



Изменение кинетических характеристик органического вещества доманика при его термической эволюции

Д. А. Бушнев¹, Р. С. Кашапов², Н. С. Бурдельная¹, П. В. Трушков²

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

boushnev@geo.komisc.ru

²ООО «РН-Проектирование Добыча», Томск, Россия

Исследованы кинетические характеристики образования углеводородов органическим веществом доманиковых пород природной серии, отличающихся уровнем термической зрелости, и пород после серии автоклавных экспериментов при различных температурах. В работе применён способ расчёта реализации углеводородного потенциала для серии экспериментов, учитывающий предшествующую термическую историю органического вещества. Показано, что расчёт реализации углеводородного потенциала на основании кинетической характеристики незрелой породы для высоких стадий преобразования ОВ доманика некорректен начиная с некоторого уровня термической зрелости, что определяется изменениями в химической структуре керогена после генерации нефти. Приведённые в работе данные указывают на уровень такого скачка свойств 50 % степени трансформации органического вещества породы.

Ключевые слова: доманиковый сланец, автоклав, эксперимент, кинетика нефтеобразования, кинетическая характеристика

Changes in the kinetic characteristics of domanik organic matter during its thermal evolution

D. A. Bushnev¹, R. S. Kashapov², N. S. Burdelnaya¹, P. V. Trushkov²

¹IG FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

²RN-Proektirovanie Dobycha, Tomsk, Russia

The kinetic characteristics of hydrocarbon formation by organic matter of natural series domanik rocks with different levels of maturation and domanik rocks after a series of autoclave experiments at different temperatures are studied. The work uses a method for calculating the realization of hydrocarbon potential for a series of rocks that takes into account the previous thermal history of organic matter. It is shown that the calculation of the realization of hydrocarbon potential based on the kinetic characteristics of immature rock for high stages of domanik organic matter transformation is incorrect starting from a certain level of thermal maturity, which is determined by changes in the chemical structure of kerogen due to oil generation. The data presented in this work indicates this change level a 50 % degree of transformation of the organic matter of the source rock.

Keywords: Domanik shale, autoclave, experiment, kinetics of oil formation, kinetics of thermal treatment of organic matter, kinetic characteristics

Введение

Оценка условий реализации углеводородного потенциала в условиях термического созревания органического вещества (ОВ) нефтегазоматеринских пород — необходимая часть бассейнового моделирования (Галушкин, 2007; Бурштейн и др., 2024, Спасенных и др., 2024). Основа всех построений — это уравнения химической кинетики. Первичные данные о кинетических характеристиках могут быть получены в лаборатории методом пиролиза в различных экспериментальных вариантах. Например, пиролиз Rock-Eval — линейное повышение температуры в инертной атмосфере с различными скоростями (Espitalie et al., 1993; Behar, 2001). Это даёт возможность определить распределение углеводородного потенциала по шкале энер-

гий активации и оценить частотный фактор из уравнения Аррениуса (Москаленко, 2024). Пиролиз при нескольких температурах (в автоклаве либо пиролизёре хроматографа) или ступенчатый пиролиз также позволяют изучать кинетические характеристики образования индивидуальных углеводородов при заданном частотном факторе (Tang, Stauffer, 1994; Leushina et al., 2021; Бушнев и др., 2024, 2025). Обработка результатов опытов в автоклавах (в приближении единственной реакции первого порядка) даёт возможность определить энергию активации и частотный фактор образования вытесненной нефти (Lewan, 1985).

Изначально проблемной является экстраполяция кинетических характеристик, определённых в лаборатории для незрелого (имеющего максимальный угле-

Для цитирования: Бушнев Д. А., Кашапов Р. С., Бурдельная Н. С., Трушков П. В. Изменение кинетических характеристик органического вещества доманика при его термической эволюции // Вестник геонаук. 2025. 9(369). С. 3–7. DOI: 10.19110/geov.2025.9.1

For citation: Bushnev D. A., Kashapov R. S., Burdelnaya N. S., Trushkov P. V. Changes in the kinetic characteristics of domanik organic matter during its thermal evolution. Vestnik of Geosciences, 2025, 9(369), pp. 3–7, doi: 10.19110/geov.2025.9.1

водородный потенциал) органического вещества, на процесс нефтегазообразования в широком диапазоне градаций катагенеза без учёта внутренних изменений химического строения керогена и связанной с этим изменчивостью кинетических характеристик.

Целью настоящей работы является исследование кривых реализации углеводородного потенциала при расчётном моделировании на основе кинетических характеристик незрелого ОВ и кинетических характеристик последовательного ряда термически изменённого ОВ — природной серии доманиковых пород, а также серии искусственно термически преобразованных пород доманиковой высокоуглеродистой формации. Данные по последним были получены при выполнении работ по гранту РФФ 23-27-00139 (2023-2024).

Методика работ

Исследования проводились на материале пород верхнедевонского возраста Тимано-Печорского осадочного бассейна, отобранных из обнажений и представленных керном скважин. Детальная характеристика образцов дана в работе (Бушнев и др., 2019). Эксперименты по гидротермальному воздействию проводились с доманиковым сланцем, отобранным из обнажения по р. Чуть (устье), подробное описание которых представлено в работе (Бушнев и др., 2024).

Определение кинетических параметров органического вещества нефтематеринской породы основано на данных, получаемых в процессе пиролиза в открытой системе при разных скоростях нагрева. В работе использовались пять (5, 10, 15, 20, 25 °C/мин) скоростей нагрева (Espitalie, Marquis, Drouet, 1993; Кашапов и др., 2019). Комбинация полученных кривых S2 позволяет выполнить расчет кинетических параметров ОВ.

Обработка результатов и расчет кинетических параметров произведены с использованием программного комплекса OptKin фирмы VeicpFranlab. В основе программы лежит кинетическая модель Тиссо и Эспиталье, по которой термическая деструкция ОВ описывается серией параллельных реакций первого порядка по закону Аррениуса.

Целью автоматического компьютерного моделирования является определение минимального значения (Err Function) в расхождении между экспериментальными данными и расчетными. Результатом моделирования является гистограмма распределения долей общего водородного индекса (HI_г) по энергиям активации (E_a), где также указана величина частотного фактора (A) (рис. 1). Шаг распределения составляет 1 ккал/моль.

Дополнительно для обеспечения возможности сравнения реализации генерационного потенциала образцов в идентичных условиях расчета кинетических параметров их определение выполнялось при фиксированном частотном факторе, равном $1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (Waples, Nowaczewski, 2013; Waples, 2016).

Реализация углеводородного потенциала органического вещества доманиковой породы рассчитывалась с учетом уравнений химической кинетики.

Скорость реакции первого порядка:

$$-dC / dt = kC, \quad (1)$$

где C — концентрация реагента, t — время, k — константа скорости химической реакции.

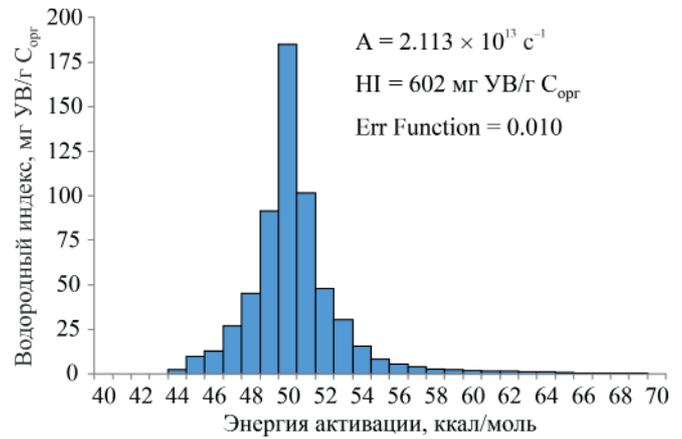


Рис. 1. Гистограмма распределения HI по E_a исходного для автоклавного эксперимента образца доманикового сланца обнажения Чуть-Устье. Получено при выполнении работ по гранту РФФ 23-27-00139 (2023–2024)

Fig. 1. Histogram of the HI distribution by E_a for the initial sample of Chut-Ustye Domanik shale used in the autoclave experiment. Obtained under Russian Science Foundation grant 23-27-00139 (2023–2024)

Уравнение Аррениуса:

$$k = A_{exp}(-E_a / RT), \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель или частный фактор, E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Расчёт выхода суммы углеводородов в модели композиционной кинетики численным методом в неизотермическом режиме:

$$V(T_j) = \sum_{i=1}^n a_i \left(V_0 - \sum_{j=1}^{j-1} V(T_j, t) \right) \times \left(1 - \exp \left(-A_{exp} \left(\frac{-E_i}{RT_j} \right) \Delta t \right) \right), \quad (3)$$

где a_i — доля генерационного потенциала углеводородов, приходящаяся на псевдокомпонент с энергией активации E_i, V₀ — максимально возможный выход суммы углеводородов (100 %), j — номер шага дискретности, Δt — шаг дискретности времени прогрева.

Результаты и их обсуждение

Расчёт реализации углеводородного потенциала для ряда термически изменённых пород выполнялся при допущении, что исследованные породы относятся к совокупности, образцы которой отличаются друг от друга только мерой предшествующей реализации углеводородного потенциала и соответствующей перестройки химической структуры остаточного керогена. То есть в уравнении (3) для каждого последующего образца (имеющего меньшее значение HI и более высокое значение T_{max} по данным пиролиза Рок-Эвал) в качестве начальной температуры принималась та, при которой предыдущий образец генерировал столько углеводородов, сколько составляет разница между ним и первым (наименее преобразованным) образцом в выборке.

В случае серии проб доманикового сланца, обработанных в автоклаве при различных температурах, такое предположение полностью корректно, так как каждый последующий элемент выборки отличается



от предыдущего только стадией термического преобразования при идентичном исходном составе. Для доманиковых пород из различных локаций наше допущение требует принадлежности выборки единому тренду трансформации органического вещества в катагенезе (рис. 2).

Для примера рассмотрим расчёт генерации углеводородов, согласно кинетической характеристике образца доманикового сланца после гидротермального воздействия в автоклаве при 325 °C (24 часа). Значение водородного индекса (НИ) образца (325 °C/24 часа) равно 295 мг УВ/г ТОС, а значение НИ непреобразованного доманикового сланца составляет 602 мг УВ/г ТОС. Это означает, что гидротермальная обработка доманикового сланца в автоклаве (325 °C/24 часа) привела к снижению НИ с 602 до 295 мг УВ/г ТОС. Соответственно,

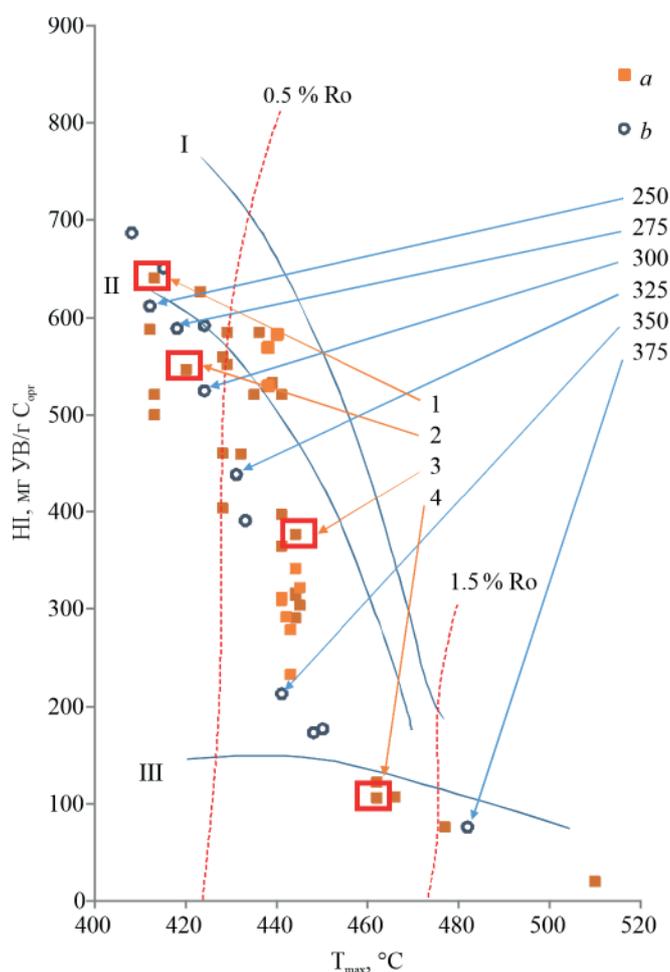


Рис. 2. Сопоставление природного созревания ОВ доманиковых отложений (а) и результатов автоклавных опытов (b) по данным пиролиза Rock-Eval (Бушнев и др., 2024). 250–375 °C — температуры гидротермальных экспериментов продолжительностью 24 часа. 1–4 — образцы: 1 — Чуть-Устье (обнажение), 2 — Шарью-38/39 (обнажение), 3 — 250-Восточно-Возейской скважины (кern), 4 — скважины 12-Командиршор (кern)

Fig. 2. Comparison of maturation of organic matter from Domanik rocks (a) and the results of autoclave experiments (b) based on Rock-Eval pyrolysis data (Bushnev et al., 2024). 250–375 °C are temperatures of 24-hour hydrothermal experiments. 1–4 are samples: 1 — Chut-Ustye (outcrop), 2 — Sharyu-38/39 (outcrop), 3 — 250-Vostochno-Vozeyskaya well (core), 4 — 12-Komandirshor well (core)

чтобы получить кривую генерации углеводородов остаточным ОВ таким образом обработанного сланца, мы должны принять в качестве начального значения НИ разницу между 602 и 295 мг УВ/г ТОС (307), а начальную температуру его преобразования для расчёта взять такую, при которой предшествующий в рассматриваемой выборке образец сгенерирует 307 мг УВ/г ТОС. Такая температура составляет в наших расчётах 125.2 °C (рис. 3) или 134.2 °C (рис. 4) и так далее.

На рис. 3 и 4 приведены расчётные кривые генерации УВ по серии изменённых при гидротермальном воздействии образцов доманикового сланца. Расчёты выполнены для кинетических спектров с нефиксированным (рис. 3) и фиксированным частотным фактором (рис. 4). Из рисунков 3 и 4 следует, что и в случае использования «плавающего», то есть рассчитанного

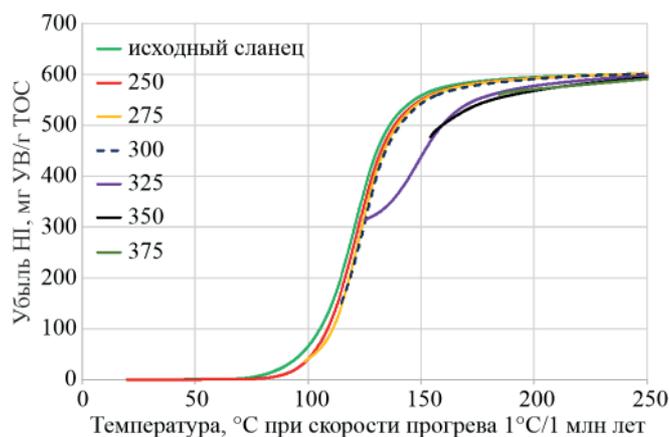


Рис. 3. Кривые реализации углеводородного потенциала органическим веществом доманикового сланца, изменённого в автоклавном эксперименте. 250–375 °C — температуры суточных автоклавных опытов. Нефиксированный частотный фактор

Fig. 3. Hydrocarbon potential realization curves for organic matter in Domanik shale altered in an autoclave experiment. 250–375 °C — temperatures of daily autoclave experiments. Unfixed frequency factor

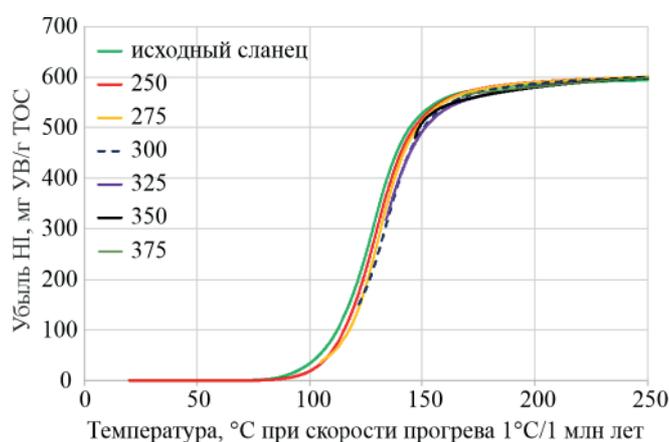


Рис. 4. Кривые реализации углеводородного потенциала органическим веществом доманикового сланца, изменённого в автоклавном эксперименте. 250–375 °C — температуры суточных автоклавных опытов. Фиксированный частотный фактор $1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$

Fig. 4. Hydrocarbon potential realization curves for organic matter in Domanik shale altered in an autoclave experiment. 250–375 °C are the temperatures of the daily autoclave experiments. The fixed frequency factor is $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

индивидуально для каждого образца частотного фактора и для предустановленного значения A наблюдается сдвиг температуры реализации углеводородного потенциала вправо. При «плавающем» A отмечается скачкообразное изменение хода генерационной кривой при переходе от кинетики образца 300/24 часа к образцу 325/24 часа.

Коллекция пород доманиковых высокоуглеродистых отложений Тимано-Печорского осадочного бассейна, представляющих естественную совокупность, в нашем случае невелика. На рис. 5 и 6 приведены рассчитанные описанным выше образом генерационные кривые, построенные по кинетическим данным для четырех образцов. Нетрудно заметить, что ход всех кривых имеет общий облик (рис. 3–6).

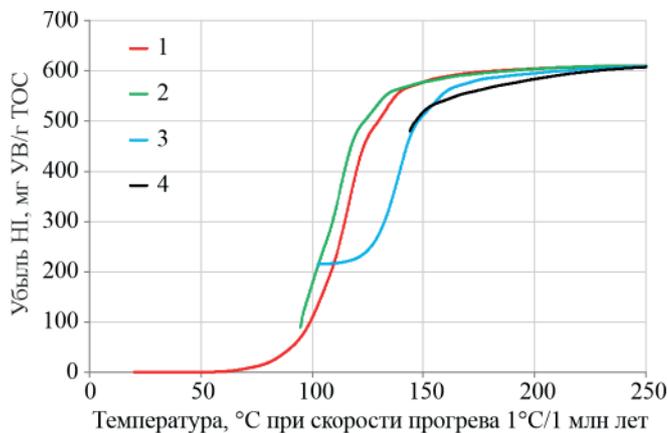


Рис. 5. Кривые реализации углеводородного потенциала органическим веществом доманиковых пород Тимано-Печорского бассейна, природная катагенетическая серия. Нефиксированный частотный фактор. 1–4 — образцы (см. рис. 2)

Fig. 5. Hydrocarbon potential realization curves for organic matter in Domanik rocks of the Timan-Pechora Basin, natural maturation series. Unfixed frequency factor. Samples 1–4, (see Fig. 2)

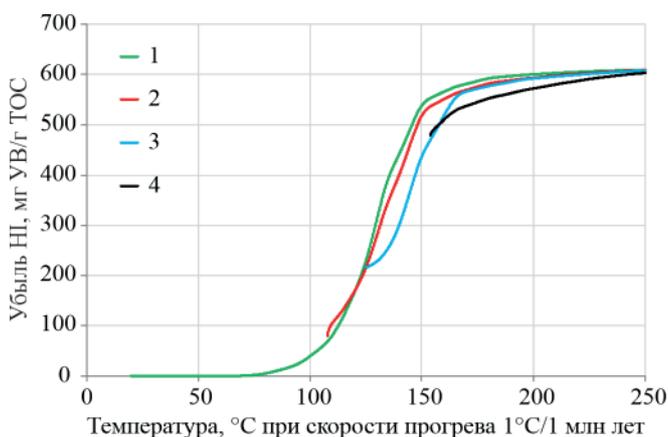


Рис. 6. Кривые реализации углеводородного потенциала органическим веществом доманиковых пород Тимано-Печорского бассейна, природная катагенетическая серия. Фиксированный частотный фактор $1 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$. 1–4 — образцы (см. рис. 2)

Fig. 6. Hydrocarbon potential realization curves for organic matter in Domanik rocks of the Timan-Pechora Basin, natural maturation series. Fixed frequency factor $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Samples 1–4 (see Fig. 2)

По мере реализации углеводородного потенциала кинетическая характеристика последующего (в наших экспериментах) образца происходит во всё более и более жестких условиях по сравнению с тем, как если бы продолжалась реализация углеводородного потенциала незрелого образца. Падение водородного индекса с 600 до 400 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$ соответствует 50 % степени трансформации органического вещества породы (Espitalie et al., 1985). Поэтому важно указать, что до 50 % степени трансформации органического вещества кинетические характеристики более преобразованных образцов отличаются от кинетических характеристик менее преобразованных пород только тем, что в них снижена доля УВ-потенциала, отнесенного к меньшим значениям энергий активации. Наблюдаемое скачкообразное изменение кинетической характеристики (определенной с «плавающим» значением A), начиная с 50 % уровня зрелости, по нашим предположениям, связано с внутренней перестройкой структуры остаточного органического вещества, керогена. Нынешних данных недостаточно для высказывания уверенного суждения о соотношении этого скачка с общепринятыми градациями катагенеза. Также вероятно, что наблюдаемое скачкообразное изменение кинетических параметров начинается несколько раньше, но из-за небольшой выборки образцов природной серии более точно установить уровень трансформации не представляется возможным.

Заключение

Получены методом пиролиза Rock-Eval при различных скоростях линейного повышения температуры и исследованы кинетические характеристики органического вещества доманиковых отложений различных уровней термической зрелости: для природной серии пород и для искусственно прогретых в автоклаве «незрелых» доманиковых сланцев.

Для расчёта реализации углеводородного потенциала органическим веществом серии пород с различным уровнем термической зрелости применён способ расчёта, учитывающий предшествующую термическую историю органического вещества.

Расчёт реализации углеводородного потенциала органическим веществом доманиковых пород с учетом его кинетических характеристик, определенных на пиролизёре Rock-Eval, показал, что применение кинетических характеристик для незрелого органического вещества не даёт корректной оценки протекания процесса образования углеводородов породами на высоких стадиях термической зрелости.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600010-8).

Литература / References

Бурштейн Л. М., Дешин А. А., Парфенова Т. М., Ярославцева Е. С., Козырев А. Н., Сафронов П. И. Кинетические характеристики керогенов Куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2024. Т. 65. № 1. С. 133–150.
Burshtein L. M., Deshin A. A., Parfenova T. M., Yaroslavtseva E. S., Kozыrev A. N., Safronov P. I. Kinetic Characteristics of Kerogens in the Kuonamka Complex,



- Lower and Middle Cambrian of the Siberian Platform Available to Purchase. *Russ. Geol. Geophys.*, 2024, V. 65, No. 1, pp. 111–125.
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Кинетика образования индивидуальных углеводородов C1–C5 при ступенчатом сухом пиролизе керогена доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию // Вестник геонаук. 2024. № 9 (357). С. 3–11.
- Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Kinetics of formation of individual hydrocarbons C1–C5 during stepwise dry pyrolysis of kerogen of domanik shale subjected to hydrothermal influence. *Vestnik of Geosciences*, 2024, No. 9 (357), pp. 3–11 (in Russian)
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Ильченко А. А., Сенникова Я. Д., Кузьмин Д. В. Кинетика образования индивидуальных газообразных углеводородов состава C1–C5 при гидротермальном воздействии на доманиковый сланец // Геохимия. 2024. Т. 69. № 12. С. 104–110.
- Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Ilchenko A. A., Sennikova Ya. D., Kuzmin D. V. Kinetics of Individual C₁–C₅ Hydrocarbons Formation of Domanik Shale in Hydrothermal Experiments. *Geochemical International*, 2024, V. 62, pp. 1352–1357.
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Мокеев М. В. Результаты ¹³C ЯМР и ИК спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // Геохимия, 2019. Т. 64, № 11. С. 1146–1157.
- Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Mokeev M. V. Results of ¹³C NMR and FTIR Spectroscopy of Kerogen from the Upper Devonian Domanik of the Timan-Pechora Basin // *Geochemistry International*, 2019. Vol. 57, No. 11, pp. 1173–1184. DOI: 10.1134/S0016702919110028
- Галушкин Ю. И. Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности. М.: Научный мир, 2007. 456 с.
- Galushkin Yu. I. Modeling of sedimentary basins and assessment of their oil and gas potential. Moscow: Nauchnyy Mir, 2007, 456 p. (in Russian)
- 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. URL: http://www.ngtp.ru/rub/2019/6_2019.html
- Kashapov R. S., Oblasov N. V., Goncharov I. V., Samoylenko V. V., Grinko A. A., Trushkov P. V., Fadeeva S. V. Determination of kinetic parameters of pyrolytic destruction of organic matter of oil and gas source rocks. *Oil and Gas Geology. Theory and Practice*, 2019, V. 14, No. 1. URL: http://www.ngtp.ru/rub/2019/6_2019.html (in Russian)
- Москаленко И. В. Некоторые вопросы кинетики термического разложения керогена // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2024. Т. 19. № 2. URL: https://www.ngtp.ru/rub/2024/14_2024.html EDN: TDLUAI
- Moskalenko I. V. Some issues of the kinetics of thermal decomposition of kerogen. *Oil and Gas Geology. Theory and Practice*, 2024, V. 19, No. 2. https://www.ngtp.ru/rub/2024/14_2024.html EDN: TDLUAI (in Russian)
- Спасенных М. Ю., Широкова В. В., Ильменский А. С., Козлова Е. В., Булатов Т. Д., Гончарова А. В., Леушина Е. А. Исследование кинетики термического преобразования органического вещества нефтегазоматеринских пород: обзор методов и экспериментальные результаты // Георесурсы. 2024. Т. 26. № 4. С. 3–19.
- Spasennykh M., Shirokova V., Ilmenskii A., Kozlova E., Bulatov T., Goncharova A., Leushina E. Kinetics of Organic Matter thermal transformation in source rocks: Overview of Methods and Experimental results. *Georesources*, 2024, V. 26, No. 4, pp. 3–19. (in Russian)
- Behar F., Beaumont V., De B. Penteado H. L. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments // *Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP*. 2001. V. 56. No. 2. P. 111–134.
- Espitalie J., Deroo G., Marquis F. La pyrolyse rock-eval et ses applications. Deuxieme partie // *Revue de l'Institut Francais du Petrole*. 1985. V. 40. No. 6. P. 755–784.
- Espitalie J., Marquis F., Drouet S. Critical Study of Kinetic Modelling Parameters. *Basin Modelling: Advances and Applications: Special Publication*. (3) (A. G. Dore, J. H. Augustson, C. Hermanrud, D. J. Steward and O. Sylta, eds.). Elsevier, Amsterdam, Norwegian Petroleum Society, 1993. P. 233–242.
- Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 204, 108751.
- Lewan M. D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Philos. Trans. R. Soc., London, Ser. A*, 1985. V. 315. P. 123–134.
- Tang Y., Stauffer M. Multiple cold trap pyrolysis gas chromatography: a new technique for modeling hydrocarbon generation // *Org. Geochem.* 1994. V. 22. P. 863–872.
- Waples D. W. Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating-ramp open-system pyrolysis: Discussion. *AAPG Bulletin*, 2016. 100(4), p. 683–689.
- Waples D. W., Nowaczewski V. S. Source-rock kinetics, 2013. <https://siriusdummy.wordpress.com/wp-content/uploads/2015/10/waples-and-nowaczewski-2013.pdf>

Поступила в редакцию / Received 21.07.2025