

УДК 553.98

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРОГЕНОВ КУОНАМСКОГО КОМПЛЕКСА НИЖНЕГО И СРЕДНЕГО КЕМБРИЯ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**Л.М. Бурштейн¹, А.А. Дешин^{1,2}, Т.М. Парфенова^{1,2}, Е.С. Ярославцева¹,
А.Н. Козырев¹, П.И. Сафронов^{1,2}**¹*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия*

Кинетические характеристики керогена (распределение начального генерационного потенциала по энергиям активации и соответствующие им частотные факторы) определяют динамику генерации нафтидов при катагенезе. В известных публикациях, посвященных количественному моделированию процессов нафтидогенеза в куонамской нефтегазопроизводящей толще, кинетические характеристики принимались по аналогии с известными керогенами других комплексов и провинций. Представляется актуальным определение эффективных кинетических характеристик керогена куонамской нефтегазопроизводящей толщи по экспериментальным данным. Для оценки кинетических параметров выполнены специализированные многоскоростные пиролизные исследования. Отмечены вариации результатов пиролиза, предположительно связанные с условиями формирования керогенов и вмещающих пород на этапах накопления органического вещества и диагенеза. Фиксируется влияние карбонатности и содержания органического углерода на значение температуры второго пиролизического максимума. Для реконструкции средних (эффективных) кинетических характеристик керогенов куонамской нефтегазопроизводящей толщи использовались данные по керогенам из скважин Серкинского участка — Серкинская-5, Серкинская-10 и Тит-Эбя-6, которые менее преобразованы, чем керогены из скв. Усть-Майская-366, и, вероятно, находятся на начальных этапах мезокатагенеза. Дана оценка средних эффективных кинетических характеристик керогена на текущий момент и с поправкой на возможную частичную преобразованность эталонных образцов. Выполнено сравнение полученных эффективных кинетических моделей керогена с моделями керогенов различного генезиса, известными из литературы. Сделан вывод, что при выполнении регионального историко-генетического («бассейнового») моделирования генерации нафтидов в куонамской нефтегазопроизводящей толще в первом приближении можно использовать полученные эффективные кинетические характеристики или близкие к ним характеристики керогенов Менил-1 и тип В.

*Кероген, кинетические характеристики керогена, куонамская свита, иниканская свита, кембрий***KINETIC CHARACTERISTICS OF KEROGENS IN THE KUONAMKA COMPLEX, LOWER AND MIDDLE CAMBRIAN OF THE SIBERIAN PLATFORM****L.M. Burshtein, A.A. Deshin, T.M. Parfenova, E.S. Yaroslavtseva, A.N. Kozyrev, P.I. Safronov**

The kinetic characteristics of kerogen (activation energy and frequency factor distributions of the initial generative potential) determine the dynamics of naphthide generation during catagenesis. In the previous studies on quantitative modeling of naphthidogenesis in the Kuonamka source rocks, the kinetic characteristics were taken by analogy with the known kerogens from other complexes and provinces. It seems relevant to determine the effective kinetic characteristics of the kerogen from the Kuonamka source rocks from experimental data. To estimate the kinetic parameters, specialized multi-rate pyrolysis studies were performed. The variations in pyrolysis data was reported to be presumably associated with the conditions of kerogen and source rock formation during accumulation and diagenesis of organic matter. The effect of carbonate and organic carbon contents on the temperature range of the second pyrolysis peak is recorded. Reconstruction of the average (effective) kinetic characteristics of kerogens from the Kuonamka source rock, was conducted using data on kerogens from Serkinsky-5 and 10 and Tit-Ebya-6 wells, which are less degraded than kerogens from Ust'-Maiskaya-366 well and probably attained the early mesocatagenesis grades. The current average effective kinetic characteristics of kerogen were estimated and corrected for the possible partial degradation of reference samples. The obtained effective kinetic models of kerogen are compared with models of kerogens of various genetic types known from the literature. The estimated effective kinetic characteristics of kerogens or Menil-1 and Type B kerogens with similar characteristics are to be taken, as a first approximation, in regional historical-genetic (basin) modeling of naphthide generation in the Kuonamka source rock.

Kerogen, kinetic characteristics of kerogen, Kuonamka Formation, Inikan Formation, Cambrian

ВВЕДЕНИЕ

В условиях смены парадигмы развития нефтегазового комплекса России фокус региональных и поисковых работ смещается в восточные и северные районы страны и на прилегающие акватории [Конторович и др., 2019]. К наиболее перспективным объектам, несомненно, относятся территории Сибирской платформы (Лено-Тунгусская и Лено-Вилуйская нефтегазоносные провинции). Нижнесреднекембрийский куонамский комплекс, представленный куонамской свитой и ее аналогами (шумнинской, синской, иниканской и др.), по современным представлениям, является одной из основных нефтегазопроизводящих толщ (НГПТ) Сибирской платформы [Савицкий и др., 1972; Геология..., 1981; Бахтуров и др., 1988; Каширцев, 2003; Баженова, 2014; Баженова, Маргулис, 2015; Губин и др., 2018; Каширцев и др., 2019; Соболев, 2020; Парфенова и др., 2022; и др.]. Эти толщи представляют первоочередной интерес и с точки зрения формирования нетрадиционных скоплений нефти и газа [Конторович и др., 2019].

Историко-геологические реконструкции нафтидогенеза, в том числе процессов генерации в НГПТ соединений, входящих в состав нефти и газа, играют ключевую роль при решении теоретических и прикладных задач нефтегазовой геологии, оценке перспектив нефтегазоносности. Достоверность таких реконструкций в решающей степени зависит от геохимических параметров керогенов основных НГПТ. К числу важнейших свойств керогена, определяющих масштабы и динамику генерации, относятся текущий и начальный генерационный¹ потенциал, как правило, отождествляемый с водородным индексом, и кинетические характеристики, набор которых зависит от принятой химико-кинетической модели преобразования керогена в катагенезе [Burnham, 2017]. В простейших и наиболее часто применяемых моделях используется схема одностадийных параллельных реакций первого порядка [Tissot, Welte, 1984; Burnham, 2017]. В этом случае кинетические параметры представляют собой набор частотных факторов, входящих в константы скорости (Аррениуса), и дискретных или непрерывных (модель Бритиш Петролеум — ВР) распределений массы начального генерационного потенциала (лабильной части керогена) по энергиям активации.

Определения суммарного текущего генерационного потенциала приведены во многих работах по геохимии органического вещества (ОВ) куонамской НГПТ [Парфенова и др., 2004, 2009, 2010, 2022; Дахнова и др., 2014; Болдушевская и др., 2007; Горлов и др., 2022; и др.].

Кинетические характеристики керогенов в узком смысле (распределение лабильной массы керогена по частотным факторам и энергиям активации) могут быть оценены на основе натурных наблюдений и результатов специализированного пиролиза [Burnham, 2017]. Но до настоящего времени в большинстве опубликованных работ, посвященных количественному моделированию процессов нафтидогенеза в куонамской НГПТ кинетические характеристики керогенов принимались из общих соображений по аналогии с известными керогенами других комплексов и провинций. При этом обоснование выбора и конкретные кинетические характеристики керогена часто не приводились.

В работе [Савчик, Болдушевская, 2018] указано, что куонамская НГПТ содержит кероген типа I (подобный керогенам североамериканской эоценовой формации Грин-Ривер). В работе [Росляк и др., 2023] принято, что куонамский кероген соответствует типу В, по классификации [Perper, Corvi, 1995]. А.Ю. Космачева, М.Ф. Федорович [2021a, 2021b] использовали характеристики керогена типа II (видимо, по классификации Французского института нефти — IFP), не указывая его конкретные атрибуты. Соавторы настоящей статьи в своих исследованиях [Ярославцева, Носков, 2021; Сафронов и др., 2022; Ярославцева, Бурштейн, 2022] обычно использовали модифицированные кинетические характеристики керогена Менил-2 (тип II — IFP) [Ungerer, Pelet, 1987; Behar et al., 1997], основываясь, в том числе, на предварительной оценке кинетических характеристик керогенов куонамской НГПТ, полученных по результатам специализированных пиролитических исследований [Бурштейн и др., 2022].

Таким образом определение эффективных кинетических характеристик керогена куонамской НГПТ Восточной Сибири представляется актуальным. Решению этой задачи и посвящено данное исследование, в котором корректируются и уточняются предварительные оценки, опубликованные ранее [Бурштейн и др., 2022].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ И ФАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Объект — керогены куонамской НГПТ нижнего и среднего кембрия Сибирской платформы. Куонамская НГПТ (куонамский комплекс) объединяет обогащенные органическим веществом глинисто-карбонатно-кремнистые породы куонамской, синской, иниканской, шумнинской и других свит и по времени образования соответствует ботомско-амгинскому векам [Конторович, Савицкий, 1970; Бахтуров и др., 1988; Сухов и др., 2016]. Условия формирования куонамского комплекса связывают с режимом некомпенсированного прогибания в относительно глубоководном морском бассейне с нормальной солено-

¹ Обычно употребляют термин «углеводородный потенциал», что не совсем точно, так как в состав продуктов генерации входят гетероатомные, неуглеводородные соединения [Конторович и др., 2021].

стью вод. Согласно современным палеогеографическим реконструкциям, в венд-кембрийское время в южной части Сибирской платформы существовал обширный солеродный бассейн, который отгораживался от открытого моря протяженной полосой рифогенных образований (Якутский кембрийский рифогенный пояс) [Геология..., 1981; Асташкин и др., 1984; Сухов и др., 2016; Мельников и др., 2018].

Куонамский комплекс распространен практически на всей северной части Сибирской платформы. На северо-западе комплекс представлен шумнинской свитой (Игарский, Норильский район). На западе (Бахтинский, Тунгусский районы), где кембрийские отложения глубоко погружены, единичными скважинами (Нижеимбакская-219, Чириндинская-271) вскрыты нижнесреднекембрийские высокоуглеродистые глинистые известняки. Их наличие в Тунгусском районе подтверждается сейсмическими данными [Дивина и др., 1996; Соболев и др., 2010; Филиппов и др., 2014; Губин и др., 2018]. В Анабаро-Оленекском районе куонамская свита обнажена в районах рек Бол. Куонамка, Мал. Куонамка, Оленек, Арга-Сала, Молодо, Муна и др. и вскрыта скважинами 203, 204 и Серкинского участка. В Верхнемархинском и Вилюйском районах к куонамскому комплексу отнесена нерасчлененная синско-куторгиновская толща (скв. Удачинская-2531, Айхальская-703, Быстьхская-1991, скв. Уданская-2950, Синская-1 и др.). На юго-востоке платформы комплекс сложен породами иниканской свиты, встречается в обнажениях р. Мая, ее притоков Юдома, Иникан и др., вскрыт скважинами Тит-Эбья-6, Усть-Майская-366, Красный ручей-5, Хоточу-7, Рассолода-8 в Лено-Амгинском междуречье, скважинами Хочомская-1, Мокуйская-1 в Алдано-Майском междуречье.

Куонамский комплекс сложен преимущественно черными тонкослоистыми высокоуглеродистыми аргиллитами, кремнистыми аргиллитами, мергелями и известняками, а также черными кремнями (силицитами). Наиболее обогащены органическим веществом горючие сланцы и аргиллиты (в среднем более 15 %, в некоторых прослоях до 35 % органического углерода на породу ($C_{орг}$). Глинистые известняки, черные силициты содержат до 5 % $C_{орг}$, доломитовые известняки — до 3 % $C_{орг}$. В комплексе наблюдается переслаивание в разной степени обогащенных органическим веществом пород [Килина и др., 1968; Баженова и др., 1972, 1981, 2014; Савицкий и др., 1972; Конторович, 1976; Бахтуров и др., 1988; Каширцев, 2003; Парфенова и др., 2004, 2009; и др.].

Реконструкции содержания органического вещества в породах куонамского комплекса на начало катагенеза приведены в работах [Конторович, 1976; Конторович и др., 1981; Баженова и др., 2014; Масленников и др., 2021; и др.]. В ИНГГ СО РАН выполнено выделение прослоев с фиксированным диапазоном содержания $C_{орг}$ на начало мезокатагенеза: при общей мощности комплекса на востоке и северо-востоке Сибирской платформы 40—70 м, толщины с содержанием $C_{орг}$ более 5 % составляют от 10 до 20 м, с содержанием более 10 % от 3 до 10 м [Ярославцева и др., 2022]. В северо-западных районах, а также на юго-востоке Сибирской платформы мощность куонамского комплекса возрастает до 200 м, при снижении суммарных толщин, обогащенных ОВ прослоев комплекса (с $C_{орг}$ более 5 % от 0.55 до 5.00 м).

Современная степень преобразованности пород куонамского комплекса в восточной части Сибирской платформы соответствует началу мезокатагенеза. В Вилюйской гемисинеклизе и Тунгусской синеклизе степень преобразованности находящихся на значительных глубинах нижнесреднекембрийских пород может достигать апокатагенеза [Савицкий и др., 1972; Геология..., 1981; Баженова и др., 2014; Масленников и др., 2021].

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых образцов куонамской и иниканской свит

| Геологический номер | Скважина/профиль | Интервал отбора, м | Свита | Нерастворимый остаток, % на породу | $C_{орг}$, % на породу* | T_{max} , °C* | НІ, мг УВ/г породы* |
|---------------------|---------------------------------|--------------------|------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------|---------------------|
| Ск-10/VII-4 | Серкинский участок, скв. 10/VII | 159.0—190.5 | Куонамская | 38.7 | 2.98/3.23 | 439/438 | 431/411 |
| Ск-10/VII-11 | » | » | » | 50 | 7.07/5.33 | 438/441 | 274/377 |
| Ск-10/VII-15 | » | » | » | 90 | 8.23/7.67 | 428/432 | 389/430 |
| Ск-5/VII-6 | Серкинский участок, скв. 5/VII | 138.0—160.5 | » | 54 | 2.41/2.30 | 436/436 | 472/498 |
| Ск-5/VII-15 | » | » | » | 73.7 | 13.63/13.06 | 426/429 | 412/421 |
| Ск-5/VII-20 | » | » | » | 84.3 | 7.01/5.46 | 430/434 | 343/471 |
| Тит-6-121 | Тит-Эбья-6 | 300.5—376.5 | Иниканская | 27.3 | 2.84/2.60 | 440/442 | 384/438 |
| Тит-6-127 | » | » | » | 65.8 | 4.42/4.72 | 435/436 | 553/520 |
| УМ-366-П20 | Усть-Майская-366 | 1288.2—1313.8 | » | 58.0 | 2.18/1.74 | 442/443 | 486/441 |
| УМ-366-П25 | » | 1350.9—1360.8 | » | 72.0 | 6.95/6.55 | 436/436 | 580/540 |

*Первая цифра — данные ИНГГ СО РАН, вторая — ВНИГНИ.

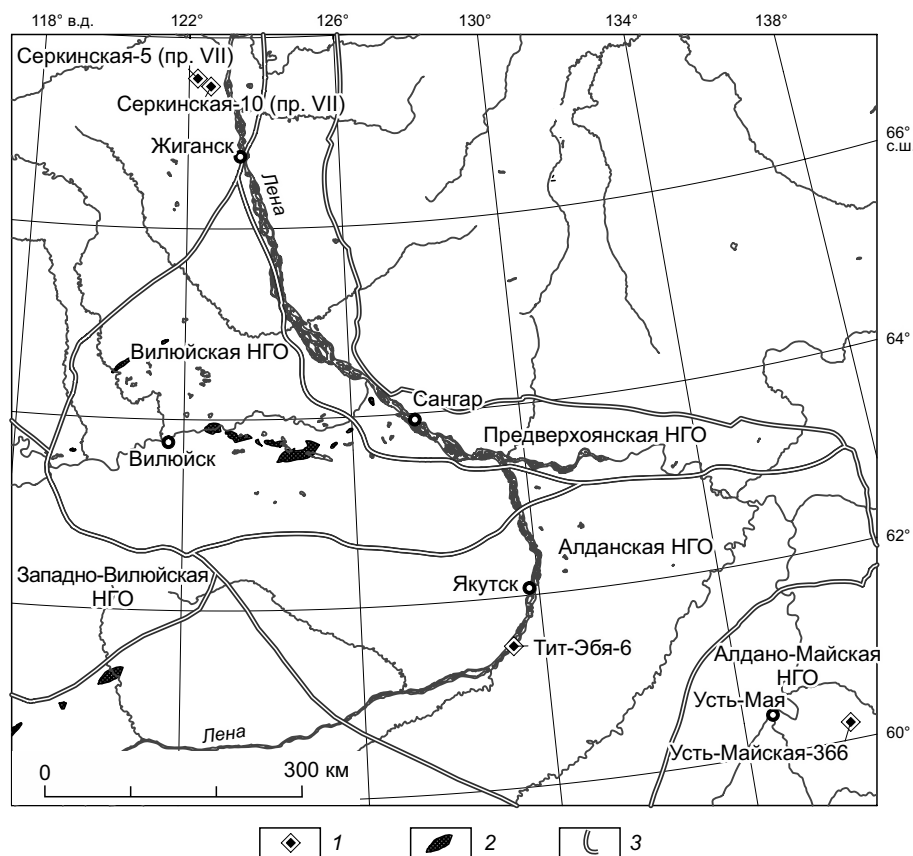


Рис. 1. Схема отбора фактического материала.

1 — скважина, *2* — месторождение УВ, *3* — границы НГО.

Материалом для специализированных пиролитических исследований и последующей интерпретации их результатов являлся кероген образцов куонамской свиты из скважин Серкинского участка (профиль VII) 5, 10, и иниканской свиты из скважин Тит-Эбя-6, Усть-Майская-366 (рис. 1, табл. 1). Образцы куонамской свиты Серкинского участка отобраны в интервалах 138—190 м, иниканской свиты в скв. Тит-Эбя-6 в интервале 300.5—376.5 м, в скв. Усть-Майская-366 в интервале 1288—1360 м.

Образцы представляли собой порошки из дробленой до 0.25 мм породы после холодной экстракции битумоидов хлороформом. Их общие характеристики по результатам стандартного пиролиза приведены в табл. 1. Большая часть образцов обладает сравнительно высоким остаточным генерационным потенциалом. Степень катагенетической преобразованности ОВ, как предварительно можно заключить из определенных при пиролизе параметрах второго пиролитического максимума ($T_{\max} = 426\text{—}442\text{ }^{\circ}\text{C}$) и водородного индекса ($\text{HI} = 274\text{—}580\text{ мг УВ/г C}_{\text{орг.}}$), соответствует началу главной зоны нефтеобразования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Количественные модели процессов преобразования органического вещества и генерации нафтидов² нашли широкое применение при решении теоретических и практических задач нефтегазовой геологии [Конторович, 1976; Tissot, Welte, 1984; Burnham, 2017; и др.]. С некоторой долей условности их можно разделить на две основные группы: балансовые и химико-кинетические [Конторович и др., 2021]. В современных системах бассейнового моделирования используется, как правило, химико-кинетический подход [Hantschel, Kauerauf, 2009]. Применение кинетического подхода связано с целым рядом допущений и неоднократно подвергалось критическому анализу.

Наиболее существенные замечания к химико-кинетическим моделям преобразования рассеянного органического вещества связаны с трудностями корректного восстановления начальных характеристик природных керогенов и вероятным несовпадением механизмов реакций в условиях их природного и

² Термин «нафтиды» используется здесь и далее в расширенном смысле и включает углеводородные газы, конденсат, битумоиды, нефть и продукты их преобразований [Конторович и др., 2021].

искусственного созревания. Последнее, в частности, связано с существенно (на несколько порядков) разными скоростями нагрева, а также взаимодействием керогена с минеральной матрицей и поровыми флюидами, которые в условиях лабораторного сухого (в токе инертного газа) пиролиза в открытой системе могут полностью отсутствовать.

Фактически возможность проекции кинетических параметров, полученных из результатов экспериментов по лабораторному пиролизу образцов пород, содержащих кероген, на природные условия базируется на допущении, что лимитирующая стадия сложной совокупности реакций, приводящих к образованию жидких и газообразных нафтидов, соответствует реакциям разрыва внутренних связей керогена. А последние протекают более менее единообразно в широком диапазоне температур, скоростей нагрева и наличия в системе флюидно-минеральных неорганических компонент.

Тем не менее химико-кинетические модели нашли широкое применение при моделировании катагенеза рассеянного ОВ и связанной с ним генерации нафтидов и неуглеводородных соединений. Обзор и анализ современного состояния применения таких моделей можно найти в работах [Burnham, 2017; Конторович и др., 2021; и др.]. Некоторые базовые элементы и особенности химико-кинетического подхода к решению прямых и обратных задач реконструкции катагенеза ОВ кратко рассмотрены ниже.

Как уже говорилось, с хорошим приближением новообразование нафтидов из керогена может быть представлено как совокупность параллельных (т. е. одновременных), независимых реакций первого порядка, протекающих в неизотермических условиях, с константами скорости, подчиняющимися закону Аррениуса [Конторович, 1976; Tissot, Welte, 1984; Burnham, 2017].

При моделировании можно использовать как дискретные, так и непрерывные распределения реагентоспособной (лабильной) массы керогена по кинетическим характеристикам, входящим в константу Аррениуса — частотным факторам и энергиям активации. Оба случая с общих позиций содержательно не различимы, но имеют чисто технические особенности.

В рамках дискретной схемы лабильная часть керогена рассматривается как сумма n компонент, изменение массы (или концентрации) каждой из которых подчиняется уравнению

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_i \cdot c_i, \quad k_i = -A_i \cdot e^{-\frac{E_i}{R \cdot T(t)}}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Здесь c_i — масса (или концентрация) i -й компоненты керогена, k_i — константа скорости (Аррениуса), A_i — частотный фактор, E_i — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная ($R = 1.9858$ кал/(моль·К)), T — температура в К, n — число лабильных компонент керогена.

Решение системы (1) выглядит следующим образом:

$$c_i(t) = c_i^0 \cdot e^{-A_i \cdot \int_{t_0}^t e^{-\frac{E_i}{R \cdot T(t)}} \cdot dt}, \quad c_i(0) = c_i^0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

где c_i^0 — начальная масса (или концентрация) i -й компоненты керогена, t_0 , t — начальный и текущий моменты времени.

Общее количество образующихся продуктов преобразования керогена $V(t)$ определяется выражением

$$V(t) = \sum_{i=1}^n (c_i^0 - c_i(t)) = \sum_{i=1}^n c_i^0 \cdot \left(1 - e^{-A_i \cdot \int_{t_0}^t e^{-\frac{E_i}{R \cdot T(t)}} \cdot dt} \right). \quad (3)$$

Часто вместо (3) удобнее использовать сопряженную кривую потери массы керогена.

Общая скорость потери массы керогена $S(t)$ представляется (с точностью до знака) как сумма правых частей системы уравнений (1):

$$S(t) = -\sum_{i=1}^n \frac{dc_i}{dt} = \sum_{i=1}^n c_i^0 \cdot A_i \cdot e^{-\frac{E_i}{R \cdot T(t)}} \cdot e^{-A_i \cdot \int_{t_0}^t e^{-\frac{E_i}{R \cdot T(t)}} \cdot dt}. \quad (4)$$

В рамках непрерывной схемы выражения для $V(t)$ и $S(t)$ будут иметь вид

$$V(t) = \iint_{A,E} c_0(A,E) \cdot \left(1 - e^{-A \cdot \int_{t_0}^t e^{-\frac{E}{R \cdot T(t)}} \cdot dt} \right) \cdot dA \cdot dE, \quad (5)$$

$$S(t) = \iint_{A,E} c_0(A, E) \cdot A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T(t)}} \cdot e^{-A \int_{t_0}^t \frac{E}{R \cdot T(t)} dt} \cdot dA \cdot dE. \quad (6)$$

Здесь $c_0(A, E)$ — распределение лабильной начальной массы керогена по значениям частотного фактора и энергии активации.

Таким образом, для количественного описания генерации продуктов преобразования керогена необходимо задать температурную историю — $T(t)$ и набор кинетических параметров — $\{c_i^0, E_i, A_i\}$ или $c_0(A, E)$, представляющих собой распределение (дискретное или непрерывное) начальной лабильной массы керогена по значениям частотного фактора или энергии активации.

Заметим, что анализ методов реконструкции температурной истории выходит за рамки настоящей работы.

Кинетические параметры, как правило, оцениваются на основе результатов специализированных пиролизических исследований на сравнительно незрелых образцах НГПТ [Burnham, 2017]. Для некоторого набора историй нагрева $T(t)$ расчетные кривые (3), (4) или (5), (6) сопоставляются с экспериментальными кривыми $V_e(t)$ и $S_e(t)$. При этом кинетические параметры варьируются так, чтобы достичь наилучшего, в некотором смысле, соответствия расчетов и результатов эксперимента. Например, для непрерывного распределения кинетических параметров:

$$\int_{t_0}^{t_1} (S_e(t) - S(t))^2 \cdot dt \xrightarrow{c_0(A,E)} \min \text{ или } \int_{t_0}^{t_1} (V_e(t) - V(t))^2 \cdot dt \xrightarrow{c_0(A,E)} \min, \quad (7)$$

при $c_0, A, E \geq 0$. Здесь t_0, t_1 — начальный и конечный моменты пиролизического эксперимента. В случае дискретных по времени отсчетов интегралы следует заменить суммами.

Для дискретного распределения кинетических параметров:

$$\int_{t_0}^{t_1} (S_e(t) - S(t))^2 \cdot dt \xrightarrow{\{c_i^0, E_i, A_i\}} \min \text{ или } \int_{t_0}^{t_1} (V_e(t) - V(t))^2 \cdot dt \xrightarrow{\{c_i^0, E_i, A_i\}} \min, \quad (8)$$

при $c_i^0, A_i, E_i \geq 0, i = 1 \dots n$.

С другой стороны, можно рассматривать соотношения (5), (6) как интегральные уравнения Фредгольма 1-го рода для неизвестной функции $c_0(A, E)$. Подобный подход использован, например, в работе [Sundararaman et al., 1992]. Из него следует, что без специальных дополнительных условий (регуляризации) однозначно восстановить кинетические параметры (распределение начальных лабильных масс керогена по частотным факторам и энергиям активации) невозможно [Корн, Корн, 1978]. На практике для обхода этой проблемы обычно используют простейшую регуляризацию, предполагая, что суммарная масса лабильной части керогена перед пиролизическим экспериментом соответствует начальной. Таким образом, для керогенов, значимо преобразованных в природных условиях, оценка потерь на этапах, предшествующих пиролизическому эксперименту, невозможна в полной мере на основе их результатов и должна выполняться каким-то независимым методом.

Даже в рамках рассматриваемой приближенной модели (одностадийные независимые реакции первого порядка) для определения кинетических параметров обычно принимаются дополнительные упрощающие предположения. 1. Как правило, предполагается, что частотный фактор един для всего ряда реакций ($A = \text{const}$). 2. В дискретных моделях принимается, что значения энергий активации соответствуют целочисленному ряду с фиксированным шагом (как правило, 1 или 2 ккал) [Burnham, 2017]. 3. В моделях с непрерывным распределением лабильной массы керогена фиксируется форма распределения. Например, выбирается Гауссова кривая [Pepper, Corvi, 1995; Бурштейн и др., 1997]. Таким образом, задача упрощается до оценки одного частотного фактора и конечного дискретного набора исходных масс компонент или частотного фактора и ограниченного числа параметров распределения.

Принятые допущения с технической точки зрения облегчают поиск кинетических параметров. При этом сохраняется ряд проблем, связанных с самой принятой моделью и представлением экспериментальных данных, приводящих к известной неоднозначности полученных оценок.

Основная особенность рассматриваемого класса моделей, влияющая на устойчивость решения при оценке кинетических параметров, связана со структурой константы скорости (1), которая допускает частичную компенсацию изменения энергии активации изменением частотного фактора. В случае однокомпонентной кинетической схемы (при $n = 1$) поверхность минимизируемой целевой функции (суммы квадратов отклонений) в координатах «энергия активации—частотный фактор» представляет собой

сравнительно ровную (низкоградиентную) поверхность, рассеченную узким глубоким оврагом (высокоградиентная зона). Причем значения целевой функции вдоль оси оврага меняются очень медленно. Это обстоятельство крайне затрудняет поиск абсолютного минимума и однозначное определение кинетических параметров. Проблема сохраняется и при многокомпонентной кинетической схеме ($n > 1$), хотя и в не столь наглядном виде [Burnham, 2017].

Другим следствием структурной особенности константы скорости является сложность корректного восстановления кинетических параметров по результатам единичного пиролитического эксперимента. По этой причине обычно используют данные специализированных пиролитических экспериментов, выполненных при нескольких различных скоростях нагрева.

Определенные проблемы порождает и использование дискретной модели. Следствием дискретизации ряда энергий активации является изменение локальной формы поверхности целевой функции. Для керогенов с «узким» распределением лабильной массы по энергии активации локальная поверхность целевой функции приобретает вид «стиральной доски», т. е. возникает несколько локальных минимумов, что делает поиск глобального минимума крайне затруднительным. Пример такого поведения целевой функции приведен в работе [Sundararaman et al., 1982].

На форму поверхности целевой функции также влияет шаг дискретизации отсчетов интенсивности выхода продуктов пиролиза при лабораторных экспериментах. Обычно это один отсчет в секунду при скоростях нагрева в диапазоне 1—100 °C/мин. В этих условиях дискретизация ряда энергий активации с шагом менее 1—2 ккал/моль не целесообразна.

Увеличение шага дискретизации приводит к другим негативным последствиям. Во многих публикациях, рассматривающих дискретную кинетическую схему, используется ряд энергий активации с шагом 2 ккал/моль. Это приводит к тому, что при моделировании природного созревания керогена интенсивность генерации УВ во времени и по разрезу приобретает волнообразный характер. Для нивелирования этого эффекта целесообразно после оценки кинетических параметров искусственно уменьшать шаг дискретизации распределения с интерполяцией полученных при оценке значений.

Таким образом, неоднозначность решения задачи оценки кинетических параметров по результатам лабораторных пиролитических экспериментов связана в основном со структурными особенностями кинетической модели. В частности, со структурой константы скорости (константы Аррениуса) и вытекающей из нее геометрией поверхности, соответствующей целевой функции.

Определенный вклад в неоднозначность вносят и аппаратно-методические особенности выполнения пиролитических экспериментов. Например, в известных пиролитических установках положение термопары не совпадает с положением нагреваемого образца. Смещение естественно различно для пиролизаторов различных конструкций и производителей. Для компенсации данного эффекта в измеренные температуры вносится поправка, вычисляемая на основе результатов пиролиза стандартных образцов [Лопатин, Емец, 1987; Меленевский, 1991]. Информация о величине поправки и природе стандарта в открытых публикациях, как правило, отсутствует, что вносит дополнительные неопределенности и неоднозначности в результаты оценки.

Результаты лабораторных пиролитических экспериментов могут использоваться при изучении внутренней структуры керогенов и закономерностей ее эволюции. С этой точки зрения адекватность химико-кинетических моделей играет первостепенное значение. Однако чаще они применяются для реконструкции динамики и масштабов генерации нафтидов в природных нефтегазовых системах. В этом случае, с учетом достижимой точности реконструкции термической истории НГПТ, различные наборы кинетических параметров, дающих сходные результаты, могут рассматриваться как эквивалентные. Как следствие, непосредственное сравнение кинетических параметров не всегда дает возможность сопоставить их оценки для различных образцов как в случае дискретной, так и в случае непрерывной модели. На практике рациональней сравнивать нормированные кривые интенсивности генерации или потери массы, рассчитанные по разным наборам кинетических параметров и скоростях нагрева, соответствующих природным системам [Perreg, Corvi, 1995].

Оценка начальной массы лабильной части керогена представляет достаточно сложную задачу и требует учета состава генерируемых продуктов, включая нафтиды и неорганические соединения [Конторович и др., 2021]. Обычно ограничиваются относительным (на единицу массы органического углерода) генерационным потенциалом, отождествляя его с водородным индексом [Burnham, 2017]. В этом случае его начальные значения можно принять по результатам пиролитических исследований образцов из НГПТ с незрелыми керогенами. Менее надежно начальный углеводородный потенциал можно восстановить через коэффициент трансформации керогена, рассчитанный по оцененным кинетическим параметрам и реконструированной термической истории НГПТ в природных условиях. Восстановить исходную массу компонент керогена, подвергшихся преобразованию в природных условиях, можно лишь частично, с тем меньшей точностью, чем больше они преобразованы. Для компонент, масса которых на

момент выполнения пиролитических исследований незначительна или равна нулю, формальная реконструкция невозможна.

С учетом сделанных выше замечаний и оговорок в данной работе была принята следующая схема исследований:

1. Отобраны образцы из скважин, вскрывших куонамскую НГПТ (куонамская и иниканская свиты) на сравнительно малых современных глубинах (см. табл. 1).

2. Выполнены специализированные пиролитические исследования при различных скоростях нагрева.

3. Формальное решение задачи оценки кинетических параметров производилось по схеме (8) с использованием оригинальной программы [Козырев, Бурштейн, 2018], базирующейся на алгоритме неотрицательного метода наименьших квадратов [Bro, De Jong, 1997]. Шаг дискретизации по энергиям активации принимался равным 2 ккал/моль.

4. Кинетические параметры для керогенов индивидуальных образцов выбирались с учетом дополнительного эмпирического требования, чтобы максимальная масса лабильной части керогена была сосредоточена в какой-то одной компоненте.

5. На основе полученных результатов сформирована осредненная (эффективная) оценка кинетических параметров керогена куонамской НГПТ.

6. Для фиксированного коэффициента трансформации выполнена оценка начальных масс частично преобразованных низкоэнергетических компонент керогена.

7. Полученная средняя (эффективная) кинетическая модель керогена (в том числе с учетом возможной степени трансформации) сравнивалась с моделями керогенов различного генезиса, известными из литературы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для оценки кинетических параметров керогенов куонамской НГПТ были выполнены специализированные пиролитические исследования. Первая серия исследований (ВНИГНИ, скорости нагрева 2, 5, 10, 15, 20, 25 К/мин) осуществлялась на установке Rock-Eval 6. Вторая серия (ИНГГ СО РАН, 5, 10, 30, 50 К/мин) выполнялась на установке Source Rock Analyzer. В качестве эталона использовался кероген глини формации Грин-Ривер с известными кинетическими характеристиками. Примеры полученных экспериментальных пиролитических кривых (пирограмм) при разных скоростях нагрева для обр. Ск-5/VII-6 приведены на рисунках 2, 3.

На рисунке 4 дано сравнение пиролитических кривых при скорости нагрева 10 К/мин (совпадающей для обеих серий экспериментов), полученных для того же образца (Ск-5/VII-6) на установках Rock-Eval 6 (ВНИГНИ) и Source Rock Analyzer (ИНГГ СО РАН). Отметим, что подобный высокий уровень схождения характеризует и пиролитические кривые для других анализируемых образцов.

Для всех экспериментальных серий было выполнено формальное решение задачи оценки кинетических параметров по (8) с использованием оригинальной программы [Козырев, Бурштейн, 2018]. Шаг

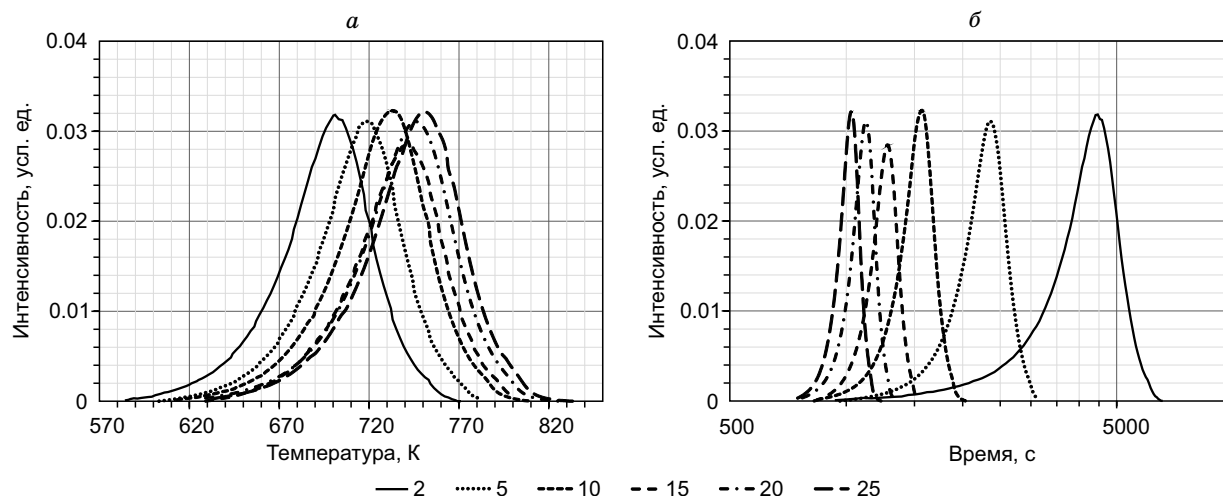


Рис. 2. Интенсивность выхода продуктов пиролиза при разных скоростях нагрева (К/мин) для обр. Ск-5/VII-6, нормированная на единичную массу, от температуры (а) и от времени (б).

Установка Rock-Eval 6 (ВНИГНИ).

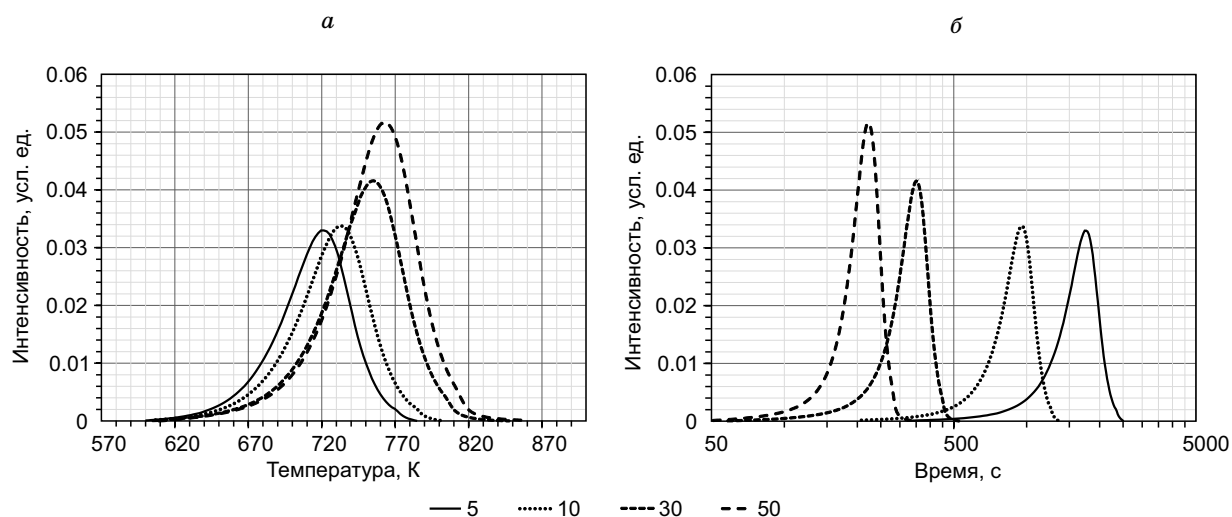


Рис. 3. Интенсивность выхода продуктов пиролиза при разных скоростях нагрева (К/мин) для обр. Ск-5/VII-6, нормированная на единичную массу, от температуры (а) и от времени (б).

Установка Source Rock Analyzer (ИНГТ СО РАН).

дискретизации по энергиям активации принимался равным 2 ккал/моль, а частотный фактор постоянным для всех компонент. Из близких альтернативных решений для конкретного образца выбиралось такое, для которого в одной компоненте была сосредоточена максимальная доля лабильной массы керогена. Результаты оценки кинетических параметров керогенов индивидуальных образцов куонамской НГПТ представлены в табл. 2.

По причинам, обсуждавшимся выше, в рамках рассматриваемой модели для керогенов, подвергшихся в природных условиях заметному преобразованию, реконструкция исходных распределений лабильной массы по энергиям активации проблематична. Восстановить исходную массу компонент керогена, преобразованных в природных условиях, можно лишь частично, с тем меньшей точностью, чем больше они трансформированы. Для компонент, масса которых на момент выполнения пиролитических исследований незначительна или равна нулю, формальная реконструкция невозможна. В силу этого обстоятельства для оценки кинетических параметров целесообразно использовать наименее зрелые керогены.

Значения температуры второго пиролитического максимума (T_{\max}) и водородного индекса (НІ) исследуемых образцов изменяются в диапазонах 426—442 °С и 274—580 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$ соответственно (см. табл. 1, определения ИНГТ СО РАН). Для образцов из скважин Серкинского участка среднее значение T_{\max} составляет 433 °С, для образцов из скважин Тит-Эбя-6 — 438 °С и Усть-Майская-366 — 439 °С. Тенденция изменения значений водородного индекса (остаточного генерационного потенциала) имеет противоположную направленность. Для образцов из скважин Серкинского участка среднее значение НІ составляет 387 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$, для образцов из скважин Тит-Эбя-6 — 469 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$ и Усть-Майская-366 — 533 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Возможно, снижение НІ в образцах из скважин Серкинского участка и Тит-Эбя-6 связано с воздействием факторов гипергенеза. Влияние гипергенетических факторов на генерационный потенциал требует дополнительных исследований.

Непосредственно с кинетическими характеристиками керогена связана температура второго пиролитического максимума. Очевидно, что даже для образцов, заведомо имеющих близкую темпе-

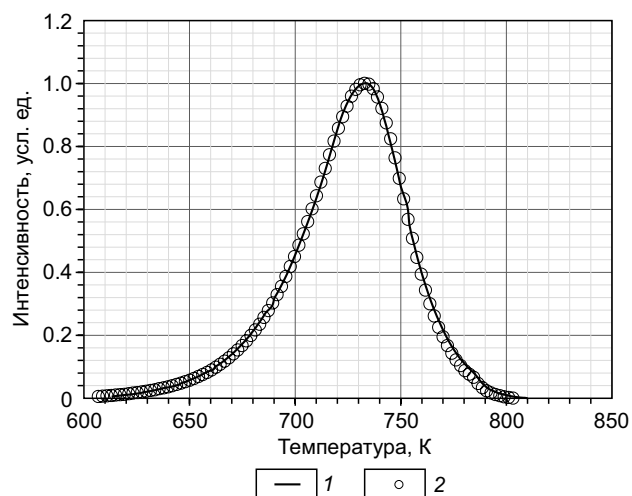


Рис. 4. Интенсивности выхода продуктов пиролиза при скорости нагрева 10 К/мин для обр. Ск-5/VII-6, нормированные на единичную максимальную интенсивность.

Установки Rock-Eval 6 (ВНИГНИ) (1) и Source Rock Analyzer (ИНГТ СО РАН) (2).

Таблица 2.

Кинетические характеристики керогенов куонамской нефтегазопроизводящей толщи

| Энергия активации, ккал/моль | Номер образца | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Ск-10\VII-4 | Ск-10\VII-11 | Ск-10\VII-15 | Ск-5\VII-6 | Ск-5\VII-15 | Ск-5\VII-20 | Тит-6-121 | Тит-6-127 | УМ-366-П20 | УМ-366-П25 |
| Частотный фактор, сек ⁻¹ | | | | | | | | | | |
| | 2.00·10 ^{13*} | 2.00·10 ^{13**} | 2.00·10 ^{13*} | 2.51·10 ^{13*} | 2.51·10 ^{13**} | 2.51·10 ^{13*} | 2.00·10 ^{13*} | 2.51·10 ^{13*} | 2.51·10 ^{13**} | 2.51·10 ^{13*} |
| 42 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 44 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 46 | 0.014 | 0.008 | 0.010 | 0.010 | 0.016 | 0.007 | 0.011 | 0.007 | — | — |
| 48 | — | — | — | 0.014 | 0.004 | — | 0.019 | 0.021 | — | — |
| 50 | 0.132 | 0.177 | 0.142 | 0.094 | 0.104 | 0.177 | 0.127 | 0.138 | — | — |
| 52 | 0.645 | 0.670 | 0.564 | 0.741 | 0.767 | 0.585 | 0.617 | 0.600 | 0.828 | 0.861 |
| 54 | 0.145 | 0.103 | 0.186 | 0.133 | 0.102 | 0.165 | 0.183 | 0.206 | 0.172 | 0.135 |
| 56 | 0.042 | 0.034 | 0.053 | 0.008 | 0.005 | 0.047 | 0.023 | 0.022 | — | — |
| 58 | — | — | 0.012 | — | 0.015 | 0.005 | 0.016 | 0.005 | — | 0.004 |
| 60 | — | — | 0.014 | — | 0.011 | — | — | — | — | — |
| 62 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 64 | — | — | — | — | 0.009 | — | — | — | — | — |
| 66 | 0.022 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 68 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 72 | — | 0.008 | 0.017 | — | 0.009 | 0.016 | 0.003 | — | 0.009 | — |

* Первая серия (ВНИГНИ).

** Вторая серия (ИНГ СО РАН).

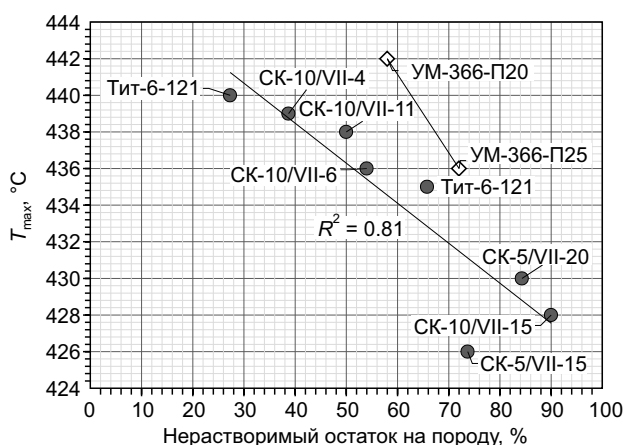


Рис. 5. Зависимость значения второго пиролизического максимума для керогенов куонамской НГПТ из скважин Серкинского участка, Тит-Эбя-6 и Усть-Майская-366 от величины нерастворимого остатка.

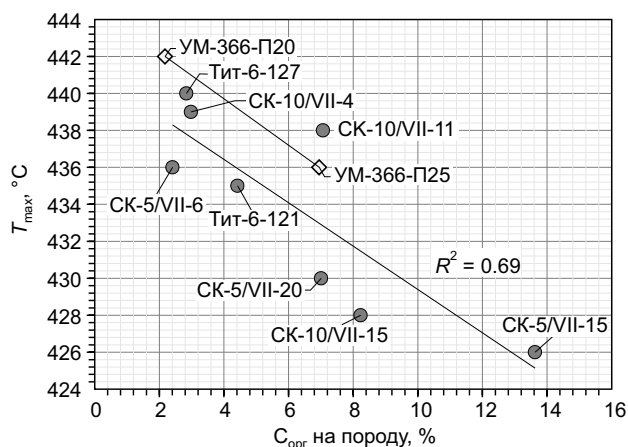


Рис. 6. Зависимость значения второго пиролизического максимума для керогенов куонамской НГПТ из скважин Серкинского участка, Тит-Эбя-6 и Усть-Майская-366 от содержания органического углерода.

ратурную историю, разброс этого параметра достаточно велик. Например, для образцов из скважин Серкинского участка диапазон значений T_{\max} составляет 426—439 °C (см. табл. 1).

Можно предположить, что эти вариации связаны с условиями формирования керогенов и вмещающих пород на этапах накопления ОВ и диагенеза. К сожалению, объем имеющейся на данный момент выборки не позволяет сделать сколько-нибудь уверенное заключение в отношении фациальной изменчивости кинетических характеристик керогенов куонамской НГПТ. Заметим только, что, по имеющимся данным, для образцов из скважин Серкинского участка и Тит-Эбя-6 достаточно четко фиксируется влияние на значение T_{\max} карбонатности и содержания органического углерода (рис. 5, 6).

Сходную тенденцию (по двум точкам) можно отметить и для образцов из скв. Усть-Майская-366. Из рисунков 5, 6 очевидно, что соответствующие им значения T_{\max} лежат систематически выше линии тренда для образцов из скважин Серкинского участка и Тит-Эбя-6.

Результаты общего пиролиза (см. табл. 1; рис. 5, 6) и современные глубины залегания куонамской НГПТ дают основания предполагать, что керогены образцов из скважин 5, 10 Серкинского участка (VII профиль) и Тит-Эбя-6 менее преобразованы, чем керогены образцов из скв. Усть-Майская-366. Вероятно, они находятся на начальных этапах мезокатагенеза. Косвенно это подтверждается реконструкцией суммарных мощностей доверхнепалеозойских отложений, выполненной в работе [Брахфогель, 1984].

Данные специализированного пиролиза также свидетельствуют в пользу того, что степень преобразования керогенов образцов из скважин Серкинской площади и Тит-Эбя-6 практически тождественна (рис. 7). Сравнение пирограмм для образцов этих площадей и скв. Усть-Майская-366 свидетельствует в пользу большей преобразованности керогенов во взятых из нее образцах (рис. 8).

На рисунке 8 отчетливо видно, что левые ветки пирограмм для образцов из скв. Усть-Майская-366 существенно смещены в область более высоких температур по отношению к пирограммам образцов из скв. Тит-Эбя-6.

Наблюдаемые различия пирограмм (см. рис. 7) сложно объяснить отклонениями при измерениях, так как в целом фиксируется высокая сходимость результатов, полученных даже при использовании разных пиролизических установок (см. рис. 4). Вторым возможным фактором, влияющим на форму пирограмм, является возможное различие фациальных обстановок формирования керогенов. В пользу этого говорят отмеченные зависимости T_{\max} от карбонатности вмещающих пород и содержания $C_{\text{орг}}$ (см. рис. 5, 6) и доказанная фациальная (в смысле кинетических характеристик) изменчивость керогенов многих НГПТ с большими площадями распространения. Для важнейшей НГПТ Западно-Сибирского бассейна — баженовской это обстоятельство отмечено в работах [Teln'Es et al., 1994; Бурштейн и др., 1997; Гончаров и др., 2016] и на обширных данных стандартного пиролиза подтверждено в работах [Волков и др., 2016 а, 2016 б].

Учитывая все вышесказанное, на данном этапе допустимым выглядит предположение, что наименее преобразованными являются керогены образцов куонамской НГПТ из скважин Серкинского участка и Тит-Эбя-6.

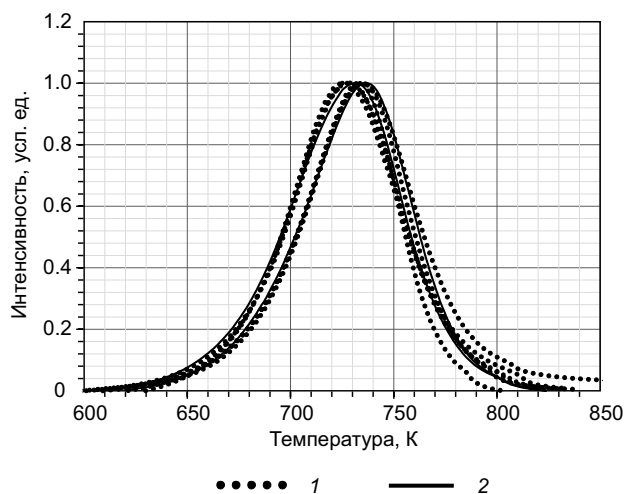


Рис. 7. Пирограммы образцов куонамской НГПТ из скважин Серкинского участка (1) и Тит-Эбя-6 (2), нормированные на единичную максимальную интенсивность (данные ИНГТ СО РАН, скорость нагрева 10 К/мин).

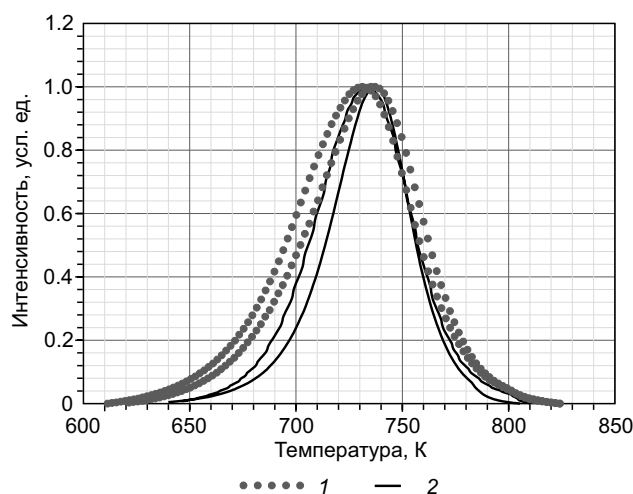


Рис. 8. Пирограммы образцов куонамской НГПТ из скважин Тит-Эбя-6 (1) и Усть-Майская-366 (2), нормированные на единичную максимальную интенсивность (данные ИНГТ СО РАН, скорость нагрева 10 К/мин).

Как уже упоминалось выше, это косвенно подтверждается реконструкцией суммарных мощностей довершнепалеозойских отложений, выполненных в работе [Брахфогель, 1984]. Исходя из приведенной схемы [Брахфогель, 1984, с. 105], максимальные палеоглубины залегания куонамской НГПТ в районе Серкинского участка составляли от 1500 до 2000 м. Реконструкция не охватывает район скважин Тит-Эбя-6 и Усть-Майская-366. Экстраполируя построения работы [Брахфогель, 1984], можно заключить, что максимальные глубины залегания куонамской НГПТ для скв. Тит-Эбя-6, представленной в

Таблица 3. Эффективные кинетические характеристики керогенов куонамской нефтегазопроизводящей толщи

| Энергия активации, ккал/моль | Средние значения для образцов 1—8 (см. табл. 2) | Средние значения для образцов 1—8 с поправкой на степень катагенеза |
|------------------------------|---|---|
| | Частотный фактор, с ⁻¹ | |
| | 2.34·10 ¹³ * | |
| | Куонам-1 | Куонам-1м |
| 42 | — | — |
| 44 | 0.000 | 0.000 |
| 46 | 0.009 | 0.009 |
| 48 | 0.006 | 0.005 |
| 50 | 0.163 | 0.241 |
| 52 | 0.615 | 0.557 |
| 54 | 0.151 | 0.137 |
| 56 | 0.039 | 0.035 |
| 58 | 0.004 | 0.004 |
| 60 | 0.005 | 0.005 |
| 62 | — | — |
| 64 | 0.001 | 0.001 |
| 66 | 0.001 | 0.001 |
| 68 | — | — |
| 70 | — | — |
| 72 | 0.007 | 0.006 |

*Среднее геометрическое.

этих районах иниканской свитой, были существенно меньше. Оценить максимальные глубины погружения куонамской НГПТ в районе скв. Усть-Майская-366 затруднительно. Судя по приведенным выше данным общего пиролиза (см. табл. 1; рис. 5, 6), они были значительнее, чем в двух первых случаях, что привело к большей преобразованности керогенов образцов скв. Усть-Майская-366.

Таким образом, для реконструкции средних (эффективных) кинетических характеристик керогенов куонамской НГПТ целесообразно использовать данные по керогенам образцов из скважин 5, 10 Серкинского участка и Тит-Эбя-6. Результаты оценки индивидуальных кинетических параметров этих керогенов по (8) приведены в табл. 2 (образцы 1—8). На их основе дана оценка средних эффективных кинетических характеристик керогена куонамской НГПТ на текущий момент (Куонам-1) (табл. 3).

Учитывая возможность частичного преобразования эталонных образцов в природных условиях, была выполнена реконструкция начального распределения лабильной массы керогена по энергиям активации. Решение обратной по времени задачи (1), (2) для скоростей нагрева, которые можно считать характерными для нижнесреднекембрийских отложений, не нагревавшимися более 100—110 °С, показыва-

ет, что при принятом частотном факторе $A = 2.34 \cdot 10^{13} \text{с}^{-1}$ преобразования затронут компоненты с энергиями активации менее 52 ккал/моль (см. табл. 3).

В оценке средних (эффективных) кинетических характеристик, исследуемых керогенов (см. табл. 3) единственной значимой компонентой в этом диапазоне является компонента с энергией активации 50 ккал/моль. Оценки долей лабильной массы керогена для компонент с меньшими энергиями активации очевидно незначимы, и реконструкция их начальных значений не может быть корректна. С этими оговорками и если принять, что исследуемые керогены потеряли за счет термодеструкции в природных условиях около 10 % лабильной массы, можно реконструировать распределение ее долей по энергиям активации. Результат оценки средних эффективных кинетических характеристик керогена куонамской НГПТ с поправкой на частичную преобразованность (Куонам-1м) до коэффициента трансформации 10 % также представлен в табл. 3.

На основе осредненных (эффективных) оценок кинетических параметров керогенов куонамской НГПТ выполнено сравнение полученной эффективной кинетической модели керогена с моделями керогенов различного генезиса, известными из литературы.

Как уже упоминалось выше, непосредственное сравнение кинетических характеристик керогенов (распределений лабильной массы по энергиям активации и частотных факторов) не вполне корректно, в том числе вследствие эффекта компенсации сдвига распределения лабильной массы керогена по шкале энергий изменением значения частотного фактора. Тем более сравнение затруднено, когда используются структурно не совпадающие кинетические модели (непрерывная, дискретная с единым или изменяющимся частотным фактом и т. д.). В этом случае удобнее сравнивать кривые интенсивности генерации или потери массы, рассчитанные для единой температурной истории, например, при фиксированных скоростях нагрева в диапазоне, соответствующих природным условиям.

В настоящей работе для сравнения кинетических характеристик керогенов использовалась модель, в которой нижнесреднекембрийская толща возрастом ~510 млн лет с постоянными скоростями погружалась на глубины от 1.4 до 4.6 км. При постоянном температурном градиенте 40 °C/км это соответствует диапазону максимальных температур от 55 до 185 °C и скоростям нагрева в диапазоне от 0.11 до 0.36 °C/млн лет.

Расчеты кривых интенсивности выхода продуктов термодеструкции и потери лабильной массы керогена были выполнены для кинетических параметров, соответствующих образцам 1—8 (см. табл. 2), для осредненных (эффективных) керогенов куонамской НГПТ (см. табл. 3) и кинетических характеристик керогенов, известных из литературы [Pepper, Corvi, 1995; Behar et al., 1997; Ungerer, Pelet, 1997]. Для индивидуальных керогенов 1—8 (см. табл. 2) на графике (рис. 9) приведены огибающие кривые, соответствующие минимальным и максимальным значениям расчетных кривых интенсивности и потери массы. На том же рис. 9 представлены кривые для среднего (эффективного) керогена (Куонам-1).

Расчеты кривых интенсивности выхода продуктов термодеструкции и потери лабильной массы керогена для кинетических параметров, осредненных (эффективных) керогенов куонамской НГПТ Куо-

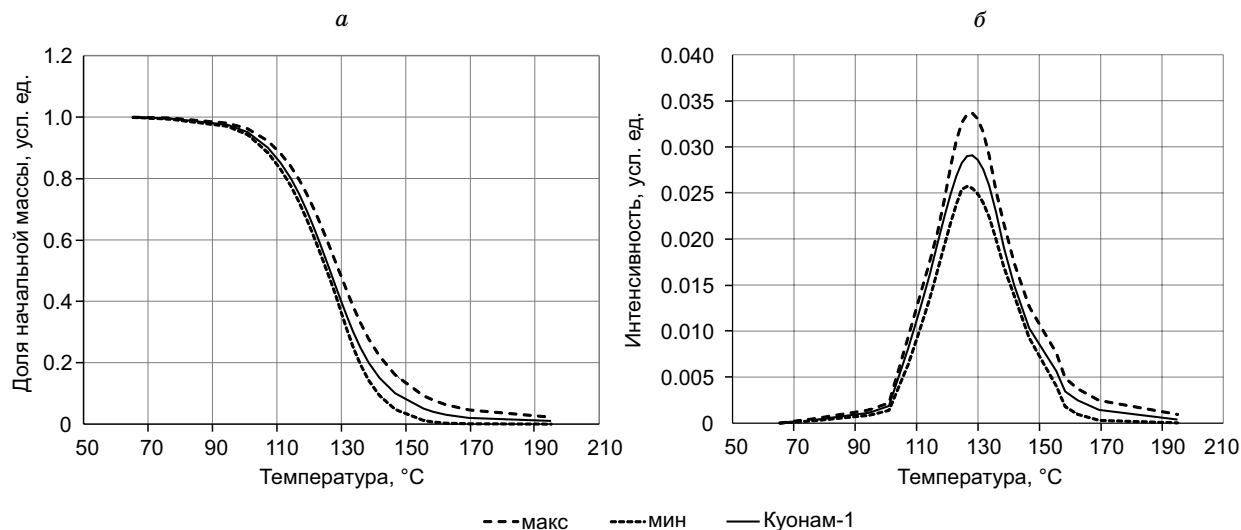


Рис. 9. Потери единичной начальной лабильной массы керогена (а) и интенсивность выхода продуктов термодеструкции (б) от максимальной достигнутой температуры для условной НГПТ нижнесреднекембрийского возраста (510 млн лет), рассчитанные по кинетическим характеристикам керогенов образцов 1—8 и осредненного (эффективного) керогена Куонам-1.

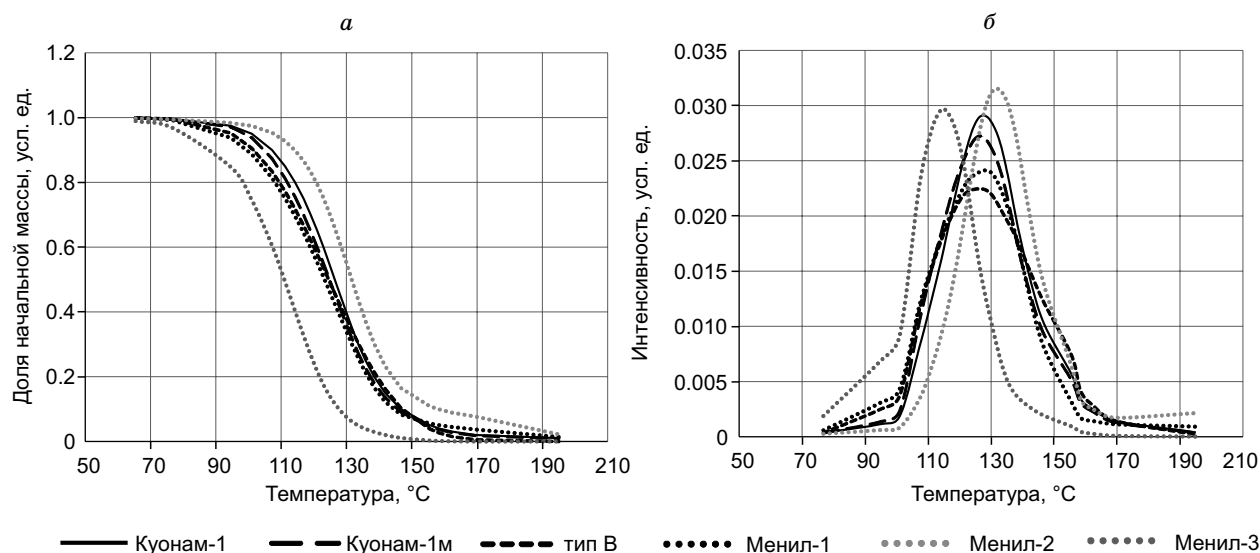


Рис. 10. Потеря единичной начальной лабильной массы керогена (а) и интенсивность выхода продуктов термодеструкции (б) от максимальной достигнутой температуры для условной НГПТ нижне-несреднекембрийского возраста (510 млн лет),

рассчитанные по кинетическим характеристикам керогенов Менил-1, -2, -3 [Ungerer, Pelet, 1987], керогена тип В [Pepper, Corvi, 1995] и осредненных (эффективных) керогенов Куонам-1 и Куонам-1м (с поправкой на потери массы при природной термодеструкции).

нам-1 и Куонам-1м (с поправкой на потери массы при природной термодеструкции) и кинетических характеристик керогенов, известных из литературы: Менил-1, -2, -3³ [Ungerer, Pelet, 1987; Behar et al., 1997] и эффективный кероген типа В [Pepper, Corvi, 1995], представлены на рис. 10.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Из рисунка 9 видно, что расчетные кривые потери массы и интенсивности генерации для среднего (эффективного) керогена (Куонам-1) незначительно отклоняются от соответствующих минимальным и максимальным значениям расчетных кривых для индивидуальных керогенов (1—8, см. табл. 2.). В соответствии с этой моделью керогена (Куонам-1) заметная генерация нафтидов (без учета верхней зоны газообразования) начнется при температурах более 95 °С, 90 % начального нафтидного потенциала будет реализовано в диапазоне 101—156 °С, 80 % потенциала будет реализовано в диапазоне 107—147 °С, наибольшей интенсивности процесс генерации достигает при 128 °С.

Как уже говорилось выше, на рис. 10 приведены расчетные кривые интенсивности выхода продуктов термодеструкции и потери лабильной массы керогена для осредненных (эффективных) керогенов куонамской НГПТ Куонам-1 и Куонам-1м и кинетических характеристик керогенов, известных из литературы: Менил-1, -2, -3 [Ungerer, Pelet, 1987; Behar et al., 1997] и эффективный кероген типа В [Pepper, Corvi, 1995]. Для задания кинетических характеристик керогена типа В применяется непрерывная модель распределения по энергиям активации (модель Бритиш Петролеум — ВР). Все керогены, использовавшиеся для сравнения, относятся по классификации IPR к типу II. Некоторые из них (Менил-2, тип В) ранее использовались при бассейновом моделировании нефтегазовых систем, включающих куонамскую НГПТ [Ярославцева, Носков, 2021; Сафронов и др., 2022; Ярославцева, Бурштейн, 2022; Росляк и др., 2023].

В первую очередь следует отметить, что для модифицированного керогена Куонам-1м диапазон реализации нафтидного потенциала ожидаемо, хотя и незначительно, сместился в область более низких температур по сравнению с керогеном Куонам-1. Генерация 90 % начального нафтидного потенциала керогеном Куонам-1м будет реализована в диапазоне 97—154 °С, 80 % потенциала — в диапазоне 103—145 °С, наибольшей интенсивности процесс генерации достигает при 127 °С.

³ Характеристики керогенов Менил-1 и -3 известны из документации системы бассейнового моделирования Temis Flow (Beicip Franlab).

Кинетические характеристики керогенов Менил-1 и тип В при проекции на модельную нижнесреднекембрийскую НГПТ дают очень близкие результаты. Для керогена Менил-1 генерация 90 % начального потенциала произойдет в диапазоне 94—158 °С, 80 % потенциала будет реализовано в диапазоне 100—145 °С, наибольшей интенсивности процесс генерации достигает при 128 °С. Для керогена тип В генерация 90 % начального потенциала произойдет в диапазоне 94—150 °С, 80 % потенциала будет реализовано в диапазоне 102—147 °С, наибольшей интенсивности процесс генерации достигает при 126 °С.

Таким образом, отличия между керогенами Куонам-1, Куонам-1м, Менил-1 и Тип В с точки зрения динамики реализации их генерационного потенциала, скорее всего, лежат в пределах точности выполненных построений и возможных палеотермических реконструкций для реальных объектов прогноза.

Различия с керогенами Менил-2 и Менил-3 более значимы (см. рис. 10). В частности, для керогена Менил-2 реализация 90 % начального потенциала произойдет в диапазоне 108—175 °С, 80 % потенциала будет реализовано в диапазоне 113—162 °С, наибольшей интенсивности процесс генерации достигает при 132 °С. Использование характеристик этого керогена при моделировании динамики генерации в куонамской НГПТ могло привести к определенным запаздываниям в оценке времен реализации главных фаз генерации нафтидов. Принимая характерную скорость нагрева куонамской НГПТ равной 0.25 °С/млн лет, величина отклонения могла составлять порядка 20—25 млн лет.

Следует отметить, что выполненные оценки не затрагивали такой важной величины, как начальный генерационный потенциал, критически влияющей на оценки масштабов генерации нафтидов. Этот параметр может быть реконструирован на основе полученных оценок кинетических характеристик куонамской НГПТ и известных оценок текущего генерационного потенциала [Парфенова и др., 2004, 2009, 2010, 2022; Болдушевская и др., 2007; Дахнова и др., 2014; Горлов и др., 2022; Парфенова, 2022; и др.]. При региональных оценках рекомендуем принимать его в диапазоне 550—700 мг УВ/г C_{орг}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении регионального историко-генетического («бассейнового») моделирования процессов генерации углеводородов в куонамской свите и ее аналогах (куонамской НГПТ) в качестве первого приближения можно принимать кинетические характеристики керогенов Куонам-1, Куонам-1м или близких к ним по характеристикам керогенов Менил-1 и тип В. Для моделей отдельных районов развития куонамской НГПТ эффективные кинетические характеристики, по возможности, следует сопоставлять с результатами исследований (в первую очередь пиролитических) образцов, отобранных в их пределах. Естественно, при вовлечении в анализ дополнительных фактических данных полученные оценки эффективных кинетических характеристик керогенов куонамской нефтегазопроизводящей толщи могут быть скорректированы.

Авторы глубоко благодарны К.В. Долженко (ИНГГ СО РАН) и коллективу лаборатории органической геохимии ВНИГНИ, выполнившим специализированные пиролитические исследования образцов куонамской НГПТ.

Работа выполнена в рамках научных тем государственной программы ФНИ FWZZ-2022-0011 «Органическая геохимия нефтепроизводящих пород и нафтидов, геохимические предпосылки нефтегазоносности протерозойских и фанерозойских осадочных бассейнов Сибири и Республики Саха (Якутия), включая Арктическую зону» и FWZZ-2022-0008 «Цифровые геолого-геофизические модели Лено-Тунгусской и Лено-Вилюйской нефтегазоносных провинций, анализ закономерностей размещения нефтяных и газовых месторождений, оценка перспектив нефтегазоносности в основных продуктивных комплексах верхнего протерозоя и фанерозоя, включая карбонатные горизонты венда и кембрия с трудноизвлекаемыми ресурсами, изучение влияния интрузий траппов на нефтегазоносность».

ЛИТЕРАТУРА

Асташкин В.А., Варламов А. И., Губина Н.К., Еханин А.Е., Переладов В.С., Роменко В.И., Сухов С.С., Умперович Н.В., Федоров А.Б., Федянин А.П., Шишкин Б.Б., Хобня Е.И. Геология и перспективы нефтегазоносности рифовых систем кембрия Сибирской платформы. М., Недра, 1984, 181 с.

Баженова Т.К., Маргулис Е.А. Оценка ресурсов сланцевых толщ востока России // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2015, № 5, с. 25—30.

Баженова Т.К., Дробот Д.И., Евтушенко В.М., Кащенко С.А., Конторович А.Э., Макаров К.К., Савицкий В.Е., Самсонов В.В., Шабанов Ю.Я., Шишкин Б.Б. Рассеянное органическое вещество в отложениях кембрия Сибирской платформы // Геохимия нефтегазоносных толщ кембрия Сибирской платформы. Новосибирск, 1972, с. 4—18. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 139).

Баженова Т.К., Белецкая С.Н., Беляева Л.С. Органическая геохимия палеозоя и допалеозоя Сибирской платформы и прогноз нефтегазоносности. Л., Недра, 1981, 211 с.

Баженова Т.К., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Лебедев В.С., Можегова С.В., Ларкин В.Н., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С., Грайзер Э.М., Киселев С.М., Киселева Ю.А., Горюнова Е.А., Борисова Л.Б. Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего—среднего кембрия Сибирской платформы. М., ВНИГНИ, 2014, 124 с.

Бахтуров С.Ф., Евтушенко В.М., Переладов В.С. Куонамская битуминозная карбонатно-сланцевая формация. Новосибирск, Наука, 1988, 160 с.

Болдушевская Л.Н., Филипцов Ю.А., Переладов В.С. История нефтегазообразования в отложениях куонамской свиты северо-восточной части Сибирской платформы // Геология и минеральные ресурсы Красноярского края. Красноярск, КНИИГиМС, 2007, вып. 8, с. 70—74.

Брахfogель Ф.Ф. Геологические аспекты кимберлитового магматизма северо-востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ СО АН СССР, 1984, 128 с.

Бурштейн Л.М., Жидкова Л.В., Конторович А.Э., Меленевский В.Н. Модель катагенеза органического вещества (на примере баженовской свиты) // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (6), с. 1070—1078.

Бурштейн Л.М., Дешин А.А., Парфенова Т.М., Долженко К.В., Козырев А.Н., Ярославцева Е.С. Первые данные о кинетических характеристиках керогенов куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия // Успехи органической геохимии. Материалы 2-й Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Н.Б. Вассоевича и 95-летию со дня рождения заслуженного геолога РСФСР, проф. С.Г. Неручева (г. Новосибирск, 5—6 апреля 2022 г.), Новосибирск, НГУ, 2022, с. 27—30, doi: 10.25205/978-5-4437-1312-0-27-30.

Волков В.А., Олейник Е.В., Оксенойд Е.Е., Солопахина Л.А. К вопросу о типе органического вещества пород баженовской свиты // Вестник недропользователя, 2016а, № 28, с. 3—18.

Волков В.А., Олейник Е.В., Оксенойд Е.Е., Сидоров А.А. Строение и генерационный потенциал баженовской свиты на территории центральной части Западной Сибири // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2016б, № 3, с. 79—98.

Геология нефти и газа Сибирской платформы / Под ред. А.Э. Конторовича, В.С. Суркова, А.А. Трофимука. М., Недра, 1981, 552 с.

Гончаров И.В., Самойленко В.В., Обласов Н.В., Фадеева С.В., Веклич М.А., Кашапов Р.С., Трушков П.В., Бахтина Е.С. Типы и катагенез органического вещества баженовской свиты и ее возрастных аналогов // Нефтяное хозяйство, 2016, № 10, с. 20—25.

Горлов Д.А., Левшунова С.П., Алференок А.В. Тектонический аспект нефтегазоносности куонамской свиты нижнего—среднего кембрия Восточной Сибири // Тектоника и геодинамика земной коры и мантии: фундаментальные проблемы-2022. Материалы LIII тектонического совещания, Москва, 01—05 февраля 2022 года. М., ГЕОС, 2022, т. 1, с. 140—144.

Губин И.А., Конторович А.Э., Моисеев С.А., Фомин А.М., Ярославцева Е.С. Выделение очагов генерации углеводородов в куонамской свите в Северо-Тунгусской НГО с использованием сейсмических данных // Интерэкспо Гео-Сибирь. Новосибирск, 2018, т. 2, с. 47—55, doi: 10.18303/2618-981X-2018-2-47-55.

Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Можегова С.В. Генерационные характеристики ОВ и распределение биомаркеров в битумоидах нефтематеринских пород рифея, венда и кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 953—961.

Дивина Т.А., Егорова Л.И., Салихов А.А., Старосельцев В.С., Белобородова Г.В. Новые материалы по стратиграфии докембрия и кембрия северо-востока Тунгусской синеклизы // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (7), с. 23—33.

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ СО РАН, 2003, 160 с.

Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Моисеев С.А., Черных А.В., Новиков Д.А., Бурштейн Л.М., Долженко К.В., Рогов В.И., Мельник Д.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Прямые признаки нефтегазоносности и нефтематеринские отложения Суханского осадочного бассейна Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (10), с. 1472—1487, doi: 10.15372/GiG2019119.

Килина Л.И., Конторович А.Э., Малюшко Л.Д., Савицкий В.Е., Шишкин Б.Б. Основные черты геохимии и литологии Алданского яруса северо-западной части Сибирской платформы // Материалы по литологии и геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, 1968, с. 116—131. (Труды СНИИГиМС, вып. 78).

Козырев А.Н., Бурштейн Л.М. Программа расчета кинетических параметров керогена: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / А.Н. Козырев. № 2018665046, заявка № 2018662159 от 02.11.2018, зарегистрировано 29.11.2018, RU.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с.

Конторович А.Э., Савицкий В.Е. К палеографии Сибирской платформы в раннюю и среднюю кембрийские эпохи // Вопросы литологии и палеографии Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1970, с. 95—108. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 106).

Конторович А.Э., Евтушенко В.М., Ивлев Н.Ф., Ларичев А.И. Закономерности накопления органического вещества на территории Сибирской платформы в докембрии и кембрии // Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. М., Наука, 1981, с. 19—42.

Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Лившиц В.Р., Рыжкова С.В. Главные направления развития нефтяного комплекса России в первой половине XXI века // Вестник РАН, 2019, т. 89, № 11, с. 1095—1104, doi: 10.31857/S0869-587389111095-1104.

Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Лившиц В.Р. Теория нафтидогенеза: количественная модель эволюции аквагенного органического вещества в катагенезе // Геология и геофизика, 2021, т. 62 (8), с. 1026—1047, doi: 10.15372/GiG2021119.

Корн Г.А., Корн Т.М. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., Наука, 1978, 277 с.

Космачева А.Ю., Федорович М.О. Куонамский комплекс как новое направление по наращиванию минерально-сырьевой базы углеводородов на территории Лено-Вилуйской нефтегазоносной провинции // Нефтегазовое дело, 2021а, т. 19, № 3, с. 28—35, doi: 10.17122/ngdelo-2021-3-28-35.

Космачева А.Ю., Федорович М.О. К вопросу о нефтегазопроизводящих толщах центральной части Логгорского вала на основе одномерного моделирования нефтегазоносных систем (Андыхское месторождение, Республика Саха (Якутия)) // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2021б, т. 16, № 1, doi: 10.17353/2070-5379/7_2021.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геологии. М., Наука, 1987, 143 с.

Масленников М.А., Сухов С.С., Соболев П.Н., Наумова Е.Г., Процко А.Н., Ракитина И.В., Константинова О.Л. Перспективы нефтегазоносности кембрийских барьерных рифовых систем Сибирской платформы в свете новых геолого-геофизических данных // Геология нефти и газа, 2021, № 4, с. 29—50, doi: 10.31087/0016-7894-2021-4-29-50.

Меленевский В.Н. Методические рекомендации по применению пиролитических методов моделирования в органической геохимии. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1991, 48 с.

Мельников Н.В. Венд-нижнекембрийский солеродный бассейн Сибирской платформы (стратиграфия, история развития). Новосибирск, СНИИГГиМС, 2018, 177 с.

Парфенова Т.М. Геохимические предпосылки нефтегазоносности отложений палеозоя арктических бассейнов Сибирской платформы и шельфа моря Лаптевых // Успехи органической геохимии. Материалы 2-й Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Н.Б. Вассоевича и 95-летию со дня рождения заслуженного геолога РСФСР, проф. С.Г. Неручева (г. Новосибирск, 5—6 апреля 2022 г.), Новосибирск, ИПЦ НГУ, 2022, с. 208—211, doi:10.25205/978-5-4437-1312-0-208-211.

Парфенова Т.М., Бахтуров С.Ф., Шабанов Ю.Я. Органическая геохимия нефтепроизводящих пород куонамской свиты кембрия (восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 911—923.

Парфенова Т.М., Коровников И.В., Меленевский В.Н., Эдер В.Г. Геохимические предпосылки нефтеносности кембрийских отложений Лено-Амгинского междуречья (юго-восток Сибирской платформы) // Геология нефти и газа, 2009, № 1, с. 87—91.

Парфенова Т.М., Конторович А.Э., Борисова Л.С., Меленевский В.Н. Кероген куонамской свиты кембрия (северо-восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 357—367.

Парфенова Т.М., Мельник Д.С., Коровников И.В. Геохимические предпосылки нефтеносности пород иниканской свиты нижнего и среднего кембрия на юго-востоке Сибирской платформы // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2022, № 11с, с. 64—71, doi: 10.20403/2078-0575-2022-11с-64-71.

Росляк И.Е., Данцова К.И., Монакова А.С. Оценка перспектив нефтегазоносности Ленской ветви Предверхоанского краевого прогиба на основе бассейнового моделирования // Нефтяное хозяйство, 2023, № 5, с. 52—56, doi: 10.24887/0028-2448-2023-5-52-56.

Савицкий В.Е., Евтушенко В.М., Егорова Л.И., Конторович А.Э., Шабанов Ю.Я. Кембрий Сибирской платформы (юдомо-оленинский тип разреза. Куонамский комплекс отложений). 1972, 198 с. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 130).

Савчик Д.М., Болдушевская Л.Н. Двухмерное моделирование осадочного бассейна на юге Анабарской антеклизы // Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии : Материалы V Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 45-летию Геологического института СО

РАН, Улан-Удэ, 27–31 августа 2018 года. Улан-Удэ, Бурятский государственный университет, 2018, с. 332—334.

Сафронов П.И., Бурштейн Л.М., Губин И.А., Конторович А.Э., Коровников И.В., Парфенова Т.М. История нефтегазообразования в кембрийском комплексе Вилюйской гемисинеклизы // Успехи органической геохимии. Материалы 2-й Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Н.Б. Вассоевича и 95-летию со дня рождения заслуженного геолога РСФСР, профессора С.Г. Неручева, Новосибирск, 05–06 апреля 2022 года. Новосибирск, НГУ, 2022, с. 242—244, doi: 10.25205/978-5-4437-1312-0-242-244.

Сухов С.С., Шабанов Ю.Я., Пегель Т.В., Сараев С.В., Филиппов Ю.Ф., Коровников И.В., Сундуков В.М., Федоров А.Б., Варламов А.И., Ефимов А.С., Конторович В.А., Конторович А.Э. Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Кембрий Сибирской платформы. Т. 1. Стратиграфия. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2016, 497с.

Соболев П.Н. О перспективах добычи сланцевой нефти в куонамской битуминозной формации в Восточной Сибири // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2020, № 4 (44), с. 14—19, doi: 10.20403/2078-0575-2020-4-14-19.

Соболев П.Н., Сухоручко В.И., Анциферова О.А. Аналоги доманикоидных отложений куонамской свиты на западе Сибирской платформы // Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции (11—15 окт. 2010 г.), ИНГГ СО РАН, 2010, с. 315—319.

Филиппов Ю.А., Мельников Н.В., Ефимов А.С., Вальчак В.И., Горюнов Н.А., Евграфов А.А., Смирнов Е.В., Щербаков В.А., Култышев В.Ю. Нижнесреднекембрийский рифогенный барьер на севере Сибирской платформы — объект первоочередных нефтегазопроисловых работ // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014, № 2 (18), с. 25—35.

Ярославцева Е.С., Носков И.И. Динамика генерации углеводородов куонамским комплексом Курейской синеклизы по материалам скважины Чириндинская 271 // Интерэкспо Гео-Сибирь, 2021, т. 2, № 1, с. 307—315, doi: 10.33764/2618-981X-2021-2-1-307-315.

Ярославцева Е.С., Бурштейн Л.М. Моделирование истории генерации углеводородов в куонамской свите Курейской синеклизы // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2022, т. 17, № 4, с. 1—16, doi: 10.17353/2070-5379/38_2022.

Ярославцева Е.С., Бурштейн Л.М., Конторович А.Э., Парфенова Т.М. Закономерности распределения содержания органического вещества в породах куонамской свиты и ее стратиграфических аналогов (кембрий Сибирской платформы) // Успехи органической геохимии. Материалы 2-й Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Н.Б. Вассоевича и 95-летию со дня рождения заслуженного геолога РСФСР, профессора С.Г. Неручева, Новосибирск, НГУ, 2022, с. 310—313, doi: 10.25205/978-5-4437-1312-0-310-313.

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., Espitalie J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation // Org. Geochem., 1997, v. 26 (5—6), p. 321—339.

Bro R., De Jong S. A fast non-negativity-constrained least squares algorithm // J. Chemom., 1997, v. 11 (5), p. 393—401.

Burnham A.K. Global chemical kinetics of fossil fuels. Cham, Springer, 2017, 323 p.

Kauerauf A.I., Hantschel T. Fundamentals of basin and petroleum systems modeling. Dordrecht — Heidelberg — London — New York, Springer, 2009, 476 p., doi: 10.1007/978-3-540-72318 9.

Pepper A.S., Corvi P.J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen // Mar. Pet. Geol., 1995, v. 12 (3), p. 291—319, doi: 10.1016/0264-8172(95)98381-E.

Sundararaman P., Merz P.H., Mann R.G. Determination of kerogen activation energy distribution // Energy Fuels, 1992, v. 6, p. 793—803.

Telnæs N., Isaksen G.H., Douglas A.G. A geochemical investigation of samples from the Volgian Bazhenov formation, Western Siberia, Russia // Org. Geochem., 1994, v. 21 (5), p. 545—558.

Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum formation and occurrence. 2nd ed. Berlin, Springer, 1984, 699 p.

Ungerer P., Pelet R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins // Nature, 1987, v. 327, p. 52—54, doi: 10.1038/327052a0.