденсации постепенно преобразуется из биополимера в геополимер (кероген) [2, 4]. На этом этапе формируется состав и нефтегазогенерационный потенциал керогена в зависимости от состава исходной биомассы и условий захоронения ОВ в осадках. В ходе дальнейшего преобразования на стадиях катагенеза, где основными, влияющими на преобразование ОВ, факторами становятся температура и время, кероген подвергается деструкции с образованием углеводородов (УВ) [1, 3, 5].

Математическое моделирование процессов нефтегазообразования связано с развитием пиролитических исследований ОВ, которое в настоящее время является основным инструментом изучения генерационных характеристик материнских отложений [6-8]. Количественно процесс



деструкции керогена с образованием различных углеводородных соединений описывается кинетикой химических реакций [9, 10]. Для упрощения расчетов принимается, что преобразование керогена – это ряд реакций, которые идут одновременно и имеют одинаковый энергетический барьер [9, 11]. Энергетическим барьером является энергия активации, требуемая для разрыва химических связей данного набора реакций. Скорость химической реакции крекинга ОВ в лабораторных условиях может описываться уравнением Аррениуса первого порядка и экстраполироваться на геологическое время [5, 9, 12].

Получаемые в результате кинетических исследований спектры реакций преобразования ОВ представляют собой набор энергий активации и соответствующую каждому значению долю общего количества продуктов генерации. Кинетические спектры наглядно иллюстрируют особенности деструкции керогена разного генетического типа до компонентов нефти и газа [5, 13].

Расчет и построение кинетических спектров проводится на основе изучения образцов материнских пород методом пиролитической хроматографии [14-16], который позволяет разделить продукты пиролиза на группы УВ. В компьютерном моделировании процессов нефтегазообразования в пределах геологических бассейнов наиболее часто используются двух- (нефть и газ) и четырехкомпонентные (метан, газы C_2-C_5 , жидкие УВ C_6-C_{14} и тяжелые жидкие и твердые компоненты C_{15+}) кинетические схемы [17]. Часто за неимением данных кинетических построений на образцах собственных материнских толщ исследуемого бассейна при моделировании приходится сталкиваться с необходимостью использования кинетических спектров из других бассейнов (из геохимической библиотеки используемого программного пакета). Создание и пополнение базы данных собственных кинетических моделей по нефтегазоматеринским толщам приведет к повышению достоверности прогноза нефтегазоносности методом бассейнового моделирования [13].

Для проведения кинетических исследований необходимо руководствоваться рядом условий для выбора образцов: образец должен характеризовать среднее для нефтематеринской толщи содержание ОВ и его генерационный потенциал; степень зрелости ОВ должна соответствовать началу «нефтяного окна» (T_{max} пиролиза 420-435 °С, R_o – 0,5-0,7 %), т.е. до начала генерации основных объемов УВ [6, 18].

Приводятся результаты кинетических исследований двух высокообогащенных сапропелевым ОВ материнских толщ – доманиковых отложений на примере образцов керна из скважин Волго-Уральского и Тимано-Печорского нефтегазоносных бассейнов и баженовской свиты Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна.

Методы. Сущность метода пиролитической хроматографии заключается в нагревании навески образца породы в пиролитической ячейке с последующим хроматографическим разделением продуктов крекинга керогена на капиллярной колонке и регистрацией исследуемых компонентов с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД). В исследовании использовался комплекс приборов – пиролитическая ячейка Frontier Lab EGA/PY-3030D, газовый хроматограф Agilent 7890A и установка для улавливания продуктов пиролиза жидким азотом. Одним из главных элементов данной технологической схемы является пиролитическая ячейка PY-3030D. Это многофункциональный инструмент, позволяющий исследовать образцы в режиме как одноступенчатого, так и многоступенчатого пиролиза.

Для полного разделения газов и отделения их от жидких продуктов пиролиза в термостате газового хроматографа установлена криогенная ловушка, в которую помещается начальный участок капиллярной колонки. Процесс криогенного фокусирования продуктов пиролиза полностью автоматический и контролируется компьютерной программой управления пиролитической ячейкой. Продукты пиролиза, попадая в капиллярную колонку, концентрируются на ее начальном участке. Для разделения легких углеводородов C_1-C_5 используется система криоулавливания продуктов пиролиза жидким азотом в начальном участке колонки. Это позволяет добиться полного разделения C_1-C_5 между собой за счет старта температурной программы колонки с отрицательных температур. В анализе использовалась неполярная колонка PONA 50M \times 0,2 мм \times 0,5 мкм. Температура печи пиролиза 300-650 °С (с интервалом 25 °С); время нагрева на каждой ступени 5 мин; время улавливания продуктов пиролиза жидким азотом 5 мин; температура хладагента (жидкий азот) –180 °С.



Параллельно образцы пород исследовались на анализаторе Rock-Eval методом Optkin для определения частотного фактора Аррениуса, характерного для реакций конкретного керогена. Исследование одного образца включает в себя набор из шести анализов методом Bulk Rock с разными скоростями нагрева на стадии пиролиза – 1; 5; 10; 15; 20; 25 °С/мин. Обработка полученных кривых пиролиза, расчет кинетических характеристик и построение однокомпонентных гистограмм распределения энергий активации осуществляется в программе Optkin.

При решении уравнения Аррениуса для каждой ступени нагрева, программируемой при исследовании пиро-ГХ, получается набор энергий активации, описывающий реакции термической деструкции керогена изучаемых образцов пород. Поэтапно полученные количества генерированных газообразных и жидких УВ нормируются к общему выходу продуктов генерации при пиролизе конкретного образца (водородный индекс HI), таким образом получается соотношение УВ-компонентов, выделяемых при пиролизе.

Все образцы предварительно были проэкстрагированы хлороформом до полного прекращения свечения в УФ-свете растворителя в трубке аппарата Сокслета. Также в расчетах не учитывалась хроматограмма, полученная при нагреве 300 °С, во избежание включения содержащихся в породе сорбированных свободных УВ.

Обсуждение результатов. Сравнительное изучение процессов нефтегазообразования в разновозрастных материнских отложениях, содержащих близкое по типу ОВ, представляет научный интерес с точки зрения выявления генетических особенностей и количественной характеристики генерации и миграции УВ, что позволит делать более обоснованный прогноз нефтегазоносности и оценивать потенциальные ресурсы нефти и газа в перспективных районах. Рассматриваются результаты геохимических исследований ОВ отложений доманикового типа, к которым по обогащенности (более 0,5 % [19]) и сапропелевому типу ОВ относятся доманиковый (семилукский) горизонт и баженовская свита.

Доманиковые отложения Волго-Уральского и Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейнов развиты широкой полосой вдоль восточного края Восточно-Европейской платформы. В пределах Волго-Уральского бассейна высокообогащенные сапропелевым ОВ кремнисто-карбонатные отложения распространены на склонах Южно- и Северо-Татарского, Башкирского, Жигулевско-Пугачевского, Пермского и Оренбургского палеосводов и в пределах палеопрогибов Камско-Кинельской системы [20-22]. На площади Волго-Уральского бассейна наибольшее распространение отложения доманикового типа имеют в среднефранском доманиковом и верхнефранском речичком горизонтах франского яруса девона. В воронежском, евлановском и ливенском горизонтах верхнего франа область распространения отложений доманикового типа сужается. Они распространены в пределах осевых частей Камско-Кинельской системы палеопрогибов и внешних склонов палеосводов. В фаменском ярусе верхнего девона и турнейском ярусе нижнего карбона высокоуглеродистые карбонатно-кремнистые породы присутствуют лишь в виде небольших по мощности прослоев среди преимущественно карбонатных разрезов и концентрируются в осевых частях впадин Камско-Кинельской системы [23].

Стратиграфический диапазон развития доманиковых отложений в Тимано-Печорской НПП совпадает с диапазоном Волго-Уральского бассейна. Доманиковый горизонт среднего франа представляет собой наиболее обогащенную ОВ часть доманиковых отложений, которая имеет и наибольшее площадное распространение. Верхняя граница развития пород доманикового облика постепенно меняется в восточном направлении – от доманикового горизонта среднего франа на Южном Тимане до турнейского яруса нижнего карбона во впадинах Предуральского прогиба [24-26].

Рассматриваемая доманиковая толща весьма разнообразна по литологическому составу пород. В ее состав входят известняки, часто кремнистые, мергели кремнистые, аргиллиты кремнистые, силициты и горючие сланцы. В отложениях отмечается большое количество свободного кремнезема и невысокая глинистость [27].

Доманиковые отложения считаются классической нефтематеринской толщей с высоким содержанием сапропелевого ОВ, накапливавшейся в условиях длительного некомпенсированного прогибания крупных морских бассейнов. Мощность отложений доманикового типа невелика – от первых десятков до 100 м. Осредненные по мощности доманикового-фаменского комплекса концентрации органического углерода (ТОС) меняются от 0,8 % в зонах палеосводов, где породы



доманикового облика слагают только доманиковый и речицкий горизонты, до 5-6 % в зонах палеопрогибов, где диапазон развития обогащенных ОВ пород охватывает средне-верхнефранские и фаменские отложения.

По вещественно-петрографическому составу [28] исходным материалом ОВ доманиковых отложений наряду с простейшими планктонными водорослями был зоопланктон (тентакулиты). Зоопланктон обогащает ОВ гумоидными компонентами за счет продуктов преобразования хитина раковин. Специфика состава исходного материала ОВ доманиковой толщи отличает ее от других нефтематеринских отложений и снижает ее исходный углеводородно-генерационный потенциал.

На территории Волго-Уральского бассейна выбраны образцы семилукского (доманикового) и речицкого горизонтов из скв. Кутушская 264 западного склона Южно-Татарского свода. На территории Тимано-Печоры выбраны образцы доманикового горизонта из неглубокой скв. Коми 1 Южного Тимана.

В табл.1 приведены результаты анализа выбранных образцов пород методом Rock-Eval до и после экстракции, отражающие содержание и некоторые данные о составе ОВ в породах доманикового и речицкого горизонтов. Выбранные образцы представляют три различных литотипа изучаемых отложений: горючие сланцы с наибольшим содержанием ОВ, известняки кремнистые и силициты [21].

Таблица 1

Результаты исследования образцов методом Rock-Eval

Скважина	Свита	Глубина отбора, м	ХБ, %	Этап исследований	S ₁ , мг УВ/г породы	S ₂ , мг УВ/г породы	T _{max} , °C	ТОС, %	НИ, мг УВ/г ТОС	PI
Кутушская 264 (известняк кремнистый)	D ₃ f ₃ rc	1958,25	0,42	До экстракции	0,94	20,51	420	3,78	543	0,04
				После экстракции	0,20	19,54	420	3,67	532	
Кутушская 264 (горючий сланец)	D ₃ f ₃ rc	1959,05	2,37	До экстракции	11,24	209,92	406	35,02	599	0,05
				После экстракции	2,99	210,05	409	34,87	602	
Кутушская 264 (силицит)	D ₃ f ₂ sm	1972,00	0,23	До экстракции	0,85	15,86	419	2,93	541	0,05
				После экстракции	0,66	15,93	421	3,02	527	
Коми 1 (известняк кремнистый)	D ₃ f ₂ dm	74,05	0,24	До экстракции	0,47	8,93	415	1,67	536	0,05
				После экстракции	0,12	8,84	415	1,62	546	
Коми 1 (горючий сланец)	D ₃ f ₂ dm	112,85	5,45	До экстракции	24,15	260,65	415	42,09	619	0,08
				После экстракции	4,60	208,51	413	35,57	586	
Коми 1 (силицит)	D ₃ f ₂ dm	113,47	3,29	До экстракции	6,72	40,81	415	6,52	626	0,14
				После экстракции	0,29	21,63	416	4,11	526	
Верхнетюмская 34 (кремнисто-глинистая порода из верхней части свиты)	J ₃ -K ₁ bg	2550,58	1,88	До экстракции	7,22	102,25	425	16,29	628	0,07
				После экстракции	0,41	88,96	426	14,56	611	
Верхнетюмская 34 (кремнисто-глинистая порода из нижней части свиты)	J ₃ -K ₁ bg	2591,90	0,66	До экстракции	4,58	91,79	426	14,52	632	0,05
				После экстракции	0,44	68,86	424	13,73	502	

Примечания. ХБ – содержание хлороформенного битумоида в породе. Показатели Rock-Eval: S₁ – содержание термодесорбированных свободных УВ; S₂ – содержание УВ, выделившихся при пиролизе керогена и смолисто-асфальтеновых веществ; T_{max} – температура на максимуме пика S₂; ТОС – общее содержание органического углерода; НИ – водородный индекс керогена, НИ = S₂ · 100/ТОС; PI – индекс продуктивности, PI = S₁/(S₁ + S₂).

В соответствии с региональными стратиграфическими схемами мезозойских отложений Западной Сибири высокоуглеродистые отложения *баженовского горизонта* развиты в центральных районах (баженовская свита и нижнетутлеймская подсвита) и окружены ее менее обогащенными ОВ стратиграфическими аналогами [29]. Согласно схемам распределения ОВ в баженовской свите и ее фациальном аналоге – нижнетутлеймской подсвите, содержание ТОС на большей части территории развития высокоуглеродистых отложений превышает 5-7 % [30, 31]. При этом наиболее обогащенные ОВ прослой с содержанием ТОС выше 10-15 % приурочены главным образом к верхней части свиты, мощность которой составляет 30-50 % от общей. Нижняя часть баженовской свиты по сравнению с верхней менее обогащена ОВ.



С учетом неоднородности строения баженовской свиты образцы на кинетические исследования были выбраны из двух наиболее обогащенных ОВ литологических пачек из зоны протокатагенеза (скв. Верхнетюмская 34) (табл.1).

Сравнительный анализ результатов Rock-Eval большой коллекции образцов пород показал, что по исходным характеристикам ОВ доманика отличается от ОВ баженовской свиты. Преобладающим компонентом ОВ баженовской свиты является фитопланктон (перидиниевые, диатомовые водоросли, кокколитофориды и др.) [32] с повышенной долей липидов. До начала интенсивных процессов генерации УВ водородный индекс НИ керогена баженовской свиты составляет 700 мг УВ/г ТОС, а на долю участвующего в образовании УВ пиролизуемого углерода РС приходится 60 % в составе ТОС. Остальную долю ТОС представляет непиролизуемый РС, т.е. инертный, углерод. ОВ доманика характеризуется более низким начальным НИ – 600 мг УВ/г ТОС и, соответственно, меньшей долей РС – ~55 % (рис.1).

Зоопланктоногенное ОВ доманиковых отложений характеризуется повышенной исходной битуминозностью, что является одной из причин ранней миграции УВ и проявления главной фазы нефтегазообразования при более низких температурах по сравнению с баженовской свитой.

Скорость преобразования ОВ в УВ для доманиковой толщи меньше по сравнению с баженовскими отложениями. Например, к уровню зрелости МК₃-МК₄ ($T_{max} > 455$ °С) остаточный генерационный потенциал (НИ) ОВ доманика составляет 170 мг УВ/г ТОС, в то время как для ОВ баженовской свиты он не превышает 100 мг УВ/г ТОС, т.е. практически исчерпан. По оценкам Т.К.Баженовой, процесс генерации жидких УВ в сапропелитах доманиковых отложений с альгозоогенным ОВ растягивается на больший катагенетический диапазон по сравнению с альгогенным биоценоотическим типом ОВ [33]. Это связано со значительной долей смолисто-асфальтеновых веществ в продуктах, генерированных альгозоогенным ОВ, которые, подвергаясь вторичному крекингу, могут деструктурировать с выходом легких жидких УВ вплоть до конца апокатагенеза.

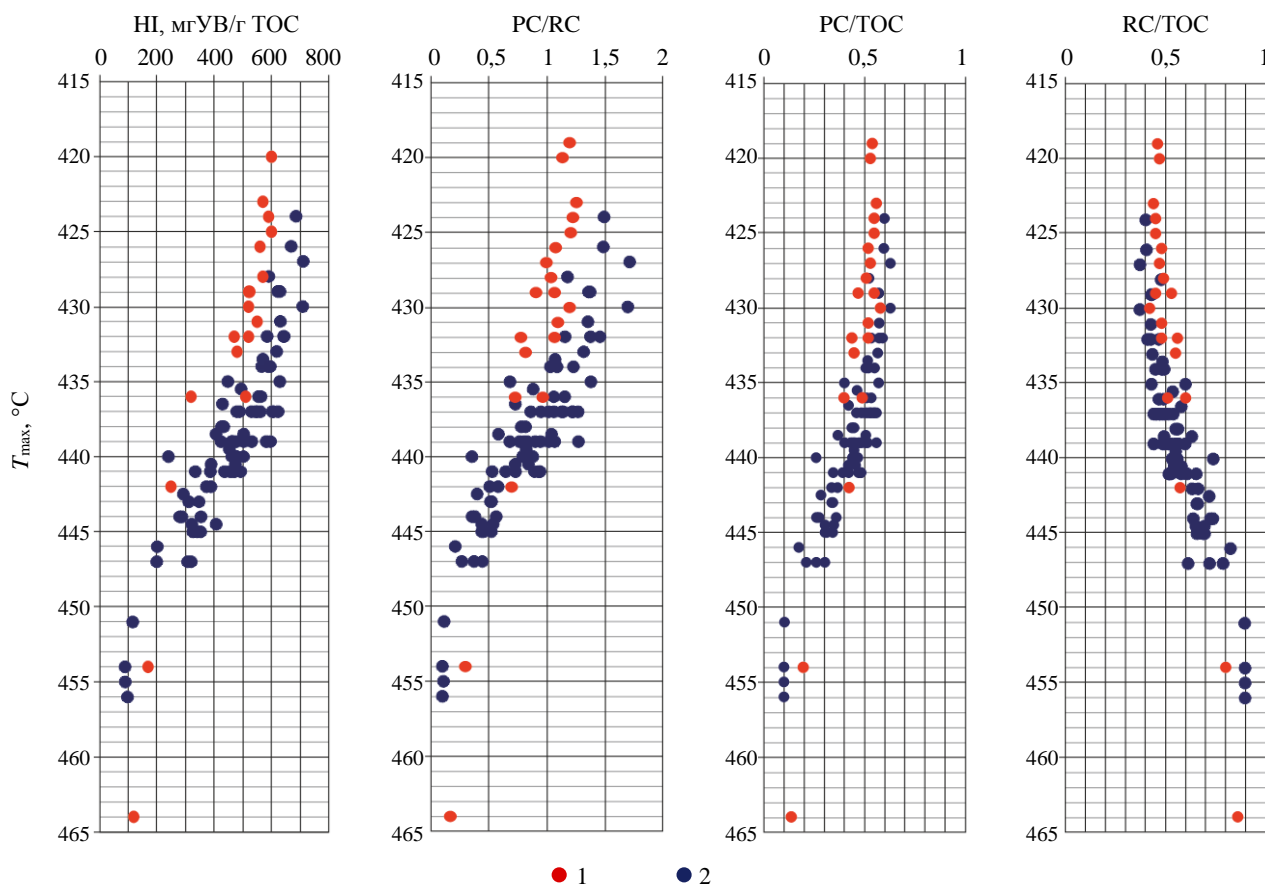


Рис.1. Параметры Rock-Eval и их отношения с ростом катагенеза ОВ (T_{max}) в отложениях доманикового типа
1 – отложения доманикового (семилукского) и речичского горизонтов; 2 – отложения баженовской и нижнетуглеймской свит
РС – пиролизуемый органический углерод в породе, %; RC – непиролизуемый органический углерод в породе, %.
Значения параметров и отношений взяты как средние по разрезу скважины



Моделирование кинетических спектров для образцов *доманиковых отложений* показало сходный характер динамики генерации УВ (рис.2). Получено характерное для сапропелевого ОВ широкое распределение энергий активации E_a в диапазоне 43-69 ккал/моль. Более 80 % объема генерированных УВ распределены в узком интервале энергии активации – всего 4-6 ккал/моль. Ярко выраженный максимум генерации УВ фиксируется в пределах 52-56 ккал/моль.

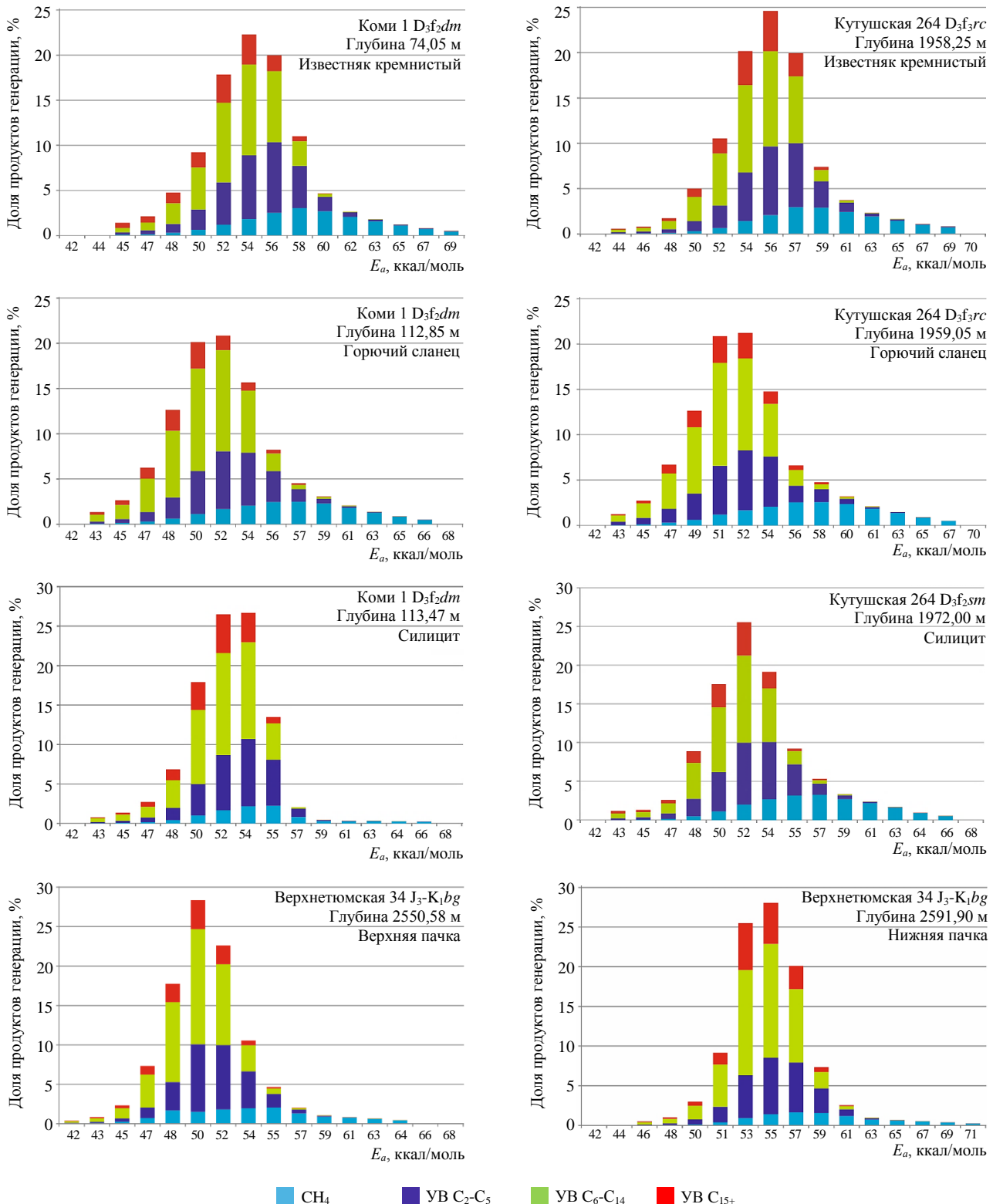


Рис. 2. Четырехкомпонентные кинетические спектры распределения генерационного потенциала керогена в зависимости от энергии активации



Вместе с тем выявились существенные различия в интенсивности генерации УВ в образцах разных литотипов. Для высокообогащенных ОБ горючих сланцев характерно более симметричное относительно максимума распределение – 20-25 % УВ продуктов генерируется до максимума и 30-40 % после максимума (табл.2). В остальных образцах (более карбонатных разностях и силицитах) до максимума генерации приходится всего 11-15 % от общей массы УВ продуктов пиролиза и 37-40 % после максимума.

Таблица 2

**Результаты расчета четырехкомпонентных кинетических спектров
реакций преобразования органического вещества**

Температура пиролиза, °С	Энергия активации, ккал/моль	Коэффициент трансформации TR, %	Доля в общем объеме генерированных продуктов, %	Содержание УВ, отн. %			
				СН ₄	С ₂ -С ₅	С ₆ -С ₁₄	С ₁₅₊
Скв. Кутушская, 264, известняк кремнистый, 1958,25 м, D _{3f3rc} A 58,71E+12 с ⁻¹							
325	44	1,0	0,55	0,12	0,41	0,77	0,74
350	46	2,3	0,75	0,23	0,65	1,02	0,85
375	48	5,3	1,69	0,53	1,35	2,33	2,03
400	50	13,6	4,98	1,61	3,76	6,82	6,53
425	52	29,3	10,51	3,47	8,60	14,68	11,56
450	54	53,5	20,15	7,90	18,60	24,59	26,22
475	56	75,8	24,60	11,60	26,29	26,77	31,32
500	57	90,0	19,93	16,52	24,52	18,78	18,06
525	59	94,6	7,37	16,25	10,06	3,22	2,35
550	61	96,7	3,70	13,59	3,49	0,66	0,28
575	63	98,1	2,30	10,75	1,15	0,16	0,04
600	65	99,0	1,62	8,08	0,51	0,11	0,00
625	67	99,6	1,06	5,46	0,27	0,05	0,00
650	69	100,0	0,80	3,89	0,33	0,05	0,01
Доля в общем выходе УВ				17,67	28,81	39,30	14,22
Скв. Кутушская, 264, горючий сланец, 1959,05 м, D _{3f3rc} A 22,02E+12 с ⁻¹							
325	43	2,5	1,26	0,25	1,37	1,61	1,31
350	45	7,7	2,74	0,67	2,63	3,72	2,58
375	47	19,3	6,71	1,73	5,58	9,00	8,67
400	49	37,9	12,67	3,41	10,69	16,80	16,47
425	51	61,3	20,89	6,63	19,83	26,11	26,30
450	52	79,2	21,25	9,24	24,28	23,37	25,10
475	54	89,1	14,78	11,41	20,36	13,37	12,21
500	56	93,0	6,62	14,10	6,73	4,00	4,40
525	58	95,7	4,78	14,21	5,25	1,25	2,10
550	60	97,4	3,23	13,08	2,10	0,47	0,69
575	61	98,5	2,13	10,19	0,71	0,16	0,13
600	63	99,3	1,49	7,63	0,27	0,06	0,03
625	65	99,7	0,92	4,76	0,13	0,04	0,01
650	67	100,0	0,52	2,69	0,08	0,02	0,00
Доля в общем выходе УВ				18,14	27,20	43,48	11,19
Скв. Кутушская 264, силицит, 1972,00 м D _{3f2sm} A 16,06E+12 с ⁻¹							
325	43	2,1	1,19	0,11	0,68	1,78	2,50
350	45	4,5	1,34	0,29	1,06	1,88	2,21
375	47	9,0	2,62	0,70	2,44	3,54	3,61
400	48	22,9	8,91	2,40	7,47	12,84	11,97
425	50	45,7	17,56	5,39	16,75	23,13	23,83
450	52	70,9	25,57	9,60	26,44	31,09	34,30
475	54	85,5	19,17	12,87	24,46	19,08	17,25
500	55	91,5	9,25	15,15	13,34	4,70	2,63
525	57	94,8	5,36	15,57	4,75	1,27	1,50
550	59	96,8	3,37	12,97	1,58	0,42	0,08
575	61	98,2	2,41	10,55	0,52	0,08	0,04
600	63	99,1	1,72	7,64	0,27	0,08	0,03
625	64	99,7	0,98	4,34	0,14	0,06	0,04
650	66	100,0	0,56	2,43	0,11	0,05	0,02
Доля в общем выходе УВ				21,04	30,19	36,27	12,50



Продолжение табл.2

Температура пиролиза, °С	Энергия активации, ккал/моль	Коэффициент трансформации TR, %	Доля в общем объеме генерированных продуктов, %	Содержание УВ, отн. %			
				СН ₄	С ₂ -С ₅	С ₆ -С ₁₄	С ₁₅₊
Скв. Коми 1, известняк кремнистый, 74,05 м, D ₃ f ₂ dm А 74,14E+12 с ⁻¹							
325	45	2,5	1,37	0,33	0,83	1,29	4,34
350	47	6,1	2,10	0,65	1,36	2,27	5,36
375	48	13,9	4,74	1,48	3,19	6,01	9,16
400	50	27,6	9,20	3,40	7,26	12,22	12,89
425	52	49,6	17,84	6,46	15,34	23,01	24,17
450	54	71,0	22,28	10,03	23,07	26,21	25,79
475	56	86,2	19,96	13,86	25,54	20,54	13,52
500	58	93,3	10,98	16,76	15,26	7,17	4,15
525	60	96,1	4,64	14,91	5,14	0,87	0,36
550	62	97,6	2,61	11,36	1,68	0,13	0,02
575	63	98,6	1,80	8,64	0,63	0,13	0,08
600	65	99,3	1,21	6,05	0,30	0,07	0,06
625	67	99,7	0,78	3,82	0,22	0,05	0,06
650	69	100,0	0,48	2,25	0,19	0,03	0,06
Доля в общем выходе УВ				17,98	30,65	38,42	12,95
Скв. Коми 1, горючий сланец, 112,85 м, D ₃ f ₂ dm А 22,02E+12 с ⁻¹							
325	43	2,7	1,32	0,29	0,81	1,72	2,58
350	45	7,8	2,63	0,71	1,64	3,44	4,86
375	47	19,0	6,24	1,73	3,85	8,11	11,69
400	48	37,9	12,63	3,51	8,80	16,19	22,23
425	50	60,9	20,12	6,41	17,85	24,89	28,10
450	52	78,4	20,83	9,50	24,03	24,55	15,39
475	54	88,9	15,67	11,70	21,99	15,04	8,88
500	56	93,6	8,21	14,03	12,76	4,34	3,79
525	57	96,0	4,51	14,18	5,20	1,04	1,71
550	59	97,6	3,05	13,00	1,98	0,41	0,60
575	61	98,7	2,06	10,29	0,69	0,15	0,11
600	63	99,3	1,36	7,24	0,22	0,07	0,02
625	65	99,8	0,87	4,71	0,10	0,03	0,01
650	66	100,0	0,50	2,71	0,06	0,02	0,00
Доля в общем выходе УВ				17,49	26,57	45,55	10,39
Скв. Коми 1, силицит, 113,47 м, D ₃ f ₂ dm А 16,24E+12 с ⁻¹							
325	43	1,6	0,79	0,27	0,51	1,10	0,72
350	45	4,3	1,33	0,67	0,90	1,75	1,34
375	47	9,6	2,72	1,61	1,97	3,00	4,01
400	48	21,7	6,85	4,23	5,30	7,73	8,89
425	50	46,8	17,92	10,27	13,61	20,61	23,05
450	52	72,8	26,50	16,85	23,92	28,37	32,09
475	54	91,0	26,71	22,09	29,20	26,85	24,52
500	55	98,2	13,50	22,73	19,97	10,08	5,33
525	57	99,2	2,05	8,26	3,62	0,37	0,03
550	59	99,4	0,45	3,03	0,45	0,04	0,01
575	61	99,6	0,32	2,56	0,20	0,03	0,01
600	63	99,7	0,34	2,82	0,13	0,05	0,00
625	64	99,9	0,28	2,46	0,11	0,01	0,00
650	66	100,0	0,25	2,15	0,12	0,02	0,00
Доля в общем выходе УВ				9,86	29,26	45,61	15,27
Скв. Верхнетюмская 34, кремнисто-глинистая порода верхней части свиты, 2550,58 м, J ₃ -K ₁ bg А 9,59E+12 с ⁻¹							
325	42	0,81	0,40	0,40	0,25	0,41	0,78
350	44	2,50	0,84	0,73	0,49	0,95	1,46
375	46	7,00	2,33	1,94	1,37	2,84	3,26
400	48	19,92	7,33	5,11	4,53	9,18	10,06
425	49	44,96	17,75	11,87	12,27	22,36	21,00
450	51	72,96	28,37	10,68	29,11	32,15	33,58
475	53	88,84	22,62	12,80	27,72	22,61	21,70
500	55	94,93	10,56	13,70	15,98	7,30	5,47
525	56	97,42	4,67	14,50	5,90	1,49	1,87
550	58	98,46	2,04	9,31	1,66	0,38	0,54



Окончание табл.2

Температура пиролиза, °С	Энергия активации, ккал/моль	Коэффициент трансформации TR, %	Доля в общем объеме генерированных продуктов, %	Содержание УВ, отн. %			
				СН ₄	С ₂ -С ₅	С ₆ -С ₁₄	С ₁₅₊
575	60	99,01	1,08	6,31	0,40	0,13	0,08
600	62	99,43	0,85	5,41	0,15	0,07	0,03
625	64	99,77	0,68	4,30	0,10	0,07	0,12
650	65	100,00	0,47	2,95	0,06	0,05	0,05
Доля в общем выходе УВ				14,18	29,45	45,38	11,00
Скв. Верхнетюмская 34, кремнисто-глинистая порода нижней части свиты, 2591,90 м, J ₃ -K _{1bg} A 1,69E+14 с ⁻¹							
325	46	1,0	0,51	0,16	0,37	0,63	0,57
350	48	2,9	1,00	0,42	0,83	1,20	1,06
375	50	8,5	3,00	1,31	2,39	3,65	3,06
400	51	23,8	9,15	4,02	7,58	11,22	8,68
425	53	56,0	25,49	9,53	20,74	28,06	34,63
450	55	80,2	28,06	14,48	27,46	30,29	30,48
475	57	93,2	20,11	16,81	24,34	19,50	17,24
500	59	97,2	7,32	16,28	11,90	4,37	3,49
525	61	98,6	2,54	12,24	3,25	0,83	0,72
550	63	99,1	0,96	7,53	0,67	0,12	0,04
575	65	99,4	0,68	6,13	0,23	0,05	0,02
600	67	99,7	0,54	5,07	0,12	0,03	0,01
625	69	99,9	0,39	3,71	0,06	0,03	0,00
650	71	100,0	0,25	2,33	0,06	0,03	0,01
Доля в общем выходе УВ				9,65	25,94	47,40	17,01

Повышенный объем УВ, для генерации которых требуется невысокая энергия протекания реакций, связан с высокой исходной битуминозностью доманиковых отложений. Карбонатно-кремнистые породы доманиковых отложений обладают высокой сорбционной емкостью как за счет относительно высокого содержания кремнезема [34], так и за счет значительной концентрации ОВ – до 30-35 % ТОС. Несмотря на длительную экстракцию хлороформом в породах частично остался паравтохтонный битумоид. По результатам Rock-Eval содержание свободных УВ (S₁) в этих образцах после экстракции определено на уровне 2-3 мг УВ/г породы, что составляет около 25 % от величины S₁ до экстракции. И хотя в расчетах кинетических моделей пик S₁ не учитывается, пиролизное разложение смолисто-асфальтеновых компонентов могло привести небольшой вклад в пик S₂ именно в области невысоких температур. Количественно оценить такой вклад в объем генерированных продуктов очень затруднительно.

Наибольшие различия зафиксированы между сланцами и карбонатными породами. В высокообогащенных ОВ сланцах резкий скачок генерации наблюдается при температуре пиролиза 400 °С, что соответствует энергии активации 49-50 ккал/моль. До этого скачка в продуктах генерации преобладают УВ С₆₊, после скачка – УВ групп С₂-С₅, С₆-С₁₄ и С₁₅₊ генерируются примерно в равных объемах. Начиная с температуры 500 °С (E_a = 56-58 ккал/моль) масштабы генерации сокращаются и одновременно с этим значительно возрастает доля метана, которая при температурах более 550 °С достигает 90-95 % в составе генерированных продуктов.

В известняках и силицитах нарастание объема генерированных УВ отмечается до более высокой по сравнению со сланцами температуры 425-475 °С (E_a = 50-54 ккал/моль), снижение генерации начинается с 525 °С (E_a = 59 ккал/моль). Закономерности изменения соотношений разных групп УВ в продуктах генерации остаются теми же, что наблюдаются в сланцах: до максимума генерации преобладают УВ С₆₊, после – увеличивается генерация метана. Таким образом, при одной и той же температуре разница между объемами генерированных УВ в породах указанных литотипов достигает 20-30 %. Особенно это заметно при генерации групп газообразных УВ С₂-С₅ и жидких УВ С₆-С₁₄ и С₁₅₊. Генерация значительных объемов метана начинается при более высоких температурах по сравнению с жидкими УВ, и к этому этапу различия в интенсивности его образования между литотипами становятся менее заметными. При прочих равных условиях в разных литотипах пород масштабы генерации УВ могут отличаться в 3-5 раз. При наличии в материнской толще разнообразных по литологическому составу прослоев, что особенно характерно для доманиковых



отложений, необходимо рассчитывать средневзвешенные кинетические модели в зависимости от соотношений разных литотипов в составе толщ.

Во всех исследованных образцах доманиковых отложений в общем объеме генерированных продуктов на долю жидких УВ C_{6+} приходится 50-55 %, на долю газообразных УВ C_1-C_5 – 45-50 %.

Термическое преобразование керогена баженовской свиты также подразделяется на несколько этапов, для каждого из которых отмечаются определенные закономерности.

Первый этап характеризуется значительным превалированием жидких УВ (C_6-C_{14} и C_{15+}) в составе продуктов генерации. Так, во всех проанализированных образцах баженовской свиты преобладание жидких УВ (60-70 %) наблюдается до температуры 475 °С. Значение E_a , соответствующее этой температуре, несколько выше по сравнению с образцами доманика – 53-55 ккал/моль (рис.2).

На втором этапе (500-550 °С, $E_a = 53-58$ ккал/моль) фиксируется постепенное уменьшение доли жидких УВ и возрастание газообразных в составе продуктов пиролиза керогена. При этом в составе жидких УВ отмечается значительное сокращение содержания относительно тяжелых углеводородных компонентов (C_{15+}), а в составе газов – постепенное увеличение доли метана.

Третий этап преобразования ОВ баженовской свиты выделяется по значительным увеличениям доли метана (более 80 %) в составе продуктов генерации, которое отмечается при нагреве выше 575 °С, что соответствует $E_a = 60-65$ ккал/моль. На этом этапе наблюдается практически полное прекращение генерации жидких УВ, особенно тяжелых C_{15+} , что свидетельствует о проявлении процессов, свойственных главной зоне газообразования.

На основе полученных в лабораторных экспериментах результатов термического преобразования керогена разных нефтегазоматеринских пород проведено моделирование генерации УВ, которое учитывает как разнородное химическое строение (тип ОВ), так и изменение геологических условий (геотермический градиент и скорость погружения). Для корректного сравнения расчет кинетических моделей проводился для одинаковых усредненных геологических условий погружения отложений: скорость погружения 50 м/млн лет с постоянным геотермическим градиентом 25 °С/км.

ОВ доманиковых отложений начинает генерировать УВ при более низких температурах по сравнению с ОВ баженовской свиты (табл.2). Раннюю генерацию УВ доманиковыми отложениями отмечали многие ученые [28, 35]. По полученным результатам генерация УВ к началу главной фазы нефтеобразования (отражательная способность витринита $R_o = 0,5$ %) в доманике достигает 15-20 % от исходного генерационного потенциала, а в баженовской свите – менее 5 % (рис.3). Вероятной причиной ранней генерации УВ в доманике является повышенная битуминозность исходного ОВ [28]. Специфика термического преобразования ОВ доманика наряду с более напряженным геотермическим режимом в прошлом, характерным именно для палеозойских бассейнов, способствует уменьшению глубин проявления фаз нефтегазообразования. Тимано-Печорский и Волго-Уральский бассейны характеризуются сокращенной глубинной зональностью катагенеза ОВ [24].

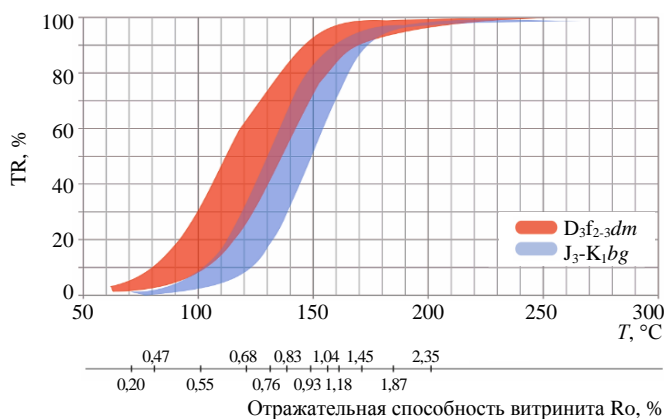


Рис.3. Сравнение результатов кинетического моделирования генерации УВ разными материнскими толщами.

Моделирование генерации УВ проведено для усредненных значений скорости погружения 50 м/млн лет, геотермического градиента 25 °С/км

Количественная оценка реализации нефтегазоматеринского потенциала доманика и баженовской свиты показала, что различия в соотношении разных групп УВ (CH_4 , C_2-C_5 , C_6-C_{14} и C_{15+}) в суммарной генерации незначительны (рис.4). Преобладание «легкой» нефти (УВ C_6-C_{14}) в продуктах генерации характерно для всех изученных нефтематеринских толщ. Несколько большей долей метана в составе генерированных УВ отличается ОВ доманиковой свиты. Это связано с существенным вкладом продуктов преобразования хитиновых частей зоопланктона, которые относятся к гумоидным компонентам и обогащают ОВ циклическими структурами [28], что отличает его от ОВ мезозойских толщ.



Проведенные кинетические исследования двух высокообогащенных ОВ нефтематеринских толщ осадочных бассейнов на территории РФ (баженовской свиты и доманиковых отложений) показали специфические особенности катагенетического преобразования ОВ каждой. Рассчитанные для нефтематеринских толщ многокомпонентные кинетические модели генерации УВ повышают достоверность результатов бассейнового моделирования.

Заключение. Одна из главных задач моделирования нефтегазовых генерационно-аккумуляционных систем осадочных бассейнов заключается в идентификации нефтематеринских отложений и их генерационных характеристик, в которые наряду с обогащенностью пород ОВ входит кинетика его термического преобразования. Поэтому создание и пополнение библиотек (банка данных) кинетических спектров нефтегазоматеринских толщ осадочных бассейнов новыми многокомпонентными моделями является актуальной задачей. В статье приведены результаты определения кинетических параметров материнских свит трех основных нефтегазоносных бассейнов, распространенных на территории РФ.

Сравнительный анализ результатов кинетических исследований высокоуглеродистых материнских отложений доманикового и баженовского горизонтов, содержащих близкое по типу ОВ, показал существенные различия во временно-температурной динамике генерации УВ. ОВ доманиковых отложений начинает генерировать УВ при более низких температурах по сравнению с ОВ баженовской свиты. В продуктах генерации обеих материнских толщ отмечается преобладание «легкой» нефти (УВ C_6-C_{14} – 40-45 %). Несколько большей долей метана в составе генерированных УВ отличается ОВ доманиковой свиты.

Применение экспериментально полученных кинетических спектров дает возможность геологам делать более надежные прогнозы времени генерации и относительного количества нефти и газа при компьютерном моделировании процесса образования УВ в истории геологического развития бассейна.

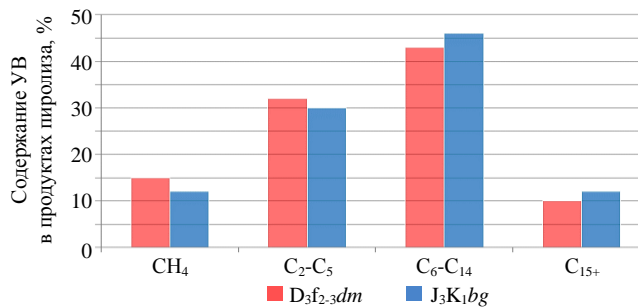


Рис.4. Соотношение разных групп УВ в суммарном объеме продуктов генерации разновозрастных нефтегазоматеринских толщ

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вассоевич Н.Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) / Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986. С. 149-174.
2. *Killops S.D., Killops V.J.* Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing, 2005. 405 p.
3. *Vandenbroucke M., Largeau C.* Kerogen origin, evolution and structure // Organic Geochemistry. 2007. Vol. 38. Iss. 5. P. 719-833. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.01.001
4. *Peters K.E., Moldovan J.M.* The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey: Prentice-Hall, 1993. 363 p.
5. *Туссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
6. *Эспиталье Дж., Дроует С., Маркуис Ф.* Оценка нефтеносности с помощью прибора Rock-Eval с компьютером // Геология нефти и газа. 1994. № 1.
7. *Peters K.E.* Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis // The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1986. Vol. 70. № 3. P. 318-329. DOI: 10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D
8. *Lafargue E., Marquis F., Pillot D.* Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies // Revue de l'Institut Français du Pétrole. 1998. Vol. 53. № 4. P. 421-437. DOI: 10.2516/ogst:1998036
9. *Ungerer P., Pelet R.* Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins // Nature. 1987. Vol. 327. № 7. P. 52-54. DOI: 10.1038/327052a0
10. *Ungerer P.* State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion // Organic Geochemistry. 1990. Vol. 16. Iss. 1-3. P. 1-25. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90022-R
11. *Астахов С.М.* Геореактор. Алгоритмы нефтегазообразования. Ростов-на-Дону: Конттики, 2015. 256 с.
12. *Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C., Schenk O.* Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-system pyrolysis // Marine and Petroleum Geology. 2018. Vol. 92. P. 979-986. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2017.11.024
13. *Астахов С.М.* Кинетические спектры реакций преобразования органического вещества нефтегазоматеринских отложений // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 1. 28 с. DOI: 10.17353/2070-5379/5_2016
14. *Burnham A.K.* Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. How to Model Maturation and Pyrolysis. Cham: Springer, 2017. 315 p. DOI: 10.1007/978-3-319-49634-4



15. Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y. *et al.* Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation // *Organic Geochemistry*. 1997. Vol. 26. Iss. 5-6. P. 321-339. DOI: [10.1016/S0146-6380\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4)
16. Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E. *et al.* The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. Vol. 204. № 108751. DOI: [10.1016/j.petrol.2021.108751](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108751)
17. Hantschel T., Kauerauf A.I. *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. Berlin: Springer, 2009. 476 p. DOI: [10.1007/978-3-540-72318-9](https://doi.org/10.1007/978-3-540-72318-9)
18. Кашанов Р.С., Обласов Н.В., Гончаров И.В. *и др.* Определение кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества нефтегазоматеринских пород // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2019. Т. 14. № 1. 20 с. DOI: [10.17353/2070-5379/6_2019](https://doi.org/10.17353/2070-5379/6_2019)
19. Варламов А.И., Петерсилье В.И., Пороскун В.И. *и др.* Временные методические рекомендации по подсчету запасов нефти в доманиковых продуктивных отложениях // *Недропользование XXI век*. 2017. № 4 (67). С. 102-115.
20. Варламов А.И., Мельников П.Н., Пороскун В.И. *и др.* Результаты изучения и перспективы освоения нетрадиционных залежей нефти в высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых отложениях доманиковой формации Волго-Уральской провинции // *Геология нефти и газа*. 2020. № 6. С. 33-52. DOI: [10.31087/0016-7894-2020-6-33-52](https://doi.org/10.31087/0016-7894-2020-6-33-52)
21. Афлятунов Р.Р., Бачков А.П., Веденина Н.Г. *и др.* Высокоуглеродистые карбонатно-кремнистые отложения доманикового типа как объект наращивания ресурсной базы углеводородов в центральной части Южно-Татарского свода // *Геология нефти и газа*. 2022. № 6. С. 67-83. DOI: [10.31087/0016-7894-2022-6-67-83](https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-6-67-83)
22. Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Коробова Н.И. *и др.* Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна – типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // *Георесурсы*. 2017. Спец. вып. Ч. 1. С. 112-124. DOI: [10.18599/grs.19.12](https://doi.org/10.18599/grs.19.12)
23. Фортунатова Н.К., Зайцева Е.Л., Бушуева М.А. *и др.* Унифицированная субрегиональная стратиграфическая схема верхнедевонских отложений Волго-Уральского субрегиона. Объяснительная записка. М.: Всероссийский научно-исследовательский геологический нефтяной институт, 2018. 64 с.
24. Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф. *и др.* Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб: Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт, 2008. 164 с.
25. Кирюхина Т.А., Большакова М.А., Ступакова А.В. *и др.* Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна // *Георесурсы*. 2015. № 2 (61). С. 87-100.
26. Прищепина О.М., Синица Н.В., Ибатуллин А.Х. Оценка влияния литолого-фациальных условий на распределение органического углерода в «доманиковых» верхнедевонских отложениях Тимано-Печорской провинции // *Записки Горного института*. 2024. Т. 268. С. 535-551.
27. Завьялова А.П., Чупахина В.В., Ступакова А.В. *и др.* Сравнение разрезов доманиковых отложений Волго-Уральского и Тимано-Печорского бассейнов в местах естественного выхода на дневную поверхность // *Вестник Московского университета*. Серия 4. Геология. 2018. № 6. С. 57-73.
28. Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Зелichenko И.А. *и др.* Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. Л.: Недра, 1986. 247 с.
29. Брадучан Ю.В., Гурари Ф.Г., Захаров В.А. *и др.* Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефтеносность). Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
30. Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. *и др.* Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 680 с.
31. Скворцов М.Б., Дахнова М.В., Можегова С.В. *и др.* Роль геохимических методов в прогнозе нефтеносности и оценке ресурсного потенциала черносланцевых толщ (на примере баженовской свиты) // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58. № 3-4. С. 495-503. DOI: [10.15372/GiG20170312](https://doi.org/10.15372/GiG20170312)
32. Ровнина Л.В., Коньшева Р.А., Садовникова Т.К. К вопросу о вещественном составе баженовской свиты Западной Сибири // *Нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири*. М.: Институт геологии и разработки горючих ископаемых, 1980. С. 148-175.
33. Неручев С.Г., Баженова Т.К., Смирнов С.В. *и др.* Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования процессов их генерации, миграции и аккумуляции. СПб: Недра, 2006. 364 с.
34. Бурлин Ю.К., Плюснина И.И. Фазовые переходы кремнезема в нефтеносных толщах // *Вестник Московского университета*. Серия 4. Геология. 2008. № 3. С. 24-31.
35. Ларская Е.С. Диагностика и методы изучения нефтегазоматеринских толщ. М.: Недра, 1983. 196 с.

Авторы: С.В.Можегова, старший научный сотрудник, mozhegova@vniigni.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2235-2752> (Научно-аналитический центр Апрелевского отделения Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института, Апрелевка, Россия), Р.С.Герасимов, научный сотрудник, <https://orcid.org/0009-0008-5887-978X> (Научно-аналитический центр Апрелевского отделения Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института, Апрелевка, Россия), И.Л.Пайзанская, канд. хим. наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0009-0005-1393-3795> (Научно-аналитический центр Апрелевского отделения Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института, Апрелевка, Россия), А.А.Алферова, инженер 1 категории, <https://orcid.org/0009-0003-9873-794X> (Научно-аналитический центр Апрелевского отделения Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института, Апрелевка, Россия), Е.М.Кравченко, инженер 1 категории, <https://orcid.org/0009-0007-2714-6607> (Научно-аналитический центр Апрелевского отделения Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института, Апрелевка, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.