

# **Теория нефтидогенеза: количественная модель эволюции аквагенного органического вещества в катагенезе**

Конторович А. Э., Бурштейн Л. М., Лившиц В. Р.

## **Аннотация**

Работа посвящена изучению эволюции состава рассеянного органического вещества баженовской свиты (Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн) и продуктов его преобразований в катагенезе. Рассмотрены балансовый и кинетический подходы к моделированию катагенетических преобразований органического вещества и его отдельных компонент, в первую очередь керогена. Показано, что изменение элементного состава керогена и масштабы новообразования нефтидов и неуглеводородных продуктов генерации могут быть количественно описаны в рамках упрощенной кинетической модели. Даны предварительные оценки параметров модели для усредненного керогена баженовского типа. Показано, что численное моделирование катагенетических превращений рассеянного органического вещества подтверждает правильность теории выделения главной фазы (зоны) нефтеобразования и главной фазы (зоны) газообразования.

## **Ключевые слова:**

Кероген, баженовская свита, нефтидогенез, высокоуглеродистые осадочные формации

**ТЕОРИЯ НАФТИДОГЕНЕЗА: КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ  
АКВАГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В КАТАГЕНЕЗЕ**

**А.Э. Конторович<sup>1,2</sup>, Л.М. Бурштейн<sup>1</sup>, В.Р. Лившиц<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

<sup>2</sup> *Тюменский государственный нефтегазовый университет 625000, Тюмень, ул.  
Володарского, 38, Россия*

<sup>3</sup> *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,  
Россия*

Работа посвящена изучению эволюции состава рассеянного органического вещества баженовской свиты (Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн) и продуктов его преобразований в катагенезе. Рассмотрены балансовый и кинетический подходы к моделированию катагенетических преобразований органического вещества и его отдельных компонент, в первую очередь керогена. Показано, что изменение элементного состава керогена и масштабы новообразования нафтидов и неуглеводородных продуктов генерации могут быть количественно описаны в рамках упрощенной кинетической модели. Даны предварительные оценки параметров модели для усредненного керогена баженовского типа. Показано, что численное моделирование катагенетических превращений рассеянного органического вещества подтверждает правильность теории выделения главной фазы (зоны) нефтеобразования и главной фазы (зоны) газообразования.

**Ключевые слова:** Кероген, баженовская свита, нафтидогенез, высокоуглеродистые осадочные формации

**ВВЕДЕНИЕ**

Баженовская свита по литологии, геохимии, роли в нефтегазоносности Западной Сибири, генезису – объект совершенно особый. Это не имеющее аналогов в Западной Сибири и имеющая немного аналогов в мире, гигантское, по площади распространения, накопление преимущественно органогенных пород. Для построения современной геологической модели баженовской свиты, ее эволюции в катагенезе и прогноза ее

нефтеносности первостепенное значение имеет исследование изменения в катагенезе состава и состояния органического вещества, одной из основных пороодообразующих ее компонент. Баженовский горизонт представляет собой не только нефтегазопроизводящую толщу, а и на значительной территории самостоятельный резервуар углеводородов. При анализе истории и условий формирования коллекторов баженовского горизонта, необходимо учитывать уникально высокое содержание керогена в его породах, а также динамику, массу и состав продуктов его преобразования.

Известно, что на заключительных стадиях диагенеза происходят литификация осадка и его превращение в породу [Страхов, 1960; Вассоевич, 1977; Вассоевич и др., 1979]. В катагенезе при погружении осадочной толщи в условиях возрастающих температур и давлений преобразование осадочных пород продолжаются. Процессы катагенеза проявляются, в частности, в превращении основной части fossilized органического вещества (протокерогена) в кероген. Этот процесс выражается в изменении элементного состава керогена, его химического состава и структуры, а также оптических характеристик и образовании широкого спектра жидких и газообразных соединений, значительную часть которых составляют нафтиды и метан. Одновременно глубокие изменения претерпевают и минеральные компоненты породы.

Параметрами, характеризующими уровень катагенетической преобразованности осадочных пород и органического вещества в их составе (керогена) являются отражательная способность витринита, содержание углерода в горючей массе керогена, температура максимальной скорости деструкции органического вещества при пиролизе, некоторые биомаркерные показатели, например, отношение концентраций новообразованного в катагенезе гопана  $T_s$  к биогенному  $T_m$  -  $T_s/T_m$  и др. Изменение этих показателей на площади в конкретном геологическом объекте позволяет построить карты катагенетических превращений органического вещества (карты градаций катагенеза). Эта задача для отражательной способности витринита в кровле юрских отложений Западно-Сибирского бассейна была решена, например, в [Конторович и др., 1967, 1975, 2009; Фомин, 2011 и др.]. В работе [Конторович и др., 2019a] была дана характеристика элементного состава керогена баженовского горизонта и рассмотрены закономерности изменения его состава в породах на разных градациях катагенеза.

Изучения параметров катагенетической преобразованности рассеянного органического вещества (РОВ) недостаточно для понимания и прогноза масштабов нефтегазообразования, эволюции пород, образования коллекторов и скоплений нефти в баженовской свите. **Цель и задача** настоящего исследования разработка и апробация

аппарата численного моделирования катагенетических превращений органического вещества, как основы для оценки масштабов генерации нефтидов и углеводородных компонент и прогноза нефтеносности баженовской свиты. В отличие от В.Н. Муратова [Муратов В.Н., 1954] мы понимаем вслед за Н.Б. Вассоевичем и В.А. Успенским термин нефтиды в несколько расширенном смысле. Под нефтидами здесь и ниже имеются в виду углеводородный газ ( $C_{2+}$ ), конденсат, битумоиды, нефть и всю гамму продуктов ее превращений, как в катагенезе, так и в криптогенезе.

Для решения поставленной задачи авторы проверили возможность, в рамках простейшей 1-2 стадийной модели, описать наблюдаемую картину изменения элементного состава керогена баженовской свиты и, возможно, близких ей по генезису, концентрации и природе органического вещества морских и озерных осадочных формаций, определить состав и последовательность новообразования жидких и газообразных продуктов преобразования керогена, а также, в первом приближении, параметры этой модели

## СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Существуют два основных подхода к оценке масштабов новообразования различных продуктов катагенеза РОВ. Условно их можно назвать «балансовым» и «кинетическим». Балансовый подход дает макроописание процесса и исходит только из рассмотрения начального и конечного состояний, задаваемых элементным составом керогена, и предположения о составе соединений, образующихся в процессе перехода из первого состояний во второе. Основы такого подхода для углей были разработаны В.А. Успенским [1954] и адаптированы для пород с высокими концентрациями аквагенного органического вещества А.Э. Конторовичем и Е.А. Рогозиной [Конторович, Рогозина, 1967; Конторович и др., 1975], С.Г. Неручевым и Е.А. Рогозиной [Неручев и др., 1974; Неручев, Рагозина, 1998], А.Э. Конторовичем и В.Р. Лившицем [Конторович и др., 2013]. В.А. Успенский предполагал, что при катагенезе углей образуются  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ . А.Э. Конторович и Е.А. Рогозина предполагали для аквагенного органического вещества более широкий спектр новообразующихся продуктов ( $CH_4$ , нефтиды (углеводороды  $C_2$ - $C_{40+}$ , смолы и асфальтены) в виде битумоидов, нефти, конденсатов,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ).

Кинетический подход исходит из задания начальной массы керогена и ее распределения по компонентам с различающимися химико-кинетическими характеристиками. Он описывает динамику катагенетических превращений керогена и позволяет разделить массу соединений, образующихся в результате катагенетической деструкции керогена ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ), во времени.

Исторически моделирование процессов катагенеза РОВ баженовской свиты началось с применения балансового подхода [Конторович, Рогозина, 1967; Конторович и др., 1975 и др.]. В настоящее время большее применение находят разные варианты кинетического метода [Бурштейн и др., 1997, 2015; Конторович и др. 2013а; Гончаров и др., 2016; Дешин и др. 2017; Дешин, Бурштейн 2018; Кашапов и др. 2019; Deshin et al., 2018; Fjellanger et al., 2010; Goncharov et al., 2021; Safronov et al., 2018]. Следует отметить, что в перечисленных выше работах, реализовавших кинетический подход, рассматривалась только генерация нафтидов и не учитывалась генерация неуглеводородистых продуктов деструкции керогена.

Рассмотрим особенности применения названных подходов для моделирования процессов генерации нафтидов и других продуктов катагенетической деструкции органического вещества.

**Балансовый метод.** Балансовый подход базируются на нескольких принципиальных допущениях, впервые достаточно четко сформулированных В.А. Успенским [1954] применительно к гумусовым углям. Поскольку террагенное рассеянное органическое вещество и угли тождественны по химической структуре и составу предложенная В.А. Успенским схема применима и к нему [Успенский и др., 1958]. Позже стало ясно, что при определенных изменениях она применима и к аквагенному органическому веществу [Конторович, Рогозина, 1967]. В обобщенном виде этот подход опирается на ряд допущений.

1. При диагенезе и катагенезе реализуется ряд последовательных стадий превращений органического вещества (керогена, протокерогена). При описании этих превращений учитываются только основные по массе элементы, формирующие структуру живого вещества и продукты его фоссилизации в осадках и породах – С, Н, О, N и S. Содержанием остальных элементов, преимущественно фосфора и некоторых металлов (Fe, Mg, V, U и др.) при таком рассмотрении, пренебрегают.

2. В процессе катагенетических преобразований кероген теряет массу в виде определенного набора соединений. Обычно в соответствии с натурными и лабораторными наблюдениями считается, что это –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m\text{NSO}$  (нафтиды – битумоиды, битумы, нефть - углеводороды  $\text{C}_2\text{-C}_{40+}$ , смолы и асфальтены, конденсат),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ .

3. Возможностью выделения элементов в свободном виде, как и вовлечения в реакции преобразования вещества из внешних источников в катагенезе в отличие от диагенеза, как правило, пренебрегают. Внедрение в структуру органического вещества серы и кислорода на этапе диагенеза известны и хорошо изучены [Конторович и др., 1974].

4. Вводится (вслед за В.А. Успенским) естественное физическое предположение, что массы всех продуктов деструкции керогена неотрицательны, при этом в соответствии с натурными наблюдениями, учитывается, что в протокатагенезе, а также на заключительных фазах метагенеза и в апокатагенезе из углеводородов генерируется только метан.

Предположения, сделанные В.А. Успенским для гумусовых углей, в полной мере справедливы и для РОВ. Для аквагенного органического вещества необходимо учитывать также новообразование при катагенезе помимо метана углеводородных газов  $C_2-C_4$  и всей гаммы углеводородных и гетероциклических соединений, свойственных нефти -  $C_nH_mNSO$  (битумоид, нефть) [Конторович, Рогозина, 1967]. Пренебрежение в балансе этими продуктами завышает массы генерируемых углеводородных газов. [Конторович, Рогозина, 1967, Конторович и др., 1975 и др.].

На основе сформулированных выше допущений можно получить интервальные оценки масс продуктов катагенетического преобразования органического вещества. Введение некоторых дополнительных ограничений и связей, например, на содержание функциональных карбоксильных и гидроксильных групп [Богородская 1973; Радченко, Рогозина 1975; Богородская и др., 2005] или на масштабы новообразования углеводородов тяжелее метана позволяет сузить интервальные оценки.

Приведем формализм балансового метода. Рассмотрим кероген на двух стадиях катагенеза «1» и «2».

Содержания главных элементов керогена ( $C, H, N, S, O$ ) на этих стадиях обозначим  $\rho_C^i, \rho_H^i, \rho_N^i, \rho_S^i, \rho_O^i$ , где ( $i=1, 2$  - обозначает стадию катагенеза).

Долю каждого элемента в продуктах генерации обозначим  $\delta_e^n$ , причем верхний индекс соответствует продукту генерации, а нижний - элементу, например,  $\delta_C^{CO_2}$  - доля углерода в углекислом газе,  $\delta_H^{CH_4}$  - доля водорода в метане и т.п. Количество генерируемых веществ обозначим  $q_{H_2O}, q_{CH_4}, q_{H_2S}, q_{NH_3}, q_{CO_2}$ .

Количество ОВ на 1 этапе -  $Q_1$ , а на 2 этапе -  $Q_2$ . Тогда баланс элементов опишется системой из пяти уравнений:

$$\begin{cases} Q_1 \cdot \rho_C^1 - Q_2 \cdot \rho_C^2 = \delta_C^{CO_2} \cdot q_{CO_2} + \delta_C^{CH_4} \cdot q_{CH_4}, \\ Q_1 \cdot \rho_H^1 - Q_2 \cdot \rho_H^2 = \delta_H^{H_2O} \cdot q_{H_2O} + \delta_H^{H_2S} \cdot q_{H_2S} + (1 - \delta_C^{CH_4}) \cdot q_{CH_4} + (1 - \delta_N^{NH_3}) \cdot q_{NH_3}, \\ Q_1 \cdot \rho_O^1 - Q_2 \cdot \rho_O^2 = (1 - \delta_C^{CO_2}) \cdot q_{CO_2} + (1 - \delta_H^{H_2O}) \cdot q_{H_2O}, \\ Q_1 \cdot \rho_N^1 - Q_2 \cdot \rho_N^2 = \delta_N^{NH_3} \cdot q_{NH_3}, \quad Q_1 \cdot \rho_S^1 - Q_2 \cdot \rho_S^2 = (1 - \delta_H^{H_2S}) \cdot q_{H_2S}. \end{cases} \quad (1)$$

Из этой системы можно получить выражения для  $q_j$ :

$$q_j = A_j^1 \cdot Q_1 - A_j^2 \cdot Q_2, (j - H_2O, CO_2, CH_4, NH_3, H_2S);$$

$$A_{H_2O}^i = \frac{\delta_C^{CO_2}(1 - \delta_C^{YB}) \cdot \rho_0^i - (1 - \delta_C^{YB})(1 - \delta_C^{CO_2}) \cdot \rho_C^i + \delta_C^{YB}(1 - \delta_C^{CO_2}) \left( \rho_H^i - \frac{\delta_H^{H_2S}}{1 - \delta_H^{H_2S}} \rho_S^i - \frac{1 - \delta_N^{NH_3}}{\delta_N^{NH_3}} \rho_N^i \right)}{\delta_C^{CO_2} + \delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{YB} - \delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{CO_2} - \delta_C^{YB} \cdot \delta_C^{CO_2}},$$

$$A_{CO_2}^i = \frac{\delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{YB} \cdot \rho_0^i + (1 - \delta_H^{H_2O})(1 - \delta_C^{YB}) \cdot \rho_C^i - (1 - \delta_H^{H_2O}) \delta_C^{YB} \left( \rho_H^i - \frac{\delta_H^{H_2S}}{1 - \delta_H^{H_2S}} \rho_S^i - \frac{1 - \delta_N^{NH_3}}{\delta_N^{NH_3}} \rho_N^i \right)}{\delta_C^{CO_2} + \delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{YB} - \delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{CO_2} - \delta_C^{YB} \cdot \delta_C^{CO_2}},$$

$$A_{YB}^i = \frac{\delta_H^{H_2O} \cdot (1 - \delta_C^{CO_2}) \rho_C^i - \delta_C^{CO_2} \cdot \delta_H^{H_2O} \cdot \rho_0^i + (1 - \delta_H^{H_2O}) \cdot \delta_C^{CO_2} \left( \rho_H^i - \frac{\delta_H^{H_2S}}{1 - \delta_H^{H_2S}} \rho_S^i - \frac{1 - \delta_N^{NH_3}}{\delta_N^{NH_3}} \rho_N^i \right)}{\delta_C^{CO_2} + \delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{YB} - \delta_H^{H_2O} \cdot \delta_C^{CO_2} - \delta_C^{YB} \cdot \delta_C^{CO_2}},$$

$$A_{NH_3}^i = \frac{\rho_N^i}{\delta_N^{NH_3}}; \quad A_{H_2S}^i = \frac{\rho_S^i}{1 - \delta_H^{H_2S}}; \quad i = 1, 2.$$

Система (1) недоопределена, поскольку одна из двух величин  $Q_1, Q_2$  неизвестна. Поэтому В.А. Успенский предложил ее дополнить физически оправданными неравенствами естественное физическое предположение (см. выше - массы всех продуктов деструкции керогена неотрицательны):

$$q_{H_2O}, q_{CO_2}, q_{CH_4}, q_{NH_3}, q_{H_2S} \geq 0.$$

При физически допустимых значениях коэффициентов  $\rho$  это приводит к ограничению на  $Q_1, Q_2$ :

$$B_1 Q_1 \geq Q_2 \geq B_2 Q_1,$$

что позволяет оценивать изменение массы керогена при катагенезе, а, следовательно, масштабы генерации и эмиграции всех продуктов катагенеза, выписанных выше.

Существуют модификации схемы Успенского, учитывающие количества летучих, выделяющихся при техническом анализе углей [Линецкий, 1962, Конторович 1964], но справедливость использования этого технологического параметра подвергали сомнению и В.А. Успенский, и А.Э. Конторович (устные личные беседы).

А.Э. Конторович и Е.А. Рогозина [1967] предложили модификацию системы В.А. Успенского, позволяющую учесть новообразование битумоида и косвенно его эмиграцию.

Пусть содержание битумоида в РОВ (битумоидный коэффициент) на первой стадии  $\beta_1$ , а на второй –  $\beta_2$ . Состав автохтонного битумоида  $\rho_C^{i\beta}, \rho_H^{i\beta}, \rho_N^{i\beta}, \rho_S^{i\beta}, \rho_O^{i\beta}$  ( $i = 1, 2$ ), состав нерастворимого ОБ (НОВ)  $\rho_C^{iHOB}, \rho_H^{iHOB}$  и т.д.

Тогда уравнения баланса запишутся следующим образом:

$$Q_1 \left( (1 - \beta_1) \rho_j^{1HOB} + \beta_1 \rho_j^{1\beta} \right) - Q_2 (1 - \beta_2) \rho_j^{2HOB} + \beta_2 Q_2 \rho_j^{2\beta} = \sum_l \delta_j^l \cdot q \cdot l \quad (2)$$

$l \leftrightarrow UB, H_2O, H_2S, NH_3, CO_2; j \leftrightarrow C, H, N, S, O.$

Введя новые обозначения

$$\rho_j^i = (1 - \beta_i) \cdot \rho_j^{iHOB} + \beta_i \rho_j^{i\beta}, i=1,2; j \leftrightarrow C, H, N, S, O.$$

можно свести систему (2) к виду (1). Разница при этом состоит, во-первых, в том, что предполагается образование более тяжелых, чем метан компонент и, во-вторых,  $Q_1$  и  $Q_2$  - массы ОБ со снятым влиянием эмиграции битумоида. Масштабы эмиграции битумоида и состав автохтонного битумоида на каждом этапе должны быть оценены специально [Неручев, Ковачева, 1965; Трофимук, Конторович, 1965; Конторович и др., 1975], что не всегда возможно.

В рамках балансового подхода для описания динамики генерации углеводородов в конкретном геологическом объекте необходимо использовать некоторые независимые индикаторы катагенеза (глубину погружения, температуру, отражательную способность витринита и др.), которые обычно используют при палеотектонических и палеогеологических реконструкциях и с изменением, которых можно связать калибровку параметров балансовой модели (например, содержания углерода в РОВ).

Важно подчеркнуть, в рамках балансового подхода оценка масштабов генерации продуктов преобразования РОВ проводится без реконструкции истории погружения и нагрева исследуемой толщи. Балансовая модель, в силу исходного допущения 1, не может учесть возможные вариации в соотношении масс продуктов генерации в зависимости от геологической истории (истории нагрева) исследуемой осадочной толщи в разных районах.

Описанная выше методика позволила в рамках настоящего исследования оценить массы продуктов преобразований органического вещества в протокатагенезе. На этих стадиях катагенеза из углеводородов образуется только метан. По этой причине расчет в данной работе проводился по описанной выше схеме в модификации В.А. Успенского.

**Кинетический метод.** Кинетический подход основан на прямом описании катагенетических преобразований органического вещества как группы взаимосвязанных химических реакций. В большинстве известных исследований, использующих кинетический подход, рассматривается только новообразование соединений группы



нафтидов. Модели, учитывающие новообразование неуглеводородных компонент, используются достаточно редко [Burnham, 2017; Жидкова, 2000]. Попытка построения детальной схемы, учитывающей выход всех продуктов катагенеза, предпринималась, например, в работах, выполненных в Ливерморской лаборатории [Sweeney et al., 1987; Braun, Burnham, 1990; Burnham, 2017]. В этих работах калибровка схемы (выбор кинетических констант) осуществлялась по данным лабораторных экспериментов по моделированию созревания керогена. Сложность «ливерморской» схемы затрудняет ее практическое применение для описания природных объектов, в частности, в силу необходимости определения большого количества кинетических констант и отбора, необходимых для исследований образцов керна. Поэтому на практике в подавляющем большинстве случаев используются упрощенные схемы, основанные на следующих допущениях и приближениях:

1. Рассматривается только генерация углеводородных компонент (иногда с выделением смолисто-асфальтеновой фракции).

2. Скорость процесса генерации определяется скоростью деструкции разных компонент керогена (лимитирующая стадия). Под лимитирующей стадией в химической кинетике понимают самую медленную реакцию в сложном химическом процессе, которой определяет скорость всего процесса.

Кинетика процесса описывается как совокупность одно-, двухстадийных параллельных независимых реакций первого порядка. Подобная схема, часто применяемая для описания деструкции полимеров. В российской литературе используется термин «полихронная кинетика» [Денисов и др., 2000], в англоязычной - «dispersive kinetic». В органической геохимии такое описание процесса лабораторного пиролиза углей видимо первыми использовали Hanbaba, Juntgen, Peters [Hanbaba et al., 1968].

3. Кинетические параметры природного процесса, включая начальные содержание компонент, при деструкции которых образуются углеводороды, могут быть определены из лабораторных пиролитических экспериментов на образцах исследуемых осадочных пород.

Хотя «кинетическая» модель в первом приближении удовлетворительно описывает наблюдаемые в осадочных бассейнах закономерности, ее прямая применимость к описанию природных процессов вызывает обоснованные дискуссии. Наиболее сильные замечания связаны с трудностями корректного восстановления начальных характеристик природных керогенов и нарушением принципа изохимичности в условиях их природного созревания и лабораторных экспериментов. Последнее, в первую очередь, связано, с существенным (на

несколько порядков) различием скоростей нагрева в природных и лабораторных условиях, а также с разным взаимодействием керогена с минеральной матрицей и поровыми флюидами, которые в условиях сухого пиролиза могут полностью отсутствовать.

Как уже было отмечено, в большинстве известных кинетических моделей не рассматривается образование неуглеводородных компонент. В них, как правило, не учитывается также генерация метана на ранних стадиях катагенеза. Полный набор кинетических констант, включая исходные содержания, может быть оценен только по экспериментам на сравнительно незрелых образцах. Используемые схемы реакций являются сильным упрощением, их применимость к преобразованию органического вещества на стадии диагенеза здесь не рассматривается.

Опираясь на данные балансового метода, как важный критерий приемлемости принятой кинетической модели, поскольку они получены независимым методом, и современные модели нафтидогенеза [Вассоевич, 1967; Конторович, 1976; Неручев и др., 1973; Tissot, Welte, 1984; Kontorovich, 1984; Trofimuk et al., 1984; Bordenav et al., 1993] авторы предприняли попытку построить мультикомпонентную модель, устраняющую некоторые из перечисленных выше ограничений.

## МЕТОДИКА И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Для решения задачи, поставленной в настоящем исследовании, построена модель, которая позволяет оценить историю генерации в баженовской свите метана, углеводородов  $C_{2+}$ , гетероциклических соединений нефти (смолы, асфальтены), углекислого газа, воды, сероводорода, аммиака на всех этапах катагенеза. Учитывая множество конечных продуктов катагенеза керогена такую модель можно с определенной степенью условности назвать мультикомпонентной. Описание химической эволюции аквагенного керогена дано в виде двухстадийной (учитывается вторичный крекинг нафтидов) полихронной кинетической модели. Подобный подход был использован ранее для описания химической эволюции витринита [Burnham, Sweeney, 1989]. В ИНГГ СО РАН применимость такого подхода для органического вещества аквагенной природы была показана Л.В. Жидковой [2000].

Принципиально новым является требование к модели, что ее результаты в части эволюции состава керогена, а также в части количества и динамики новообразования продуктов деструкции керогена не должно противоречить результатам балансовых оценок.

Следует заметить, что вторичный крекинг образованных при деструкции керогена нафтидов определяется термодинамическими условиями и происходит не только в

нефтегазопроизводящих толщах, но и, в результате процессов миграции и аккумуляции, в других местах их залегания. Адекватная природным условиям модель должна учитывать эти процессы. Ниже рассмотрены два предельных варианта, соответствующих полной эмиграции нафтидов из нефтегазопроизводящих толщ и полному отсутствию такой эмиграции.

Итак, примем, что при преобразовании керогена в катагенезе образуется следующий спектр веществ: метан (CH<sub>4</sub>), углеводородные газы (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), битумоиды (нефть) (выше для этой группы соединений было введено обозначение - C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>NSO или C<sub>2</sub>-C<sub>40+</sub>, смолы, асфальтены), углекислый газ (CO<sub>2</sub>), вода (H<sub>2</sub>O), сероводород (H<sub>2</sub>S) и аммиак (NH<sub>3</sub>). Образованные в ходе катагенеза метан и соединения C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>NSO, в результате процессов миграции и аккумуляции формируют скопления нефти и газа.

Образование каждого из перечисленных индивидуального соединений или групп соединений описывается, в соответствии с принятыми выше предположениями, системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= -A_1 \exp\left(-\frac{E_{1i}^*}{RT(t)}\right) x_i, \\ \frac{dy_i}{dt} &= \frac{dx_i}{dt} - A_2 \exp\left(-\frac{E_2^*}{RT(t)}\right) y_i, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $i=1, \dots, N$  – число рассматриваемых компонент в керогене,  $x_i$  – содержание или масса  $i$ -той подкомпоненты керогена, генерирующей соответствующее соединение,  $y_i$  – содержание или масса продукта деструкции  $i$ -той подкомпоненты,  $A_1$  – частотный фактор, общий для всех реакций первичного крекинга данной группы,  $A_2$  – частотный фактор, общий для всех реакций вторичного крекинга и отличный от нуля только для компонент нафтидов,  $E_{1i}^*$  – эффективная энергия активации  $i$ -той реакции первичного крекинга,  $E_2^*$  – эффективная энергия активации, общая для всех реакций вторичного крекинга,  $R$  – газовая постоянная, а  $T(t)$  – температура в градусах Кельвина, зависящая от времени.

Система (3) имеет явное, в квадратурах, решение:

$$\begin{aligned} x_i &= x_{0i} \left(1 - \exp\left\{-A_1 \int_0^t \exp\left(-\frac{E_{1i}^*}{RT(t)}\right) dt\right\}\right), \\ y_1 &= \exp\left\{-A_2 \int_0^t \exp\left(-\frac{E_2^*}{RT(t)}\right) dt\right\}, \\ y_i &= y_1 A_i \int_0^t \exp\left(-\frac{E_{1i}^*}{RT(t)}\right) \frac{x_i}{y_1} dt, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $x_{0i}$  – начальное содержание или масса  $i$ -той подкомпоненты керогена, генерирующей некоторый индивидуальный продукт. Общая масса продукта генерации получается суммированием по подкомпонентам:

$$y(t) = \sum_{i=1}^N y_i.$$

С учетом баланса масс (закона сохранения масс) можно вычислить массу продуктов вторичного крекинга нефтидной компоненты. В природных условиях это углеводородные газы и остаточный, с более высоким содержанием углерода вплоть до графита кероген ( $C_{res}$ ). Таким образом для реконструкции истории и масштабов генерации какого-либо соединения ( $CH_4$ ,  $C_nH_mNSO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  и  $CO_2$ ) необходимо определить набор кинетических параметров -  $A$ ,  $E_i^*$ , начальных масс или концентраций -  $x_{i0}$  и задать температурную историю  $T(t)$ . Определение параметров такой мультикомпонентной модели представляет достаточно сложную задачу. Поэтому обычно при кинетическом подходе принимаются некоторые дополнительные упрощения. Первое из них – постоянство частотного фактора  $A$  для всех реакций данной группы. Второе – то, что эффективные энергии активации (псевдоэнергии активации) образуют дискретный ряд с постоянным шагом. В настоящей работе принято, что шаг ряда энергий активации равен 1 кКал/моль. В тех случаях, когда использовались данные других источников с иным шагом, они приводились к этому значению. В этом случае для задания модели достаточно определить константу  $A$  и распределение начальных масс (концентраций) по заданному ряду энергий активации.

Для компонент, ответственных за генерацию углеводородных и гетероциклических соединений в катагенезе ( $C_nH_mNSO$ ), эти параметры определялись первоначально по результатам специализированных пиролитических экспериментов, проводившихся при разных скоростях нагрева.

Заметим, что для выполнения региональных построений по оценке масштабов новообразования продуктов катагенеза РОВ необходимо либо выполнить районирование исследуемой территории по типам и кинетическим характеристикам керогенов (см., например, [Конторович и др., 2019 а,б]), либо ввести некоторый средний, «эффективный» кероген. Последнее интересно и с точки зрения оценки универсальности исследуемых закономерностей.

Доступные нам данные, относятся к образцам пород баженовской свиты, отобраным на Пермьковской площади в скважинах №59 и №64. Для всех имеющихся образцов выполнялись серии пиролитических экспериментов с разными скоростями нагрева 1, 3, 10, 30 и 50 °С в мин. и при различных массах навески (с примерно равными массами и с массами, обеспечивающими примерно равные токи на пламенно-ионизационном датчике). Анализы образцов из разреза обеих скважин дают сходные результаты в большинстве определений. Причем, полученное распределение (рис. 1а), с учетом потерь массы на ранних стадиях катагенеза, достаточно близко к аквагенному

керогену углеродистых глин тоара Парижского бассейна, известному как Menil-1 (рис. 1 б) [Behar et al., 1997]. Этот тип керогена для моделирования катагенеза РОВ баженовского горизонта использовался ранее в работах [Дешин и др. 2017; Дешин, Бурштейн 2018; Конторович и др. 2013 а; Deshin et al., 2018; Safronov et al., 2018]. Однако, в силу региональной фациальной изменчивости баженовского горизонта нельзя ожидать, что кинетические параметры его керогенов на начало протогенеза будут повсеместно одинаковы.

Впервые различие кинетических параметров баженовских керогенов из разных районов установлена, видимо, в работе [TelinÆs et al., 1994] и подтверждена результатами авторов [Бурштейн и др. 1997]. На более обширном материале такая «кинетическая» полифациальность показана в работе [Гончаров и др. 2016] и подтверждена на данных стандартного пиролиза [Волков и др. 2016 а,б]. К сожалению, И.В. Гончаров и его соавторы [2016], приводя кинетические характеристики баженовских керогенов, не указали значения соответствующих частотных факторов, что затрудняет использование их результатов. Поэтому при обосновании средних кинетических характеристик авторы опирались на результаты собственных исследований керогенов и результатов интерпретации данных общего пиролиза по центральным районам Западно-Сибирского бассейна [Бурштейн и др. 2015].

Заметим, что полученные экспериментально для образцов с Пермской площади распределения начальных масс по ряду энергий активации относятся к керогену, уже претерпевшему некоторые преобразования (отражательная способность витринита в кровле юрского комплекса  $R_o \sim 0.49\%$ ). Описать с их помощью раннекатагенетические преобразования керогена невозможно. Поэтому определенное по результатам лабораторных экспериментов распределение масс исходных компонент керогена по энергиям активации было модифицировано путем экспертного увеличения массы компонент, соответствующих низким энергиям активации ( $<51$  кКал/моль) (рис. 1в).

Использование при моделировании «пермской» керогена (или керогена Menil-1) приводит к существенному занижению коэффициентов его трансформации в центральных и южных районах Западно-Сибирского бассейна [Бурштейн и др. 2015]. Можно заключить, что кинетика керогенов баженовской горизонта этих районов должна быть более «мягкой». Одной из возможных причин большей лабильности керогена баженовской свиты в центральных и южных районах является его относительная, по сравнению с северными районами, обогащенность серой [Конторович и др., 1975, Богородская и др., 2005]. Как известно [Lewan 1998; Lewan, Ruble 2002; Bordenave 1993,

Behar et al. 1997] керогены, обогащенные серой, созревают при более низких температурах. Среди стандартных керогенов, используемых при кинетическом моделировании, в значительных количествах серу содержит кероген миоценовой формации Монтерей [Behar et al., 1997]. Однако непосредственное применение его кинетических параметров для моделирования катагенеза РОВ баженовской свиты дает завышенные значения коэффициентов трансформации. Вероятно, это связано с существенно более высокими содержаниями серы в керогенах свиты Монтерей по сравнению с керогенами баженовской свиты. Наилучшее соответствие фактических и расчетных величин водородного индекса в диапазоне наблюдаемых градаций катагенеза дает промежуточный между кинетическими параметрами керогенов Monterey и Menil-1) набор кинетических параметров. Поэтому в результирующей модели использовалось «пермяковское» распределение с максимумом, смещенным в область 52 кКал/моль (рис. 1в).

При этом, учитывая наблюдаемый разброс в содержаниях водорода и серы в керогенах баженовского горизонта [Конторович и др. 2019а] конечно, сохраняется вопрос, насколько проведенная коррекция применима для всей территории Западно-Сибирского бассейна.

Для описания вторичного крекинга нафтидов использовалось второе уравнение системы (3) с энергией активации (57 ккал/моль) и частотным фактором ( $3 \cdot 10^{14}$  сек<sup>-1</sup>).

Для неуглеводородных продуктов генерации в качестве исходных принимались распределения начальных масс по ряду энергий активации, полученные в работе [Burnham, Sweeney, 1989] и использовавшиеся в работах ИНГГ СО РАН ранее [Жидкова, 2000]. Кроме описанных выше в модель была введена дополнительная компонента и соответствующее ей распределение начальных масс по ряду энергий активации, ответственная за генерацию метана в протокатагенезе, аналогично тому, как это было сделано авторами ранее в работе [Конторович и др., 2013а]. В дальнейшем в ходе калибровки модели распределения субкомпонент, соответствующих тому или иному продукту генерации, уточнялись за счет сдвига по шкале энергий активации. Так же уточнялась доля каждой компоненты в массе исходного керогена (конец диагенеза – начало катагенеза).

Итоговые распределения начальных масс (концентраций) по ряду энергий активации для исходных компонент, отвечающих за генерацию неуглеводородных соединений, метана представлены на рис. 2.

Для компоненты  $C_nH_mNSO$  (нафтиды без метана) был принят следующий средний элементный состав (% массы): С – 84.5, Н – 13.3, S – 1.5, N – 0.3, O – 0.4.

Для калибровки модели в части характеристик, соответствующих неуглеводородным компонентам и метану привлекалась дополнительная информация по элементному составу аквагенных керогенов, разной степени катагенетической преобразованности и выполненные ранее палеогеографические реконструкции [Конторович и др., 2013б, 2019б]. Пришлось также привлекать данные по объектам иного возраста и из разрезов разных нефтегазоносных бассейнов. В частности, в этой работе, при построении зависимостей изменения содержания в аквагенном керогене водорода, азота, серы и кислорода от содержания углерода основу составили данные по баженовской свите. На эту же зависимость были нанесены данные по морским углеродистым сланцам - доманику Восточно-Европейской платформы (верхний девон, содержание  $C_{орг}$  до 13%, данные И.С. Бурдельной, Д.А. Бушнева, С.Г. Неручева и др.) и волжским сланцам Восточно-Европейской платформы (верхняя юра, содержание  $C_{орг}$  до 20%, И.С. Бурдельная), а также кумским мергелям (средний эоцен, содержание  $C_{орг}$  до 10%, В.А. Успенский) Северного Кавказа (Скифская плита).

Все расчеты при калибровке выполнялись для условной толщи верхнеюрского возраста (144.5 млн лет), погружившейся на разные глубины и равномерно прогретой за это время от температуры 10 °С на поверхности осадков до максимальных температур 25-300 °С, соответствующих разным глубинам погружения.

Для того, чтобы была возможность рассматривать результаты в шкале глубин на основе сравнения расчетных значений отражательной способности витринита (модель Бёхама-Суини) [Burham, Sweeney 1989] и фактической отражательной способности в верхнеюрском разрезе Западной Сибири [Конторович и др., 1967, 1975, Фомин 2011], был подобран эффективный температурный градиент – 3.8 °С/100 м.

Учитывая мультикомпонентный тип модели использовался многокритериальный подход. Результаты расчетов сравнивались со всеми доступными фактическими данными в разном представлении: графиками зависимостей содержаний H, N, S и O аквагенного РОВ от содержания углерода (рис. 3), от отражательной способности витринита (рис. 4), диаграммой Ван-Кревелена (рис. 5), модифицированной диаграммой Ван-Кревелена - диаграммой Эспиталье (рис. 6).

Приведенные на рис. 3-6 результаты подтверждают, что построенная кинетическая мультикомпонентная модель удовлетворительно описывает натурные наблюдения. Это обстоятельство, в свою очередь, является основанием для ее применения с целью региональных реконструкций процессов, протекавших при катагенезе в породах баженовского горизонта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Построенная и описанная выше модель была использована для оценки количества продуктов катагенетических преобразований аквагенного керогена. Все оценки выполнены в расчете на 100 кг массы органического вещества (керогена) к началу катагенеза. В качестве показателя преобразованности РОВ при оценке масштабов генерации было использовано содержание углерода в керогене.

С помощью построенной модели преобразования аквагенного РОВ были рассчитаны количества новообразованных продуктов по этапам катагенеза в зависимости от содержаний углерода. Было рассчитано два предельных случая. Первый – без учета вторичного крекинга нафтидов (табл. 1, рис. 7, 8). Геологически в этом случае нефтепроизводящую толщу следует рассматривать как полностью открытую систему, из которой все жидкие и газообразные продукты первичного крекинга керогена, включая нафтиды, эмигрировали в резервуары осадочного бассейна, где вторичный крекинг не происходил, либо их диссипацию за пределы генерирующей толщи в подобные резервуары или за пределы бассейна.

Из выполненных расчетов видно, что основным продуктом деструкции керогена является углекислый газ. Большая его часть образуется в протокатагенезе. По такой же схеме, но в существенно меньших количествах образуются вода и сероводород. Основную массу вещества при образовании этих соединений дают, по крайней мере в протокатагенезе и в раннем - среднем мезокатагенезе, периферические гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы в структуре керогена.

Деструкция полимерлипидного комплекса аквагенного керогена с новообразованием углеводов, смол и асфальтенов, как показывают модельные расчеты (табл. 1, рис. 7) в протокатагенезе практически не происходит. Процесс новообразования этих соединений (без газов  $C_2$ - $C_4$  и низкомолекулярных жидких углеводородов  $C_5$ - $C_8$ ) начинается в конце протокатагенеза (градация ПК<sub>3</sub>), резко возрастает на градации МК<sub>1</sub><sup>1</sup> раннего мезокатагенеза, достигает максимума на градации МК<sub>1</sub><sup>2</sup> раннего мезокатагенеза и монотонно снижается, начиная со среднего мезокатагенеза МК<sub>2</sub> в позднем мезокатагенезе МК<sub>2</sub> и практически прекращается в апокатагенезе АК и на антрацитовой стадии. В апокатагенезе и на антрацитовой стадии начинается вторичный крекинг образующихся нафтидов и конденсация остатков керогена в антрацит и затем в графит. образование апокатагенного метана.

Именно такие закономерности изменения битумоидного коэффициента были зафиксированы многочисленными исследованиями на керне многих нефтегазоносных



бассейнов, в первую очередь Западно-Сибирского, во второй половине шестидесятых годов XX века [Конторович и др., 1967]. Они послужили экспериментальной основой для выделения главной фазы (главной зоны) нефтеобразования, «нефтяного окна» [Конторович, Рогозина., 1967; Tissot, Welte, 1984], а затем и главной фазы газообразования [Неручев и др., 1973].

Неожиданно, как показывают выполненные расчеты, подобно нафтидам при преобразовании керогена на стадиях катагенеза МК<sub>1</sub>, МК<sub>2</sub> образуется и аммиак, как продукт деструкции азотсодержащих структур и радикалов в керогене. Его при катагенезе аквагенного ОВ образуется меньше всего.

Естественно, при этом образуется и метан. Без учета вторичного крекинга основная масса метана образуется в главной зоне нефтеобразования, на грациях ПК<sub>3</sub>, МК<sub>1</sub><sup>1</sup> и МК<sub>1</sub><sup>2</sup>, т.е. в главной зоне нефтеобразования. Достаточно много его образуется и на грациях ПК<sub>1</sub> и ПК<sub>2</sub>. На более высоких грациях мезокатагенеза и на грации АК1 апокатагенеза массы новообразующегося метана уменьшаются. В позднем апокатагенезе и на антрацитовой стадии генерация метана относительно увеличивается.

Как видно из табл. 1 и рис. 7, рассмотренный выше предельный случай «1» удовлетворительно описывает генерацию нефти и газа в прото- и мезокатагенезе, но практически не фиксирует главной фазы газообразования.

Рассмотрим теперь второй предельный случай, когда эмиграция образующихся нафтидов не происходит (закрытая система) и вся их масса при соответствующих термодинамических условиях подвергается вторичному крекингу (табл. 2, рис. 8).

Выполненные расчеты показывают, что и в этих предположениях основными продуктами деструкции керогена в прото- и мезокатагенезе являются углекислый газ, вода и сероводород. Образование нафтидов до грации МК<sub>1</sub><sup>2</sup> включительно протекает по той же схеме, что и в первом предельном случае.

На грации катагенеза МК<sub>1</sub><sup>2</sup> вторичный крекинг нафтидов приводит к сокращению их массы и образованию метана и вторичного обуглероженного керогена. При этом масса высокоуглеродистого «графитизирующегося» керогена несколько возрастает. Полная деструкция нафтидов происходит к началу апокатагенеза. Принципиально изменяется в условиях реализации вторичного крекинга схема генерации метана. Масса генерируемого метана во втором предельном случае относительно первого увеличивается, начиная с грации МК<sub>1</sub><sup>2</sup>. Основная его масса генерируется в позднем мезо- и апокатагенезе. Как видно из табл. 2 и рис. 8 в этих предположениях проявляются главные фазы нефте- и газообразования. Отсюда можно сделать вывод, что для проявления главной фазы

газообразования обязательным условием процесса является вторичный крекинг продуктов деструкции керогена – нафтидов.

На рис. 9 и 10 показаны изменения массы образующихся при катагенезе продуктов деструкции керогена от температуры вмещающих отложений. Из рисунков видно, что в рамках построенной модели генерация углекислого газа, воды и сероводорода наиболее интенсивно происходит при температурах 40-80°C, главная фаза нефтеобразования реализуется при температурах 100-140°C, главная фаза газообразования – при температурах 140-160°C.

Выполненные независимо оценки превращений керогена в обоих предельных случаях на стадии ПК и градации МК<sub>1</sub><sup>1</sup> показали, что в этих интервалах, когда практически не генерируются нафтиды и генерация углеводородов представлена только метаном не противоречат друг другу, что косвенно указывает на то, что кинетическая модель адекватно описывает природный процесс. Проверка была ограничена градацией МК<sub>1</sub><sup>1</sup> поскольку только в этом интервале катагенеза для аквагенного органического вещества справедлива балансовая модель в модификации В.А. Успенского.

Практика изучения органической геохимии осадочных бассейнов показывает, что при достаточном погружении нефтематеринских осадочных толщ (1500 – 2000) м в зависимости от геотермического режима недр) в них начинается генерация, первичная миграция и эмиграция нефти и газа. Отсюда следует, что природная нефтематеринская система всегда является открытой, а это значит, что, начиная, по крайней мере, с конца градации МК<sub>1</sub><sup>1</sup> и градации МК<sub>1</sub><sup>2</sup>, в ней протекает вторичный крекинг керогена, образование и миграция нафтидов. В таких бассейнах, если они достаточно глубокие, неизбежно реализуется главная фаза газообразования. Для создания математической модели процессов нефтенакопления в такой системе она должны быть усложнена моделями первичной и вторичной миграции нафтидов и их аккумуляции в ловушках. Естественно в зависимости от строения осадочной толщи, различий даже в пределах одного типа в биологическом составе и химии исходного органического вещества, температурной истории эти процессы могут существенно различаться. Построение таких математических моделей и их калибровка – задача во много раз более сложная. Подходы к ее решению рассмотрены в ряде работ [Конторович и др., 1967; Неручев, Ковачева, 1967; Трофимук, Конторович, 1965; Вышемирский и др., 1971; Конторович, 1976; Kontorovich, 1984; Tissot, Welte, 1984; Bordenave (ed), 1993; Hantschel, Kauerauf, 2009 и др.].

Понятно, что рассмотренные выше предельные случаи реально (полной эмиграции нафтидов из нефтегазопроизводящей толщи и полного отсутствия такой эмиграции) в

природе никогда не реализуются. Определенная, скорее всего не более 50-60% часть нефтидов эмигрируют из нефтепроизводящей толщи. Причем большая часть в резервуары, расположенные выше. Это означает, что в природе реализуются обычно промежуточные между рассмотренными предельными случаями схемы. Отсюда следует, что реально в достаточно глубоких седиментационных бассейнах реализуются и главная фаза нефтеобразования, и главная фаза газообразования. Масштабы их реализации и соотношение продукции обеих фаз зависит от конкретных геологических, геодинамических, палеогеографических и геотермических условий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разброс значений концентраций отдельных элементов для керогенов баженовской свиты и для образцов из разных по возрасту и из разных регионов морских углеродистых толщ одного порядка и обе группы замеров находятся в одном поле. Это указывает на единство процессов и состава полимерлипидных структур керогена в разных высокоуглеродистых морских толщах с аквагенным органическим веществом. На это же указывает и единство изотопного состава углерода. Природу этого единства можно объяснить устойчивым на протяжении миллиардов лет биохимическим составом биологических источников аквагенного органического вещества – бактерий, архей, простейшие эукариот [Конторович и др., 1985 а,б]. Различия в составе керогена отдельных морских углеродистых толщ могут быть вызваны изменениями состава биоты в разных экологических нишах либо спецификой диагенетических превращений. Судя по единству биохимического состава фоссилизированного органического вещества морских осадочных толщ, накапливавшихся в «голодных» (с некомпенсированным осадконакоплением) осадочных бассейнах, эти различия не были значительными.

В следствии этого можно ожидать, что предложенная модель будет давать обобщенное (осредненное) описание преобразования керогена для группы осадочных толщ, сходных по фациальному составу пород и характеристикам керогена.

Это, конечно, не исключает принципиально возможности встретить ситуацию с другим составом аквагенных керогенов, систематически смещенных относительно рассмотренных. Скорее всего, такие отклонения могут быть вызваны спецификой биохимии биоты, обитавшей в бассейне, либо, что более вероятно, спецификой среды диагенеза [Конторович и др., 1974]. Для такой «специфической» ситуации будут необходимы специальные оценки по обсуждаемой балансовой схеме.

Нужно, иметь в виду, что, при каждом значении содержаний углерода в керогене существует некоторый диапазон возможных содержаний водорода, азота, серы и кислорода. Предложенная выше модель описывает, только одну из множества теоретически вероятных подобных комбинаций. Чтобы оценить возможный разброс в выходе конечных продуктов катагенетических преобразований аквагенного керогена целесообразно построить некоторое количество таких моделей. Путь решения этой задачи ясен, исходная информация для них есть. Построение такого набора моделей и решение соответствующих задач – дело ближайшего будущего. Несомненно, интересные в частности, эти результаты не изменят принципиально сформулированных выше выводов.

Заметим также, что за счет деструкции керогена концентрация Сор<sub>г</sub> в породах при погружении существенно меняется (табл. 1, 2), что необходимо учитывать при подсчете ресурсов углеводородов, расчете кларков и палеоландшафтных реконструкциях.

Построенную модель и полученные на ее основе оценки масштабов новообразования неорганических продуктов катагенеза (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), необходимо использованы при создании гидрогеохимических моделей осадочных бассейнов и процессов эпигенетического преобразования горных пород в них.

**Благодарности.** Авторы с благодарностью вспоминают многолетнее сотрудничество и дискуссии по вопросам, обсуждаемым в этой статье, с Н.Б. Вассоевичем, Дж. Демейсоном, С.Г. Неручевым, Е.А. Рогозиной, А.А. Трофимуком, В.А. Успенским. Авторы считают своим особым долгом отметить память о Л.И. Богородской, которая многие годы была основным исполнителем работ по исследованию керогенов сибирских осадочных бассейнов и чей вклад в работы этого цикла невозможно переоценить. Мы выражаем свою признательность В.Н. Меленевскому, выполнившему основную часть пиролитических исследований, легших в основу настоящей работы и И.С. Бурдельной, и Д.А. Бушневу, предоставившим материалы по керогенам углеродистых формаций Волго-Уралской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках базового проекта Минобрнауки № 0331-2019-0027, «Разработка методов количественной оценки нетрадиционных ресурсов нефти и газа (бажендовская свита, мелкие и мельчайшие месторождения и пр.) и имитационной модели долгосрочного функционирования нефтегазового комплекса Российской Федерации. Оценка традиционных и нетрадиционных ресурсов осадочных бассейнов Сибири».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богородская Л. И. Методика определения кислородсодержащих функциональных групп в дебитуминизированном рассеянном органическом веществе // Современные методы анализа в органической геохимии, 1973, Тр. СНИИГГиМС; Вып. 166, С. 14-36.

Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, Изд-во СО РАН. Филиал "Гео", 2005. 254 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. № 6, с. 1070-1078.

Бурштейн Л.М., Казаненков В.А., Киреева А.А., Конторович В.А., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Пономарева Е.В., Сафронов П.И., Фомин А.Н. Нефтегазопроизводящий потенциал баженовской свиты и ее аналогов (центральные и южные районы Западно-Сибирского бассейна) // Материалы 4-ой международной научно-практической конференции "Тюмень-2015": Глубокие горизонты науки и недр, г. Тюмень, 23-27 марта 2015 г. [Электронный ресурс]. – 2015. – С. ВМ02

Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) // Изв. АН СССР. Сер.геол, 1967. № 11, С. 135-156.

Вассоевич Н.Б. Образование углеводородных газов в процессе литогенеза // Генезис углеводородных газов и формирование месторождений, Москва, Наука, 1977, с. 20-35.

Вассоевич Н.Б., Козлов А.Л., Лопатин Н.В. Образование газов на разных этапах литогенеза // Вестник МГУ, 1979, сер. 4, Геология. № 1, с. 35-43.

Волков В.А., Олейник Е.В., Оксенойд Е.Е., Солопахина Л.А. К вопросу о типе органического вещества пород баженовской свиты // Вестник недропользователя, 2016, №28. с - (<http://www.oilnews.ru/28-28/k-voprosu-o-tipe-organicheskogo-veshhestva-porod-bazhenovskoj-svity/>)

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, 2016, № 3, с. 79-98.

Вышемирский В.С., Конторович А.Э., Трофимук А.А. Миграция рассеянных битумоидов ( Труды ИГиГ СО АН СССР; Вып. 143) Новосибирск, Наука. Сиб. отд-ние, 1971. 167 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.

Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. Москва, Химия, 2000, 568 с.

Дешин А.А., Сафронов П.И., Бурштейн Л.М. Оценка времени реализации главной фазы нефтеобразования в средне-верхнеюрских отложениях севера Западной Сибири // Геология нефти и газа, 2017, № 4, с. 33-44.

Дешин А.А., Бурштейн Л.М. Оценка масштабов генерации углеводородов в средне-верхнеюрских отложениях севера Западной Сибири // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2018, т. 13 (3), с. 1-17.

Жидкова Л.В. Модель эволюции элементного состава керогена протерозойских отложений бассейна Мак-Артур (Австралия) под влиянием трапповых интрузий // Геология и геофизика, 2000. т. 41 (8) с. 1178-1186.

Кашапов Р.С., Обласов Н.В., Гончаров И.В., Самойленко В.В., Гринько А.А., Трушков П.В., Фадеева С.В. Определение кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества нефтегазоматеринских пород // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2019, т.14 (1) - [http://www.ngtp.ru/rub/2019/6\\_2019.html](http://www.ngtp.ru/rub/2019/6_2019.html).

Конторович А.Э. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с оценкой перспектив их нефтегазоносности: Автореф. дис. ... канд.

геол.-минерал. наук // Новосибирск – 1964. – С. 20 с.  
<http://www.ipgg.sbras.ru/ru/science/publications/publ-geokhimiya-yurskikh-i-nizhnemelovykh-otlozheniy-zapadno-sibirskoy-000588>

Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И., Винокур Б.Г., Зимин Ю.Г., Колганова М.М., Липницкая Л.Ф., Луговцов А.Д., Мельникова В.М., Парпарова Г.М., Рогозина Е.А., Стасова О.Ф., Трушков П.А., Фомичев А.С. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Труды СНИИГГиМС; Сер. Нефтяная геология. Вып. 50, Л.: Недра, 1967, 223 с.

Конторович А.Э., Рогозина Е.А. Масштабы образования углеводородных газов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности // Геология и нефтегазоносность юго-востока Западно-Сибирской плиты. Труды СНИИГГиМС; Вып. 65. - Новосибирск, 1967. - С. 13-25.

Конторович А.Э., Неручев С.Г. Катагенез рассеянного органического вещества и нефтегазообразование // Проблемы нефтеносности Сибири. Новосибирск, Наука, 1971, с. 51-69.

Конторович А.Э. Рациональный комплекс современных методов анализа в органической геохимии // Современные методы анализа в органической геохимии, труды СНИИГГиМС, 1973, вып. 166, с. 4-13.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах // Геология и геофизика, 1985а, № 9, с. 34-42.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И. Распределение стабильных изотопов углерода в седикахитах различной генетической природе // Геология и геофизика, 1985б, № 7, с. 3-11

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Мельникова В.М., Полякова И.Д. Диагенез рассеянного органического вещества в юрских и меловых осадках // Органическая геохимия мезозойских нефтеносных отложений Сибири, Москва, Недра, 1974, с. 29-39.

Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К., Сурков В.С., Трофимук А.А., Эрвье Ю.Г. Геология нефти и газа Западной Сибири. Москва, Изд-во Недра, 1975, 680 с.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 229) Москва, Недра, 1976, 250 с.

Конторович А.Э., Фомин А.Н., Красавчиков В.О., Истомина А.В. Катагенез органического вещества в кровле и подошве юрского комплекса Западно-Сибирского мегабассейна // Геология и геофизика, 2009, т. 50. (11) с. 1191-1200.

Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Малышев Н.А., Сафронов П.И., Гуськов С.А., Ершов С.В., Казаненков В.А., Ким Н.С., Конторович В.А., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Лившиц В.Р., Поляков А.А., Скворцов М.Б. Историко-геологическое моделирование процессов нефтидогенеза в мезозойско-кайнозойском осадочном бассейне Карского моря // Геология и геофизика, 2013 а, т. 54 (8), с. 1179-1226.

Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайдебурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде // Геология и геофизика, 2013 б, т. 54 (8), с. 972-1012

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Бурштейн Л.М., Исмагилов З.Р., Ефимова О.С., Костырева Е.А., Лемина Н.М., Рыжкова С. В., Созинов С.А., Фомин А.Н. Геохимия и катагенетические превращения керогена баженковского горизонта // Геохимия, 2019а, т. 64 (6), с. 585–593.

Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Никитенко Б.Л., Рыжкова С.В., Борисов Е.В., Ершов С.В., Костырева Е.А., Конторович В.А., Нехаев А.Ю., Пономарева Е.В., Фомин М.А., Ян П.А. Маргинальный фильтр волжско-раннеберриасского Западно-Сибирского

морского бассейна и его влияние на распределение осадков // Литология и полезные ископаемые, 2019б, т 54 (3), с. 199-210.

Линецкий В.Ф. Роль глин в формировании залежей нефти и газа. В сб.: Теоретические вопросы нефтяной геологии, Киев, изд-во АН УССР, 1962, с.26-41.

Муратов В.Н. Образование озокерита и формирование его залежей. Ленинград, Гостоптехиздат, Ленингр. отд-ние, 1954, Тр. Новая сер. ВНИГРИ, Вып. 79, 117 с.

Неручев С. Г., Ковачева И. С. О влиянии геологических условий на величину нефтеотдачи материнских пород // Докл. АН СССР, 1965, т. 162 (4), с. 913-917.

Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Капченко Л.Н. Главная фаза газообразования – один из этапов катагенетической эволюции сапропелевого рассеянного органического вещества // Геология и геофизика, 1973, № 10 с. 14-16.

Неручев С.Г., Рогозина Е.А. Балансовые методы и моделирование нефте- и газообразования //Геохимическое моделирование и материнские породы нефтегазоносных бассейнов. Тр. 1 Междунар. конф. – СПб., 1998, с.17-27.

Радченко О.А., Рогозина Е.А., О соотношении в изменениях функциональных и летучих продуктов углефикации гумусовых углей // Химия твердого топлива, 1975, №3, с.3-15

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Москва, Изд-во АН СССР, 1960, т. 1 (Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли), 212 с.

Трофимук А.А., Конторович А.Э. Некоторые вопросы теории органического происхождения нефти и проблема диагностики нефтепроизводящих толщ // Геология и геофизика, 1965, № 12, с. 3-14.

Успенский В.А. Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов // Изв. АН СССР. Сер. геологич., 1954, № 6, с. 94—101.

Успенский В.А., Инденбом Ф.Б., Чернышева А. С, Сенникова В.Н. К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества // Вопросы образования нефти. (Тр. ВНИГРИ; Вып. 128), 1958, с. 221—314.

Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна / Рос. Акад. Наук, Сиб. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011, 331 с.

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. // Organic Geochemistry, 1997, v. 26, № 5/6, pp. 321–339.

Bordenave M.L. (ed.), Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, 1993, 524 p.

Braun R. L., Burnham A. K. Mathematical Model of Oil Generation, Degradation, and Expulsion // Energy and Fuels, 1990, v. 4, p. 132-146.

Burnham A. K. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. Springer International Publishing AG, 2017, 323 p.

Burnham A. K., Sweeney J. J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance // Geochim. Cosmochim. 1989, v. 53, p. 2649-2657.

Deshin A.A., Safronov P.I., Burshtein L.M. Reconstruction of hydrocarbon generation and accumulation on the Gydan Peninsula and adjacent offshore areas using basin modeling approach // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. The Fifth All-Russian Conference with International Participation "Polar Mechanics" (Novosibirsk, Russian Federation, 9-11 October 2018). – 2018. – Т. 193. – С. 012016-012016

Fjellanger E., Kontorovich A.E., Barboza S.A., Burshtein L.M., Hardy M.J., Livshits V.R. Charging the giant gas fields of the NW Siberia basin // Petroleum Geology: From Mature Basins to New Frontiers-Proceedings of the 7th Petroleum Geology Conference. Geological Society, London, Petroleum Geology Conference series Vol. 7. – 2010. – С. 659-668

Goncharov I.V., Samoilenko V.V., van Graas G.W., Trushkov P.V., Oblasov N.V., Fadeeva S.V., Veklich M.A., Kashapov R.S., Sidorov D.A. Petroleum generation and migration in the southern Tyumen region, Western Siberia Basin, Russia, *Organic Geochemistry*, Volume 152, 2021, 104178, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104178>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638020302138> )

Hanbaba P., Juntgen H., Peters W. Nicht-isotherme Reaktionskinetik des Kohlepyrolyse. Teil II: Erweiterung der Theorie der Gasabspaltung und experimentelle Bestätigung an Steinkohlen. *Brennstoff-Chemie*, 1968, v.49, N 12, p. 368-376.

Hantschel T., Kauerauf A. I. *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling* // Dordrecht, Heidelberg, London, New York : Springer Science & Business Media, 2009. – 476 p.

Kontorovich A.E. Geochemical methods for the quantitative evaluation of the petroleum potential of sedimentary basins // *AAPG Memoir*. 1984, №. 35, p. 79-109.

Lewan M.D. Sulphur-radical control on petroleum formation rates // *Nature.*, 1998, №. 391, pp. 164-166.

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

Safronov P.I., Deshin A.A., Burshtein L.M. The history of hydrocarbon generation in the Mesozoic-Cenozoic sedimentary cover in the northeast of the Bolshaya Kheta megasyncline // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. The Fifth All-Russian Conference with International Participation "Polar Mechanics"* (Novosibirsk, Russian Federation, 9-11 October 2018). – 2018. – T. 193. – C. 012060-012060

Sweeney J. J., Burnham A. K., Braun R. L. A Model of Hydrocarbon Generation from Type 1 Kerogen: Application to Uinta Basin, Utah // *AAPG Bul.*, 1987, v. 71, N 8, p. 967-985.

Telnæs N., Isaksen G. H., Douglas A. G. A geochemical investigation of samples from the Volgian Bazhenov Formation, Western Siberia, Russia // *Organic Geochemistry*, 1994, v. 21, (5), p. 545-558.

Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.

Trofimuk A.A., Vyshemirsky V.S., Kontorovich A.E., Neruchev S.G., Rogosina E.A., Sokolov B.A., Sokolov V.L. Stages and deep zoning of oil – and gas – generation in basins of different type and their impact upon oil and gas distribution // *Proceeding of the 27 th International Geological Congress Moskow*, 4-14 August 1984. Volume 13. – Utrecht, the Netherlands, 1984. – P. 120-121.



Рис.1. Сравнение распределений относительных масс компонент керогена – источников генерации нефтидов ( $C_{2+}$ ) по энергиям активации.

Рис. 2. Распределений относительных масс компонент – продуктов деструкции керогена – источников генерации неуглеводородных соединений по энергиям активации.

Рис. 3. Зависимости содержаний водорода (H), кислорода (O), серы (S) и азота (N) от содержания углерода (C) в керогене. (● – баженовская сита, ○ – высокоуглеродистые формации Восточно-Европейской платформы, — — результаты модельных расчетов).

Рис. 4. Зависимости содержаний углерода (C), водорода (H), кислорода (O), серы (S) и азота (N) в керогене от отражательной способности витринита в кровле юрского комплекса. *Условные обозначения см. рис.3.*

Рис. 5. Зависимость весовых отношений водорода и углерода от весовых отношений кислорода и углерода (диаграмма Ван-Кревелена). *Условные обозначения см. рис 3.*

Рис. 6. Зависимость водородного индекса от температуры второго пиролитического максимума (диаграмма Эспиталье). *Условные обозначения см. рис 3.*

Рис. 7. Потери массы керогена и выход продуктов его деструкции на разных этапах катагенеза (без учета вторичного крекинга, при полной эмиграции нефтидов, исходная масса ОВ на начало стадии ПК1 принята за 100 кг).

Рис. 8. Потери массы керогена и выход продуктов его деструкции на разных этапах катагенеза (с учетом вторичного крекинга, при полном отсутствии эмиграции нефтидов, исходная масса ОВ на начало стадии ПК1 принята за 100 кг).

Рис. 9. Потери массы керогена и выход продуктов его деструкции в разных интервалах температур (без учета вторичного крекинга, при полной эмиграции нефтидов, исходная масса ОВ на начало стадии ПК1 принята за 100 кг)

Рис. 10. Потери массы керогена и выход продуктов его деструкции в разных интервалах температур (с учетом вторичного крекинга, при полном отсутствии эмиграции нефтидов, исходная масса ОВ на начало стадии ПК1 принята за 100 кг).

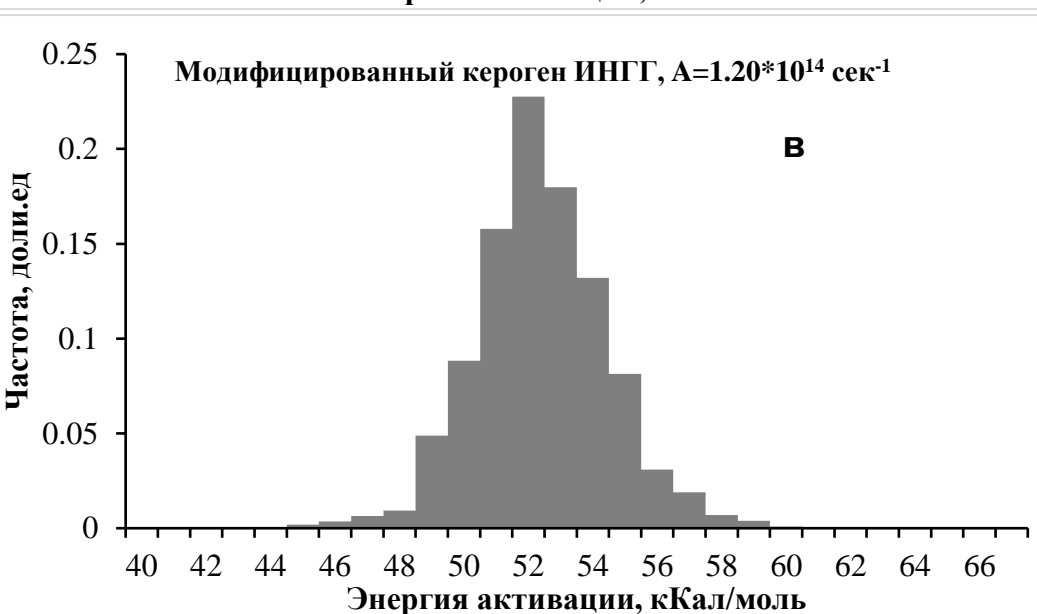
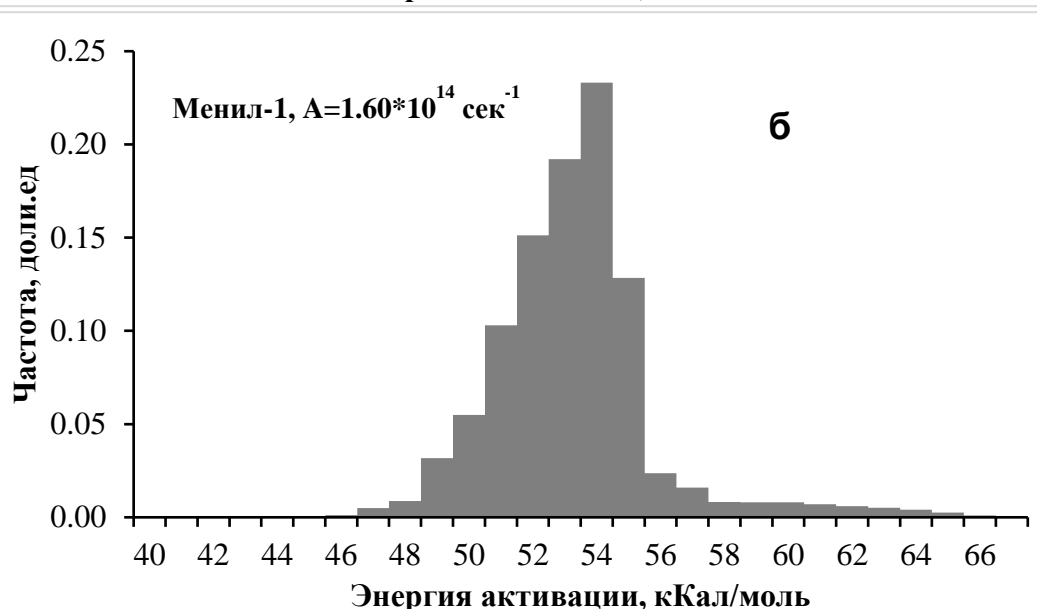
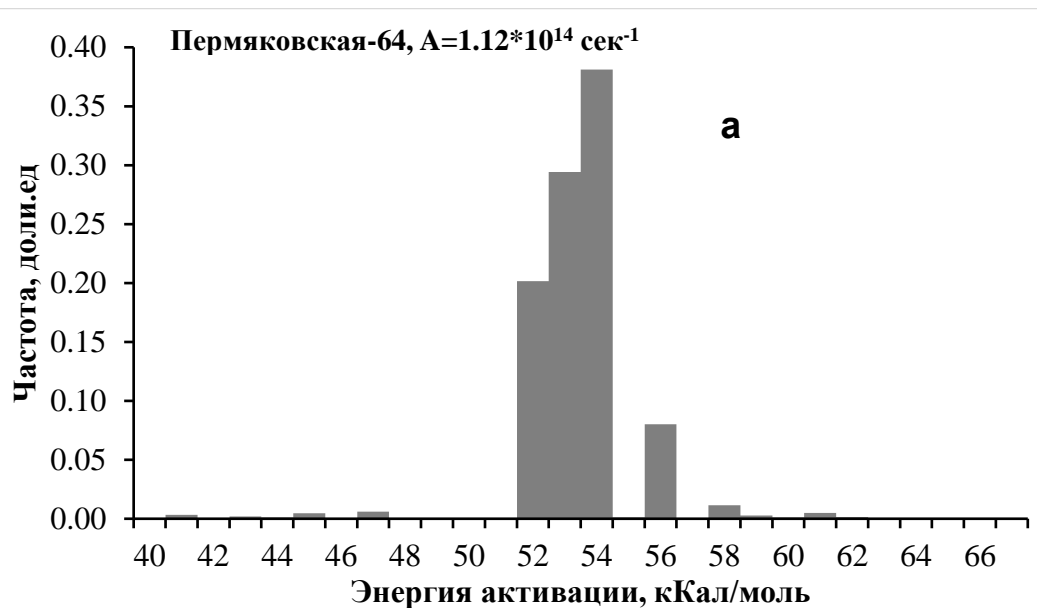
Табл. 1. Массы остаточного керогена и продуктов его деструкции на разных этапах катагенеза без учета вторичного крекинга нафтидов, при их полной эмиграции (исходная масса ОВ на начало стадии ПК<sub>1</sub> принята за 100 кг)

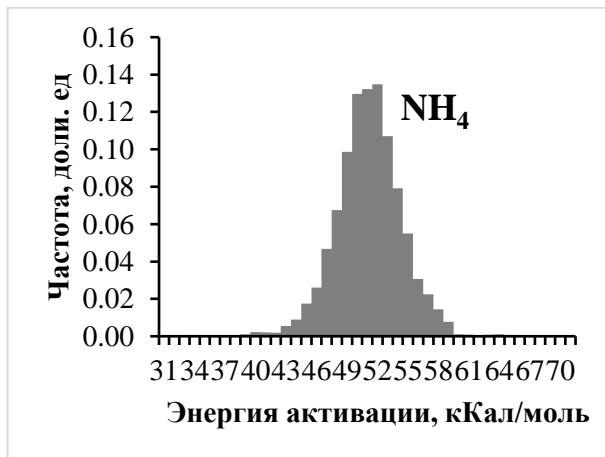
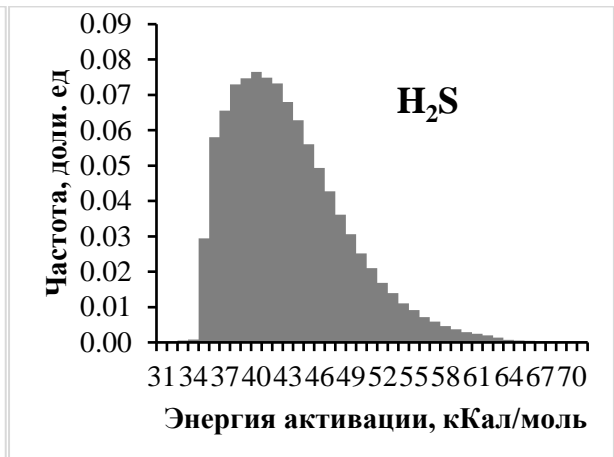
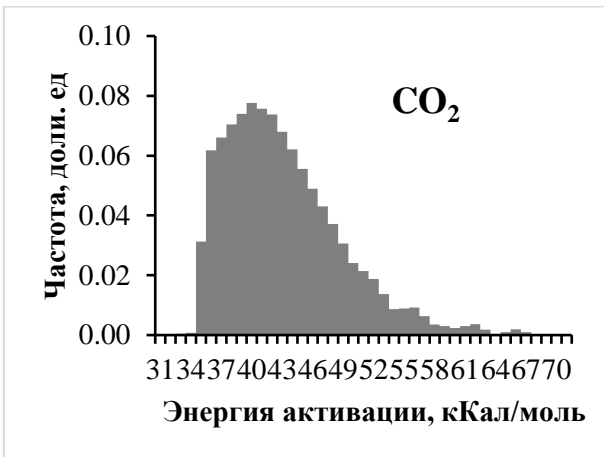
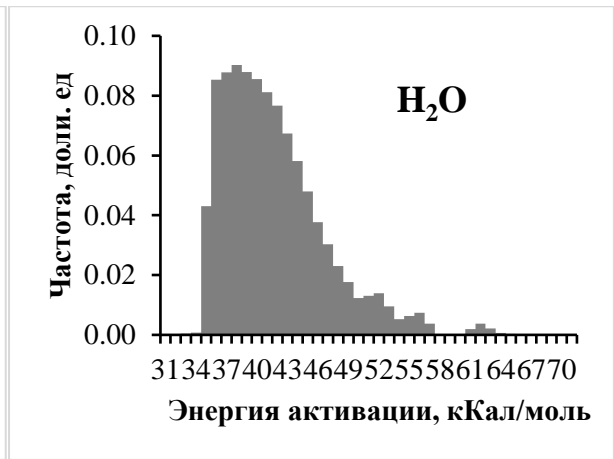
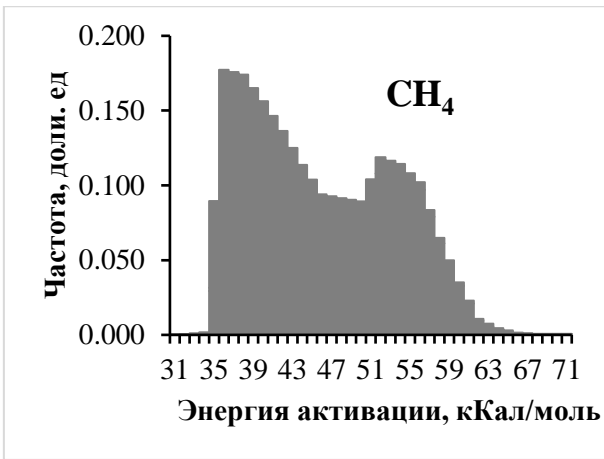
Градации катагенеза	Диапазон концентраций углерода, %	Масса остаточного керогена на конец стадии	Потери исходной массы керогена, кг	Новообразованные соединений, кг					
				CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	Нафтиды (без CH <sub>4</sub> )
ПК1	58-62	91.83	8.74	5.08	1.96	0.45	1.24	0.00	0.01
ПК2	62-67	83.09	7.77	4.67	1.60	0.38	1.11	0.01	0.01
ПК3	67-75	75.32	12.23	7.01	2.09	0.72	1.70	0.07	0.65
МК11	75-80	63.09	14.80	3.80	0.82	0.70	0.91	0.29	8.27
МК12	80-83	48.29	14.05	1.36	0.25	0.45	0.33	0.32	11.34
МК2	83-85	34.24	4.65	0.43	0.09	0.17	0.10	0.13	3.73
МК31	85-87	29.59	2.72	0.27	0.06	0.12	0.06	0.09	2.12
МК32	87-91	26.87	3.49	0.39	0.09	0.20	0.09	0.14	2.58
АК1	91-92	23.38	0.47	0.06	0.01	0.03	0.02	0.02	0.33
АК2	92-93	22.91	0.80	0.11	0.02	0.06	0.03	0.04	0.53
АК3	93-95	22.11	1.44	0.24	0.05	0.15	0.06	0.08	0.85
Антрацит	95-97	20.67	1.26	0.31	0.07	0.17	0.07	0.08	0.56
Протокатагенез	55-75	75.32	28.74	16.76	5.64	0.32	4.05	0.08	0.67
Ранний-средний мезокатагенез	75-85	34.24	33.50	5.59	1.16	1.33	1.34	0.74	23.34
Поздний мезокатагенез, апокатагенез	85-97	22.11	10.18	1.38	0.30	0.74	0.34	0.46	6.97
<b>Всего</b>	<b>58-97</b>	<b>20.67</b>	<b>72.42</b>	<b>23.73</b>	<b>7.11</b>	<b>3.61</b>	<b>5.73</b>	<b>1.28</b>	<b>30.98</b>

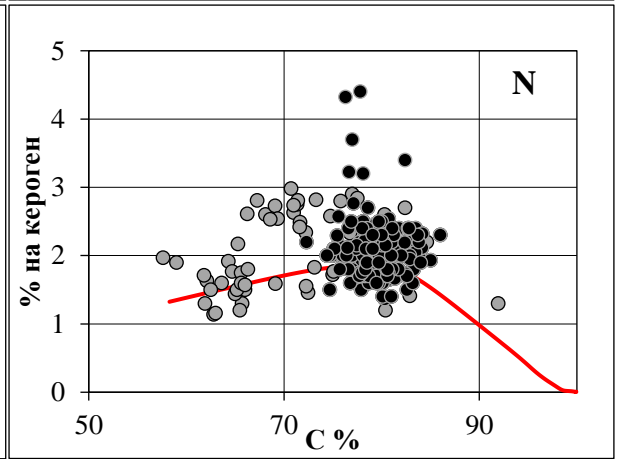
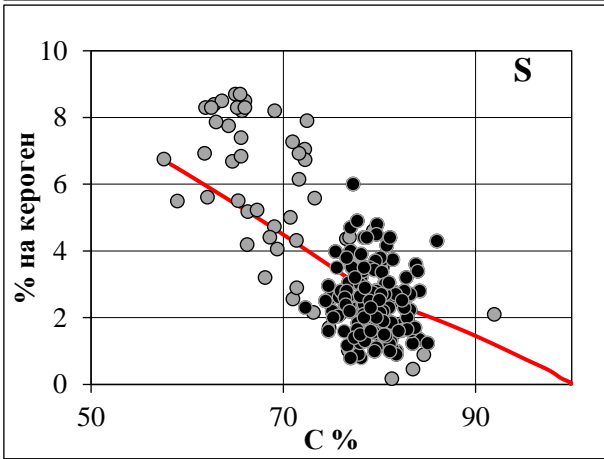
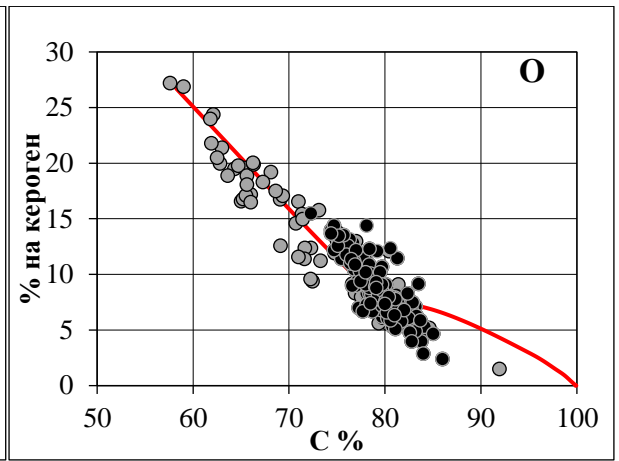
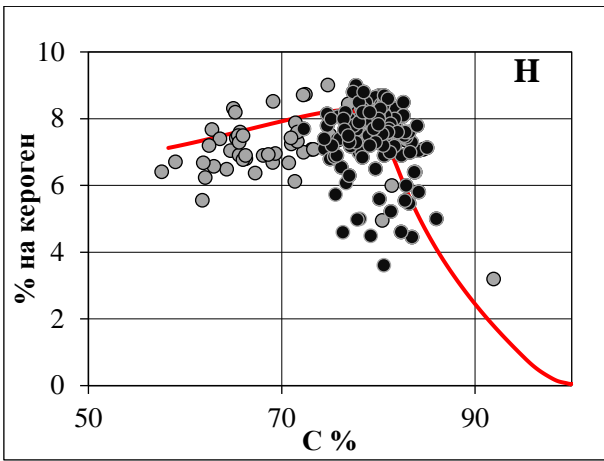
Табл. 2. Массы остаточного керогена и продуктов его деструкции на разных этапах катагенеза с учетом вторичного крекинга нефтидов, при полном отсутствии их эмиграции (исходная масса ОВ на начало стадии ПК1 принята 100 кг)

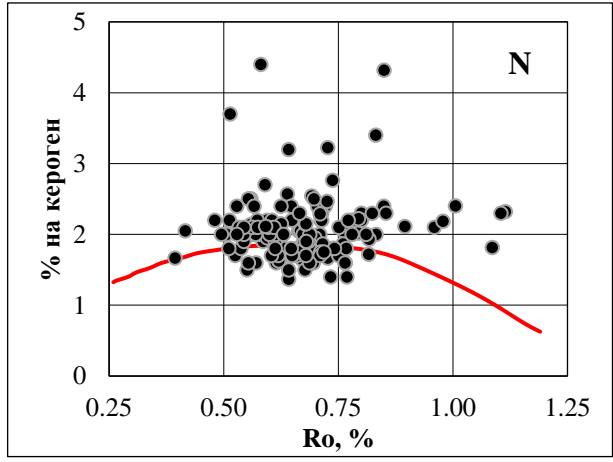
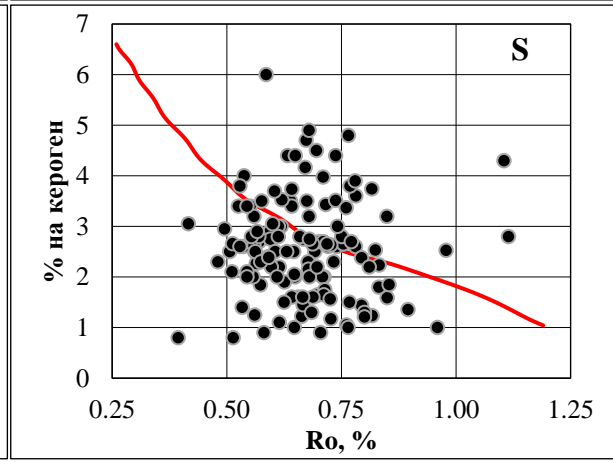
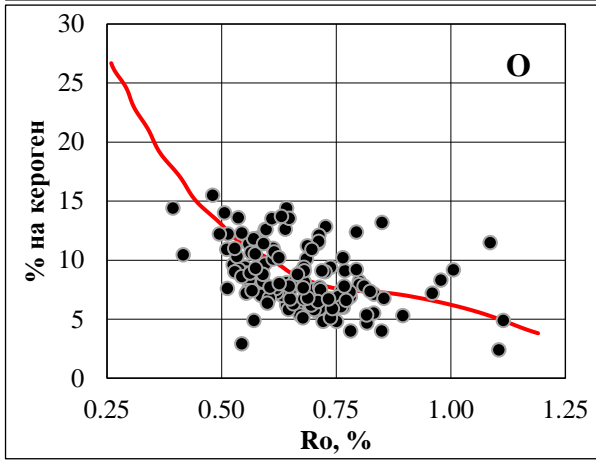
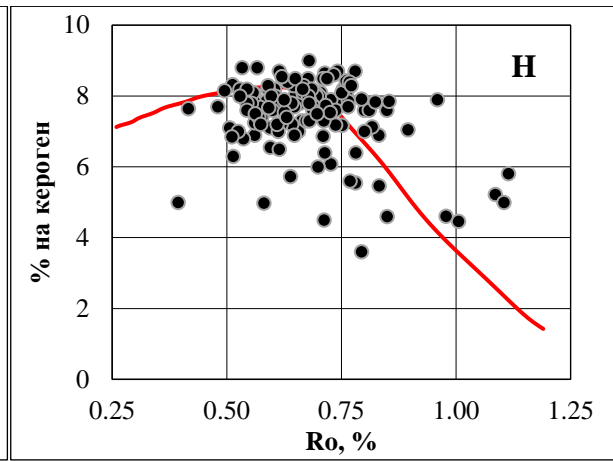
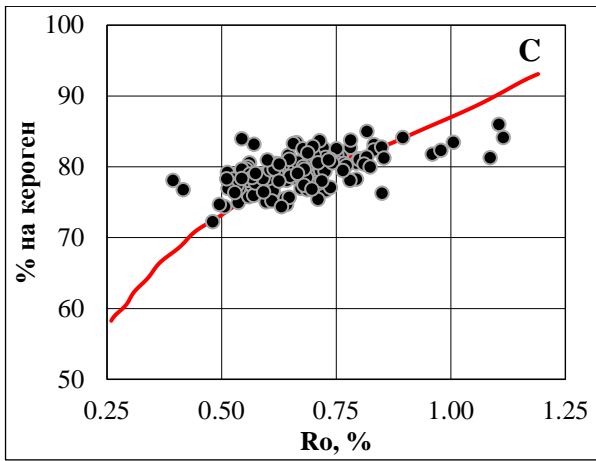
Градации катагенеза	Диапазон концентраций углерода, %	Масса остаточного керогена на конец стадии	Потери исходной массы керогена, кг	Новообразованные соединений, кг					
				CO2	H2O	CH4	H2S	NH3	Нафтиды (без CH4)*
ПК1	58-62	91.85	8.74	5.08	1.96	0.45	1.24	0.00	0.01
ПК2	62-67	83.11	7.77	4.67	1.60	0.38	1.11	0.01	0.01
ПК3	67-75	75.34	12.23	7.01	2.09	0.72	1.70	0.07	0.65
МК11	75-80	63.11	14.80	3.80	0.82	0.68	0.91	0.29	8.32
МК12	80-83	48.28	14.05	1.36	0.25	0.79	0.33	0.32	10.70
МК2	83-85	34.54	4.65	0.43	0.09	1.02	0.10	0.13	2.11
МК31	85-87	30.67	2.72	0.27	0.06	1.55	0.06	0.09	0.00
МК32	87-91	29.26	3.49	0.39	0.09	5.56	0.09	0.14	0.00
АК1	91-92	30.73	0.47	0.06	0.01	1.35	0.02	0.02	0.00
АК2	92-93	31.47	0.80	0.11	0.02	2.63	0.03	0.04	0.00
АК3	93-95	33.05	1.44	0.24	0.05	3.95	0.06	0.08	0.00
Антрацит	95-97	35.12	1.26	0.31	0.07	0.75	0.07	0.08	0.00
Протокатагенез	55-75	75.34	28.74	16.76	5.64	0.32	4.05	0.08	0.68
Ранний-средний мезокатагенез	75-85	34.54	33.50	5.59	1.16	2.48	1.34	0.74	21.13
Поздний мезокатагенез, апокатагенез	85-97	33.05	10.18	1.38	0.30	15.80	0.34	0.46	0.00
<b>Всего</b>	<b>58-97</b>	<b>35.12</b>	<b>72.42</b>	<b>23.73</b>	<b>7.11</b>	<b>19.82</b>	<b>5.73</b>	<b>1.28</b>	<b>21.80</b>

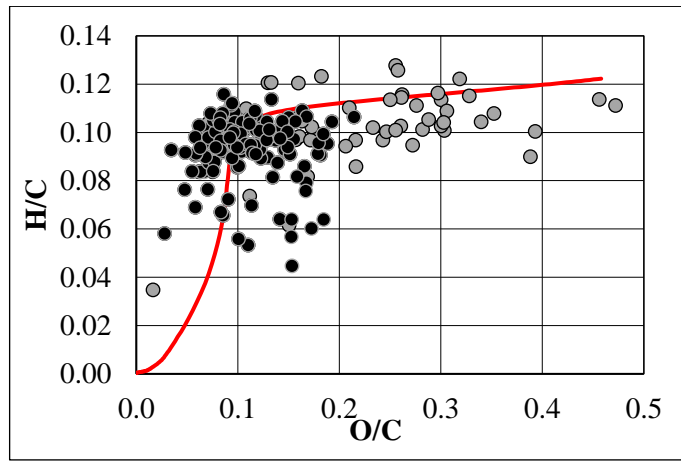
Примечание \*остаточные с учетом потерь на вторичный крекинг



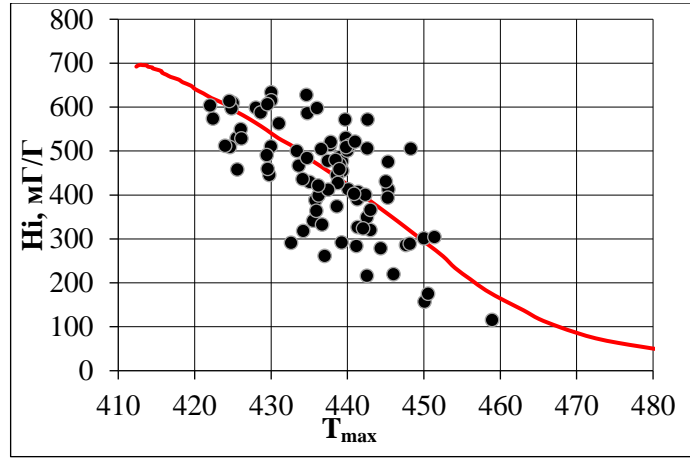




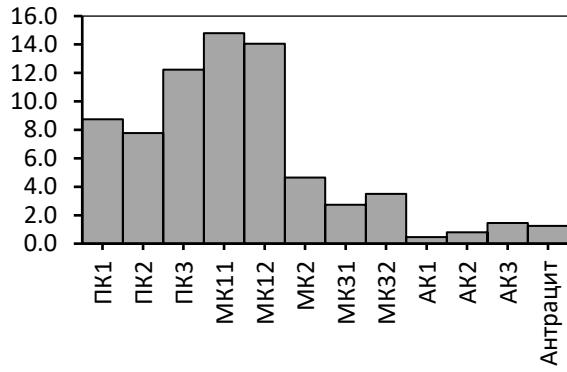




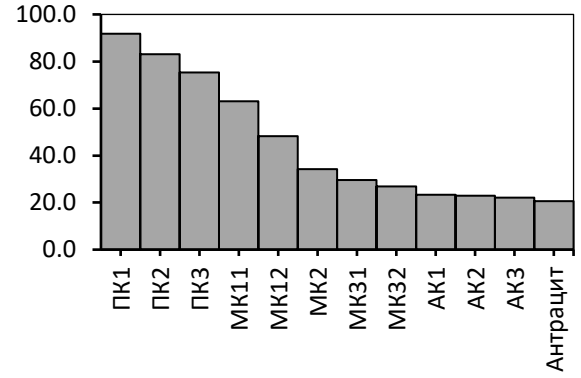




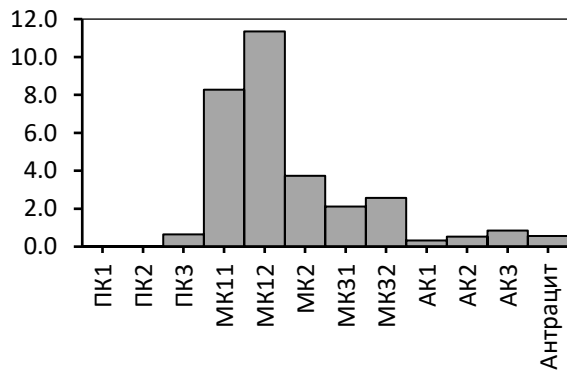
**Потери массы керогена, кг**



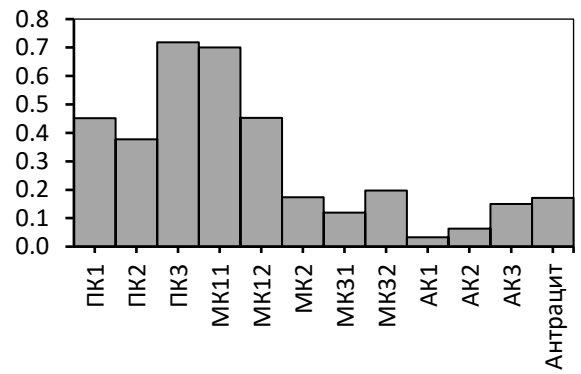
**Масса остаточного керогена на конец стадии**



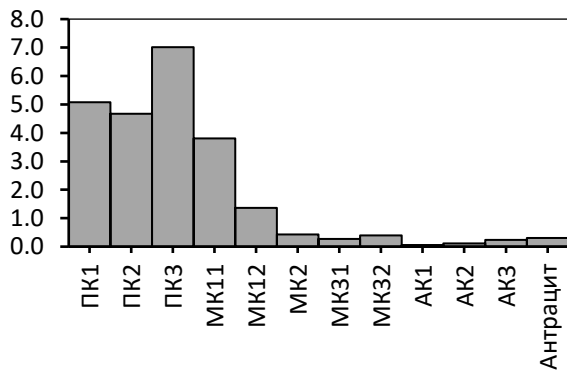
**Нафтиды (без CH<sub>4</sub>)**



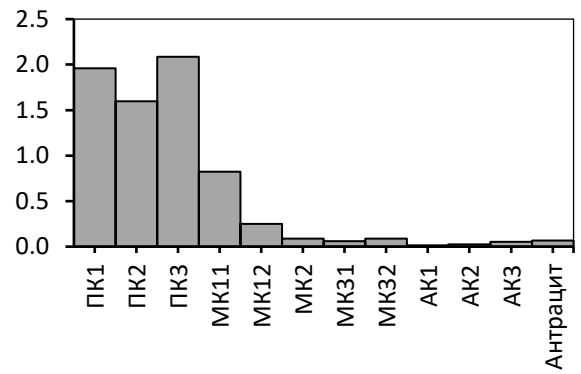
**CH<sub>4</sub>**



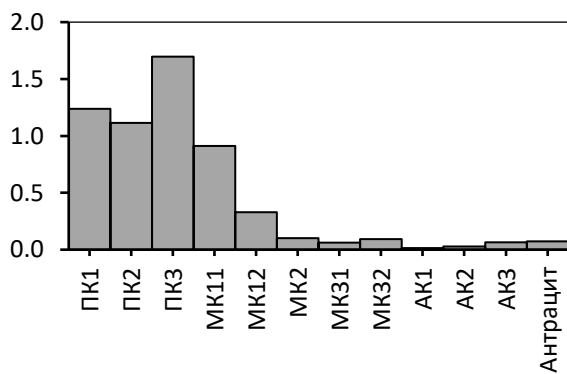
**CO<sub>2</sub>**



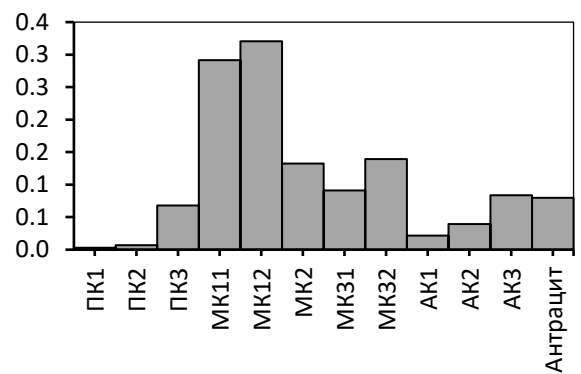
**H<sub>2</sub>O**



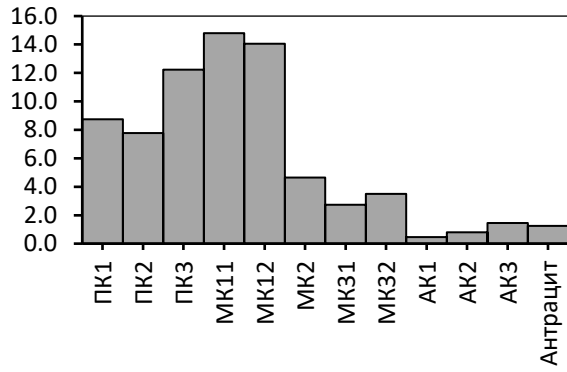
**H<sub>2</sub>S**



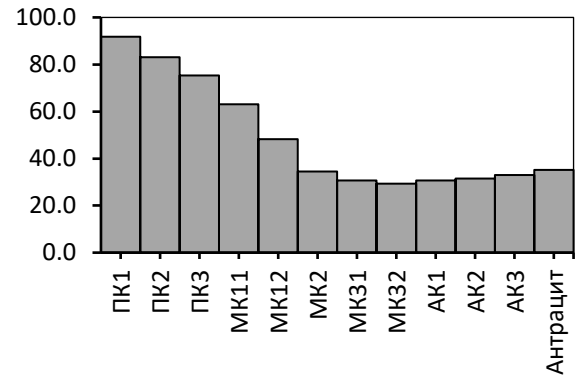
**NH<sub>3</sub>**



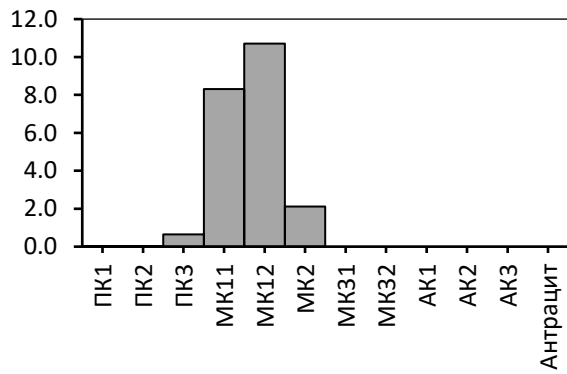
**Потери массы керогена, кг**



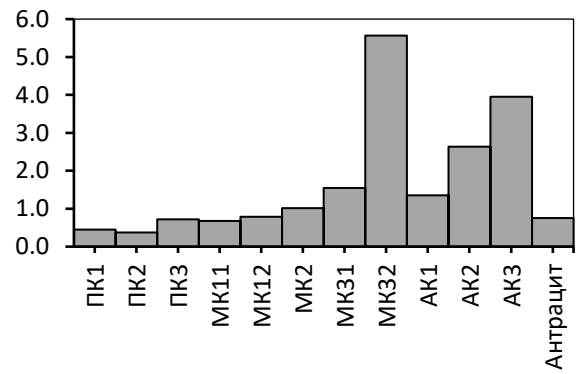
**Масса остаточного керогена на конец стадии**



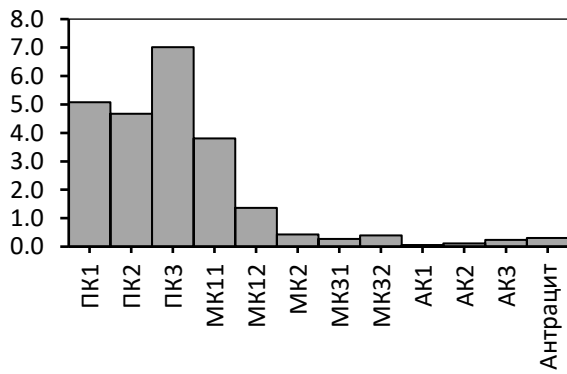
**Нафтиды (без  $\text{C}_4$ )**



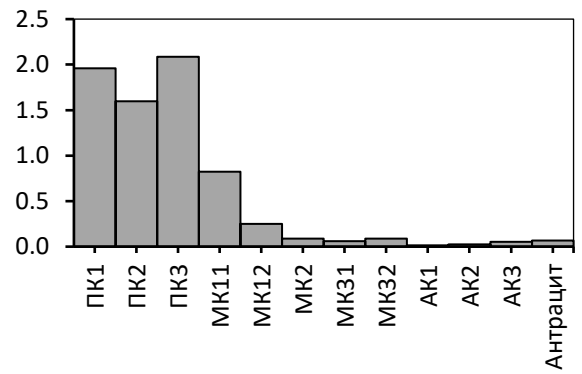
**$\text{C}_4$**



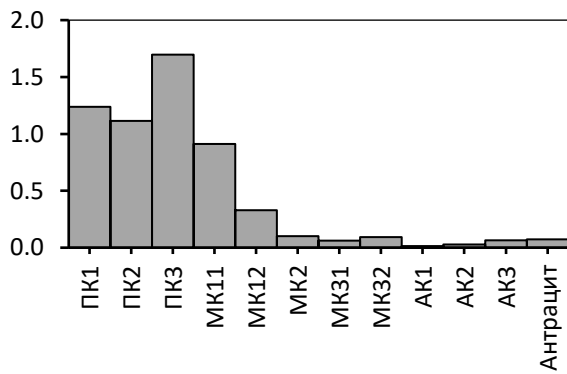
**$\text{CO}_2$**



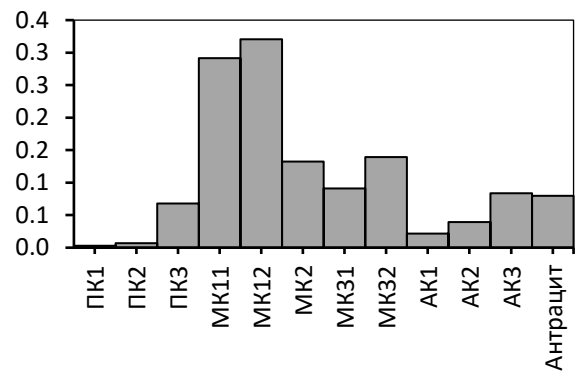
**$\text{H}_2\text{O}$**



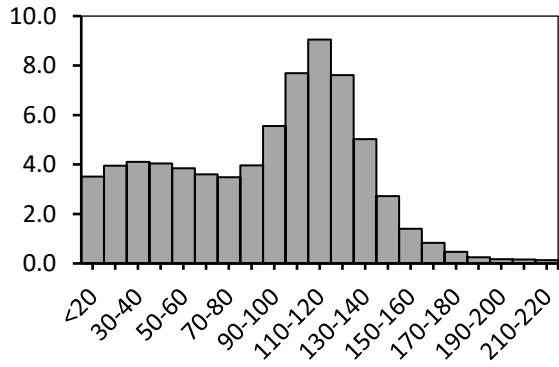
**$\text{H}_2\text{S}$**



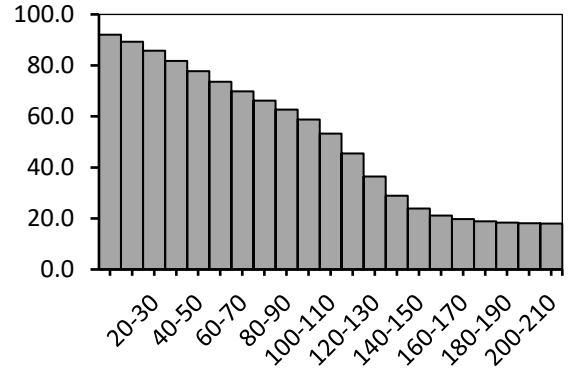
**$\text{NH}_3$**



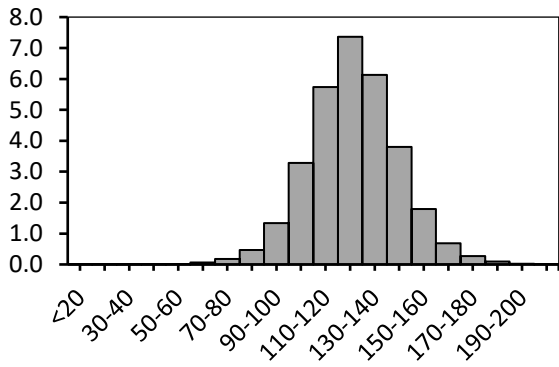
**Потери массы керогена, кг**



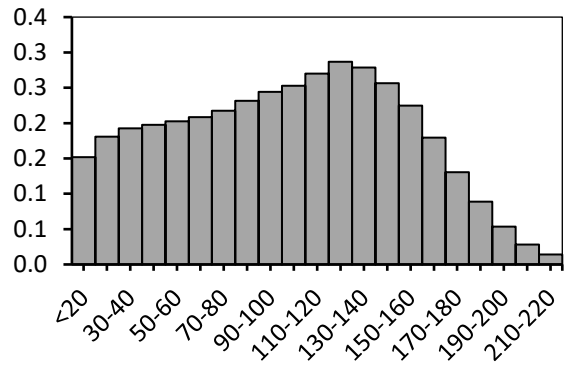
**Масса остаточного керогена на конец стадии**



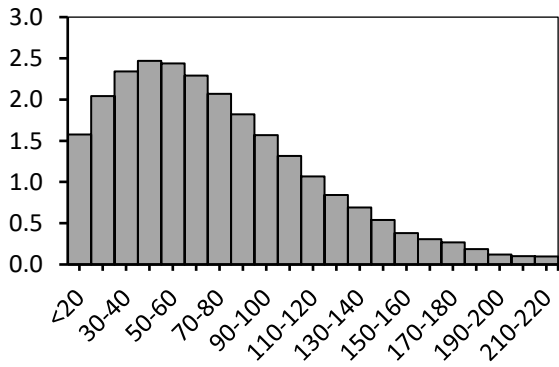
**Нафтиды (без  $\text{CH}_4$ )**



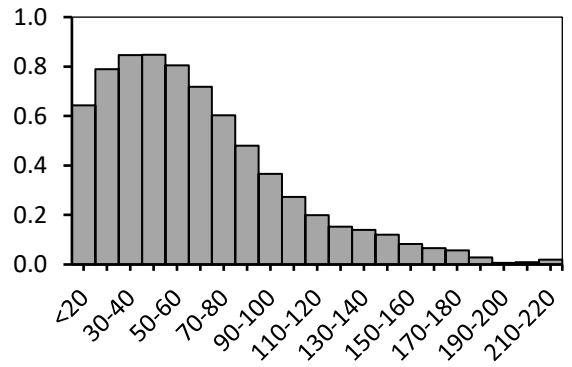
**$\text{CH}_4$**



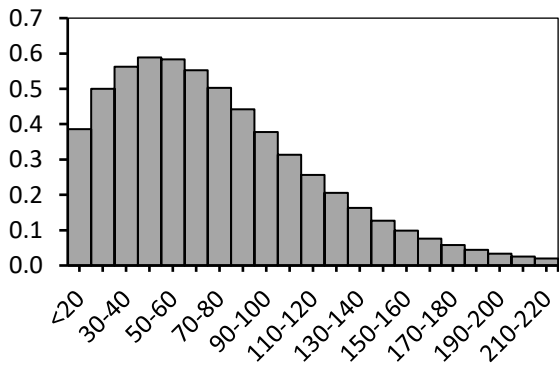
**$\text{CO}_2$**



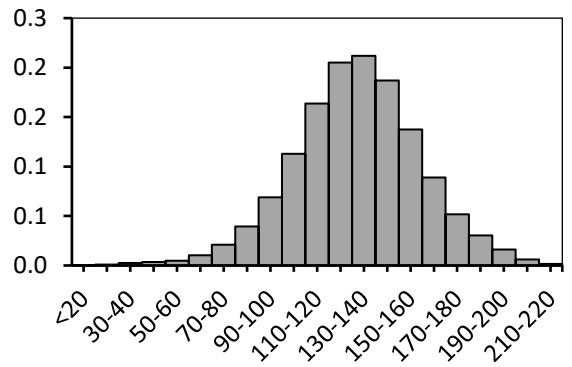
**$\text{H}_2\text{O}$**



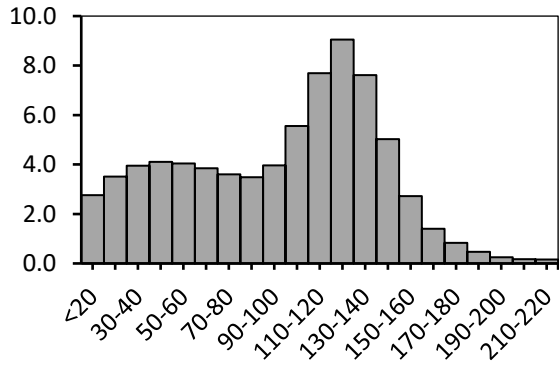
**$\text{H}_2\text{S}$**



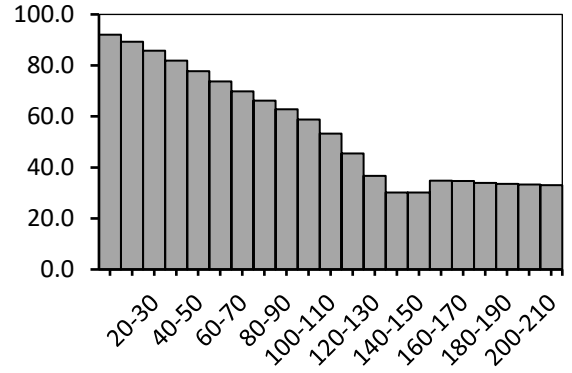
**$\text{NH}_3$**



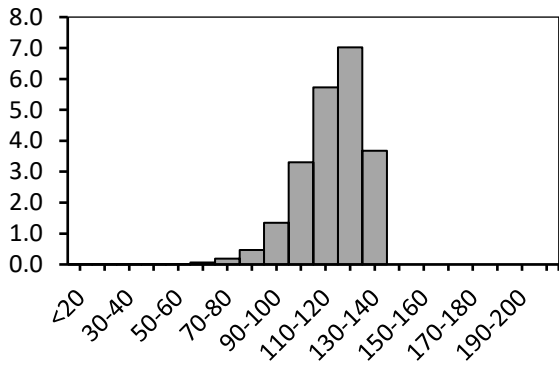
**Потери массы керогена, кг**



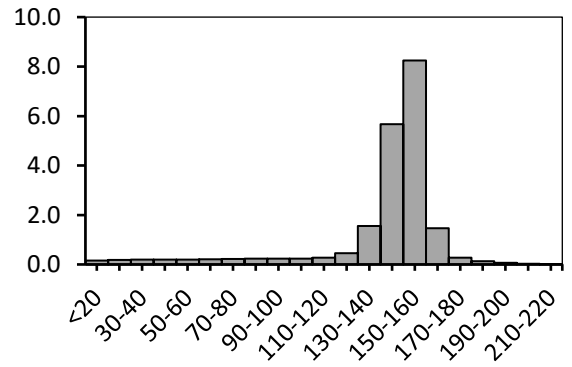
**Масса остаточного керогена на конец стадии**



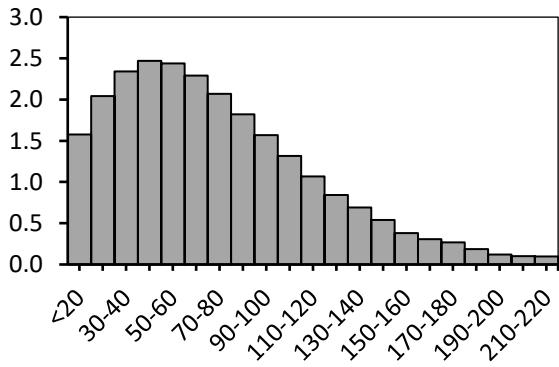
**Нафтиды (без  $\text{CH}_4$ )**



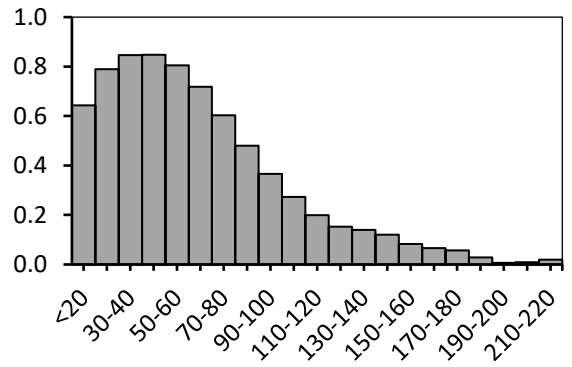
**$\text{CH}_4$**



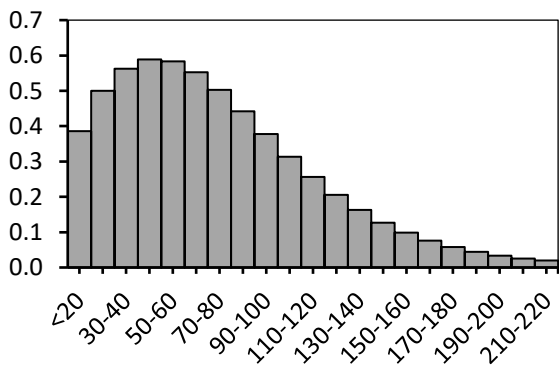
**$\text{CO}_2$**



**$\text{H}_2\text{O}$**



**$\text{H}_2\text{S}$**



**$\text{NH}_3$**

