

Исследование кинетики термического преобразования органического вещества нефтегазоматеринских пород: обзор методов и экспериментальные результаты

М.Ю. Спасенных, В.В. Широкова, А.С. Ильменский, Е.В. Козлова,

Т.Д. Булатов, А.В. Гончарова, Е.А. Леушина*

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Исследования кинетики термического преобразования органического вещества нефтегазоматеринских пород являются частью геохимических исследований нефтяных систем, результаты которых используются при оценке объема генерации углеводородов в нефтегазоносных бассейнах с помощью методов бассейнового моделирования. Кинетические данные также необходимы для оптимизации параметров технологий внутрипластовой генерации углеводородов (температуры, времени воздействия) при применении тепловых методов увеличения нефтеотдачи.

В работе обобщены современные представления о кинетике термического преобразования органического вещества нефтегазоматеринских пород, дан обзор аппаратуры и экспериментальных методов получения однокомпонентных и композиционных спектров энергий активации в открытой и закрытой системах, описаны преимущества, недостатки и области применения различных подходов.

Детально описаны экспериментальные методики определения кинетических спектров с помощью комплекса аналитических методов, включающего пиролиз Rock-Eval и пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (открытая система), а также оборудования на основе мини-автоклавов (закрытая система). Приведены примеры кинетических спектров, полученных для нефтегазоматеринских пород РФ включая: (i) однокомпонентные кинетические спектры, позволяющие прогнозировать суммарный выход мобильных углеводородов при преобразовании керогена; (ii) композиционные кинетические спектры с разделением состава продуктов крекинга органического вещества; (iii) кинетические модели преобразования органического вещества, включающие реакции вторичного крекинга углеводородов в закрытой системе.

Ключевые слова: расчет кинетических спектров, кероген, нефтегазоматеринские породы, пиролиз, генерация нефти и газа, композиционная кинетика, кинетика в закрытой системе

Для цитирования: Спасенных М.Ю., Широкова В.В., Ильменский А.С., Козлова Е.В., Булатов Т.Д., Гончарова А.В., Леушина Е.А. (2024). Исследование кинетики термического преобразования органического вещества нефтегазоматеринских пород: обзор методов и экспериментальные результаты. *Георесурсы*, 26(4), с. 3–19. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.2>

Введение

Кинетика термического преобразования органического вещества (ОВ) нефтегазоматеринских пород изучается, начиная с 80-х годов XX в. Результаты кинетических исследований расширяют представления о химической структуре керогена, механизмах и продуктах его термической деструкции. Кинетические данные активно используются при изучении нефтяных систем для анализа и моделирования процессов образования нефти и газа. Данные по кинетике и механизмам реакций термической деструкции ОВ

также применяются при оптимизации тепловых методов увеличения нефтеотдачи (МУН) с целью расчета объемов генерации и состава продуктов при тепловом воздействии на пласт. Таким образом, изучение кинетики термического преобразования ОВ в геологических и технологических процессах, а также обеспечение возможности использования результатов при моделировании пластовых процессов являются актуальными задачами, решение которых позволит повысить эффективность и снизить риски разведки и добычи нефти и газа.

Изучение кинетики термического преобразования ОВ является частью геохимических исследований нефтегазоматеринских пород и проводится в лабораторных условиях при повышенных температурах в широком диапазоне условий (Tissot, Welte, 1984), которые подробно рассмотрены далее. Основным результатом экспериментальных исследований являются спектры энергий

* Ответственный автор: Евгения Андреевна Леушина
e-mail: e.leushina@skoltech.ru

© 2024 Коллектив авторов

Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

активации реакций термической деструкции компонентов ОВ (кинетические спектры). Полученные значения энергий активации реакций используются при моделировании кинетики химических реакций в соответствии с уравнением Аррениуса, описывающим зависимость скоростей реакций от температуры и времени воздействия. Кинетические спектры используются в бассейновых моделях, созданных с помощью симуляторов бассейнового моделирования, например, PetroMod (Schlumberger), TemisFlow (Beicip-Franlab) и др. Учет кинетики преобразования ОВ позволяет рассчитать объем генерации, и состав нефти и газа на различных стадиях геологической истории бассейна (Hantschel, Kauerauf, 2009; Peters et al., 2018). Кинетические спектры используются для моделирования разработки месторождений с применением теплового воздействия на пласт (тепловых МУН). Для этого в гидродинамические симуляторы, такие как CMG Stars и др. (Mokheimer et al., 2018), включают расчет термического преобразования ОВ. Моделирование позволяет выбрать оптимальные параметры теплового воздействия на пласт, включая температуру, продолжительность теплового воздействия, состав теплоносителя, с целью максимизации добычи и контроля состава продуктов. Кроме того, данные по кинетике и составу продуктов могут быть учтены при мониторинге разработки с применением тепловых МУН.

Цель настоящей работы – дать обзор существующих подходов и методик изучения кинетики преобразования ОВ, представить основные экспериментальные методики кинетических исследований, а также привести примеры кинетических спектров и моделей для различных нефтегазоматеринских толщ РФ. В задачи работы входили обзор литературы и исследование скоростей деструкции керогена в пиролитических ячейках и реакторах в условиях открытой и закрытой системы; количественный анализ состава продуктов реакций; анализ химических процессов и определение уравнений основных химических реакций; математическая обработка результатов экспериментов для определения кинетических параметров реакций. Представленный набор задач составляет типичную методологию проведения кинетических исследований.

Проведенные исследования, адаптированные и новые разработанные авторами работы методики, накопленный материал составляют основу для дальнейших геохимических исследований ОВ нетрадиционных коллекторов, а также для моделирования процессов нефтегазообразования в геологических бассейнах и оптимизации технологических процессов внутрипластовой генерации углеводородов (УВ).

Обзор методов изучения кинетики термического преобразования ОВ

В основе кинетических исследований ОВ лежат эксперименты по термическому преобразованию ОВ пород целевого объекта. В связи с невозможностью проведения исследований в условиях, полностью соответствующих геологическим, лабораторные эксперименты проводятся при более высоких температурах и длительности воздействия от нескольких часов до нескольких суток, что значительно ниже реального времени нефтегенерации. Хотя полученные результаты успешно используются

на практике при моделировании пластовых процессов, возможности и ограничения экспериментальных методик определения кинетики термической деструкции остаются дискуссионными. В частности, в работах (Peters et al., 2018; Кашапов и др., 2019) сделан вывод, что повышение температуры и уменьшение времени эксперимента могут приводить к понижению точности прогноза как объемов генерации, так и состава продуктов (Behar et al., 2008; Behar et al., 2010). Следует принять во внимание, что другие условия лабораторных экспериментов, например, давление, степень открытости системы, присутствие воды, также могут отличаться от реальных. Эти отличия могут рассматриваться как возможная причина понижения точности моделирования на основании экспериментально определенных кинетических данных. Возникающие неопределенности являются мотивацией для дальнейшего совершенствования методик, а также для валидации/калибровки моделей с использованием данных по реальным объектам.

Органическое вещество нефтегазоматеринских пород представлено керогеном, тяжелыми фракциями углеводородов, жидкими фракциями нефти и углеводородными газами. В ходе термического преобразования ОВ происходит одновременный разрыв связей (C–C, C–S, S–S, C–O и др.) различных компонентов ОВ, что приводит к разнообразию реакций и очень сложной схеме процесса. Для упрощения анализа термической деструкции керогена, который является ключевым компонентом системы, кинетические исследования проводятся на экстрагированных образцах, содержащих только кероген. Для более полного описания процесса преобразования ОВ такие эксперименты могут дополняться исследованиями термической деструкции других компонентов ОВ, а также экспериментами на неэкстрагированных образцах породы, содержащих весь спектр углеводородов. В случае экспериментального моделирования тепловых МУН исследования могут проводиться в присутствии воды или иного теплоносителя.

Основы описания кинетики термической деструкции ОВ изложены в работах (Tissot, Welte, 1984; Braun, Burnham, 1987; Behar et al., 1997). Модель предполагает, что разложение керогена с образованием мобильных углеводородов может быть описано серией параллельных реакций первого порядка, а константа скорости каждой из таких реакций – уравнением Аррениуса

$$k_j = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea_j}{RT}\right), \quad (1)$$

где k_j – константа скорости j -й реакции; A – предэкспоненциальный множитель; Ea_j – энергия активации j -й реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Согласно уравнению (1) каждая из параллельных реакций характеризуется энергией активации (Ea_j) и соответствует определенной доле керогена. Таким образом, процесс деструкции описывается набором (спектром) энергий активации, каждая из которых относится к определенной доле пиролизуемого керогена. Сумма всех принятых в расчет долей керогена составляет его пиролизуемую часть, которая при исследованиях породы по методу пиролиза Rock-Eval выражается как S_2 после экстракции. Для обеспечения возможности сравнения энергий активации для разных систем и объектов значение

предэкспоненциального множителя (A), как правило, принято считать постоянным для всех реакций (Waples, Nowaczewski, 2013; Waples, 2016), равным, например, $1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Подобный спектр энергий активации керогена в русскоязычной литературе принято называть «однокомпонентным» (англ. «bulk») (Галушкин, 2007; Астахов, 2016). Этот спектр позволяет рассчитать суммарный выход углеводородов при термической деструкции керогена, не разделяя продукты на разные компоненты. Для определения однокомпонентного спектра энергий активации используются экспериментальные данные по количеству продуктов, образовавшихся из керогена при различных температурах за известное время. На практике однокомпонентный спектр определяется путем обработки пирограмм (кривых, описывающих выход углеводородов при линейном нагреве образца породы), построенных при различных скоростях нагрева. Эксперимент, как правило, проводится при нагреве образца в тигле пиролизатора в токе инертного газа, выносящего продукты пиролиза из зоны нагрева, с измерением выхода продуктов с помощью пламенно-ионизационного детектора. Методика проведения экспериментов описана в работе (Schenk, Horsfield, 1993). Среди ключевых также следует отметить работы о подходах к определению дискретных кинетических спектров (Sundararaman et al., 1992) и моделированию пиролиза в открытой системе (Pepper, Corvi, 1995). Вопросы, связанные с достоверностью методики восстановления спектров и возможностью ее упрощения, рассмотрены в (Waples, Nowaczewski, 2013; Peters et al., 2015; Waples, 2016; Chen et al., 2017) и остаются актуальными.

Однокомпонентные кинетические спектры, полученные в открытой системе, несут информацию о типе керогена, отражающем состав исходного органического вещества, условия его осадконакопления и последующего преобразования в углеводороды (Sundararaman et al., 1992; Peters et al., 2006). Прикладные результаты в виде характерных кинетических спектров опубликованы в работах для разных типов керогена (Behar et al., 1997; Peters et al., 2006) и для объектов в РФ (Галушкин, 2007; Астахов, 2016) и используются в работах по бассейновому моделированию. Основным ограничением этой модели и однокомпонентных спектров является отсутствие возможности отдельной оценки выхода отдельных углеводородных компонентов или групп компонентов, таких как метан, углеводородные газы, жидкие углеводороды, тяжелые фракции. Для расширения возможностей модели для установления отдельных компонентов применяются так называемые «композиционные» кинетические спектры.

Модель термической деструкции, лежащая в основе расчета композиционных кинетических спектров, базируется на тех же предположениях, что и однокомпонентная модель. Отличие заключается в детальном исследовании состава генерируемых углеводородных продуктов и способах определения кинетических характеристик образования отдельных компонентов: метана, жирного углеводородного газа, нефти, фракций нефти или индивидуальных соединений. Методики анализа и обработки данных для определения композиционных спектров энергий активации в открытой системе впервые рассмотрены в работах (Ungerer, 1990; Braun, Burnham, 1992)

и до настоящего времени интенсивно развиваются. Для восстановления композиционных кинетических спектров в открытой системе чаще всего применяются методы пиролиза с определением количества и состава продуктов (пиролитическая масс-спектрометрия, пиролитическая газовая хроматография), а также термогравиметрический анализ (ТГА) в комбинации с различными детекторами (Espitalié et al., 1988; Ungerer, 1990; Braun, Burnham, 1992; Hartwig et al., 2012; Chen et al., 2017; Dubille et al., 2020; Cedeño et al., 2021; Leushina et al., 2021; You, Lee, 2022; Можегова и др., 2024).

Принято считать, что спектры энергий активации термической деструкции керогена в открытых системах достоверно описывают природные процессы нефтегенерации. Кроме того, их адаптация в процессе калибровки бассейновой модели с использованием отражательной способности витринита является достаточно простой процедурой. Итогом имплементации кинетических данных в бассейновую модель является уточненный прогноз времени и объемов нефтегазогенерации для выбранного геологического объекта (Morozov et al., 2016; Peters et al., 2018; Санникова и др., 2019; Дешин, Язикова, 2021). Более того, результаты композиционных кинетических исследований позволяют дополнить количественные оценки составом и свойствами генерируемых флюидов: газовым фактором (GOR), PVT-свойствами и др. (di Primio, Horsfield, 2006; Hartwig et al., 2012; Baur, 2019; Dubille et al., 2020).

Несмотря на расширенный функционал композиционных кинетических спектров, определенных в открытой системе, они также имеют ряд ограничений. Ограничения связаны с быстрым удалением продуктов деструкции керогена из зоны нагрева при проведении эксперимента, в то время как в реальных условиях продукты задерживаются в зоне нагрева и могут подвергаться вторичному крекингу. В частности, композиционные кинетические спектры, полученные в открытой системе, не описывают вторичный крекинг тяжелых нефтяных фракций, которые являются дополнительным источником углеводородных флюидов при тепловом воздействии на пласт. Кроме того, открытая система не дает возможности исследовать влияние давления, состава породы и природы теплоносителя на скорость и механизм преобразования ОБ.

В ряде публикаций рассмотрено влияние минеральной матрицы породы на характеристики сингенетичного породе органического вещества и скорости его разложения (Horsfield, Douglas, 1980; Espitalié et al., 1984 и др.). Например, смешаннослойные (глинистые) минералы проявляют сорбирующие свойства, которые перестают влиять на ОБ после полной трансформации смектита в иллит (Сен-Жермес и др., 2000; Velde, Espitalié, 1989; Rahman et al., 2018; Green et al., 2020; Paez-Reyes et al., 2024). Нагревание ОБ с такими глинистыми минералами, как каолинит и монтмориллонит, способствует разложению углеводородов на более низкомолекулярные продукты (Aizenshtat et al., 1984; Tannenbaum, Kaplan, 1985; Huizinga et al., 1987; Li et al., 1998). Влияние на состав продуктов пиролиза керогена также оказывают карбонатные минералы (Xinmin et al., 2022; Labus et al., 2023). В ряде работ показано, что сульфаты и сульфиды железа (особенно пирит) могут существенно ускорять

газо- и нефтегенерацию (Huizinga et al., 1987; Ma et al., 2016), в то же время опубликованы и противоположные результаты (Galukhin et al., 2017). Влияние минеральной матрицы на кинетику преобразования керогена является дискуссионной темой, так как зачастую оказывает влияние не на скорость деструкции керогена, а на удерживание углеводородов в породе и их вторичные преобразования. Важно заметить, что при изучении кинетики преобразования керогена в составе нефтегазоматеринской породы (без выделения керогена) влияние минеральной матрицы на кинетику учитывается в методике эксперимента, поскольку преобразование происходит непосредственно в присутствии минеральных компонентов породы.

С целью учета вторичного крекинга при удерживании образовавшихся из керогена углеводородных флюидов в породе, в том числе при повышенных давлениях и с учетом влияния теплоносителя (например, сверхкритической воды), кинетические исследования проводятся в закрытой системе. Процесс преобразования ОБ в этом случае является более сложным, чем в открытой системе, но условия в большей степени отвечают пластовым. В лабораторных экспериментах используются реакторы различного дизайна: золотые ампулы, MSSV и другие кварцевые реакторы, стальные реакторы и автоклавы (Zumberge et al., 1988; Behar et al., 1992; Schenk, Horsfield, 1993; Landais et al., 1994; Behar et al., 1997; Vandenbroucke et al., 1999; Lewan, Ruble, 2002; Behar et al., 2008; Berwick et al., 2010; Hartwig et al., 2012). Система проектируется таким образом, чтобы провести преобразование ОБ с исследованием состава продуктов для составления материального баланса, потенциальных химических реакций и расчета их кинетических параметров. Таким образом, кинетическая модель преобразования ОБ в закрытой системе включает независимые модельные реакции деструкции керогена с образованием углеводородных и неуглеводородных продуктов (водорода, углекислого газа и др.), а также вторичных преобразований фракций нефти и взаимодействия углеводородов с компонентами среды. Создание кинетической модели преобразования ОБ и расчет кинетических спектров по экспериментальным данным, полученным в закрытой системе, является более сложной задачей по сравнению с моделью в открытой системе (Burnham, 2017). Для закрытой системы (см. ниже) процесс описывается не одним кинетическим спектром, а несколькими спектрами, представляющими деструкцию как керогена, так и вторичных продуктов, включая тяжелые нефтяные фракции и жидкие УВ. В большинстве опубликованных работ, включая указанные выше, алгоритмы расчетов приведены в общем виде, а программное обеспечение для восстановления спектров не разработано из-за узкой области применения результатов.

В кинетических исследованиях преобразования ОБ в закрытой системе, опубликованных разными авторами, достаточно много неопределенностей и расхождений между собой. В частности, нет однозначного ответа на вопрос о влиянии воды на процесс и продукты термической деструкции ОБ. Например, в работах (Tumanyan et al., 2015; Vasiliev et al., 2020; Zakieva et al., 2020; Liu et al., 2023) авторы пришли к выводу, что вода может выступать в роли как реагента, так и растворителя полярных фракций, донора водорода и/или кислоты в зависимости

от условий процесса. Отмечены значительные различия между кинетикой деструкции ОБ в открытой и закрытой системах в присутствии воды (Lewan, 1997; Lewan, Ruble, 2002). При этом в (Landais et al., 1994; Behar et al., 2010) установлено отсутствие существенного влияния воды на преобразование ОБ.

Во многих работах, например (Freund et al., 1993; Schenk, Horsfield, 1993; Behar et al., 2010), показано, что давление не оказывает значительного влияния на процессы образования нефти из керогена в закрытых системах. Однако есть исключение: в работе (Landais et al., 1994) авторы зафиксировали снижение выхода углеводородов при повышении обжимного давления (до 300–1300 бар). Отмеченные противоречия, на наш взгляд, указывают на необходимость проведения дальнейших исследований.

В целом исследование кинетики термического преобразования ОБ является актуальной задачей с востребованными результатами. Далее в работе рассматриваются актуальные методики и примеры кинетических исследований для различных геологических объектов РФ.

Методики исследований и примеры кинетических спектров

Однокомпонентная модель, открытая система

В настоящей работе определение однокомпонентных кинетических спектров осуществляли на пиролизаторе HAWK RW (Wildcat Technologies, США). Этот пиролизатор является близким аналогом прибора Rock-Eval (Vinci Technologies, Франция), на котором впервые была опробована методика определения однокомпонентных спектров (Espitalié, Bordenave, 1993).

Для определения кинетического спектра керогена использовали образцы керогенсодержащих нефтегазоматеринских пород, которые предварительно дробили, гомогенизировали и экстрагировали хлороформом для удаления жидких углеводородов. Навеска составляла 30–50 мг, использовали фракцию 200 меш.

Исследования проводили по стандартной кинетической программе (Braun, Burnham, 2015b), которая включает серию из нескольких (от одного до пяти) экспериментов, где образец подвергается линейному нагреву в тигле в токе гелия (50 мл/мин) с регистрацией выхода углеводородов с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД). В наших экспериментах скорости нагрева брались равными 3, 10 и 30 °С/мин в диапазоне от 300 °С до 650 °С. Для калибровки результатов использовали стандарт – сланец Грин-Ривер. Стандартные образцы исследовали при тех же условиях перед и после проведения серии экспериментов.

В каждом эксперименте были получены три пирограммы, которые отражают выход углеводородов от температуры. Каждая пирограмма включает по умолчанию 600 точек. Обработку пирограмм для расчета однокомпонентного кинетического спектра производили с помощью программного пакета Kinetics2015 (Braun, Burnham, 2015a). Перед обработкой пирограммы сглаживаются и нормализуются по предусмотренной процедуре, описанной в (Braun, Burnham, 2015b).

В основе алгоритма Kinetics2015 лежит уравнение, связывающее конверсию/выход углеводородных флюидов

с кинетическими параметрами реакций первого порядка в неизотермических условиях:

$$\alpha = 1 - \sum_j \exp \left[-\frac{A}{Hr} \int_{T_0}^T e^{-\frac{Ea_j}{R\tau}} d\tau \right] \cdot a_j, \quad (2)$$

где α – конверсия пиролизуемого керогена; $A = 1 \cdot 10^{14}$ – предэкспоненциальный множитель (1/с); Hr – скорость нагревания (К/с); T_0 – начальная температура (К); T – температура, при которой достигается конверсия α (К); $R = 1.987$ – универсальная газовая постоянная (кал/моль/К); Ea_j – j -я энергия активации (кал/моль); a_j – доля керогена, пиролизуемая при j -й энергии активации.

Поиск оптимального содержания (доли) керогена (a_j), пиролизуемого при заданной энергии активации, осуществляется нелинейным методом наименьших квадратов с ограничениями на неотрицательность долей ($a_j \geq 0$) и на их сумму ($\sum_j a_j = 1$). В частности, в ПО Kinetics2015 используется алгоритм Левенберга – Марквардта (Burnham, 2017).

Практика показывает, что корректные воспроизводимые результаты могут быть получены для образцов, содержащих кероген с достаточно высокой долей пиролизуемого углерода. Критерием является наличие хорошо выраженного пика S_2 (выше 2 мг УВ/г породы) при проведении стандартного пиролитического анализа образца. Отметим, что в случае если кинетический спектр предназначен для бассейнового моделирования, необходимо выбирать образцы с минимальной зрелостью ($T_{\max}$ менее

430–435 °С, показатель отражения витринита VRo менее 0,5–0,6%). При измерении более зрелых образцов результат будет характеризовать остаточный генерационный потенциал и нуждается в пересчете на исходное состояние.

В работе приведены результаты исследований однокомпонентных спектров нефтегазоматеринских пород, представляющих осадочные породы Западно-Сибирского, Енисей-Хатангского и Лено-Тунгусского нефтегазоносных бассейнов (НГБ), расположенных на территории Российской Федерации, для которых получены наиболее характерные спектры. В качестве примеров мы использовали результаты исследований образцов, содержащих ОВ различного типа (образцы 1, 2, 3, 6, 7). Для баженовской свиты выбраны три образца разной степени зрелости (образцы 3, 4, 5) от незрелого до середины главной зоны нефтеобразования, иллюстрирующие динамику нефтегенерации. Геологические и литологические данные приведены в табл. 1, пиролитические параметры органического вещества пород, полученные по методу Rock-Eval (Espitalié, Bordenave, 1993), даны в табл. 2. Для образцов с разными типами керогена были выбраны породы, содержащие ОВ низкой степени преобразованности (незрелые и начало главной зоны нефтеобразования), исходно определенным по параметру $T_{\max}$. Для образцов баженовской свиты катагенетическая зрелость оценивалась по комплексу пиролитических параметров, таких как $T_{\max}$, водородный индекс HI, индекс продуктивности

Образец	НГБ	Возраст	Свита	Литология	Тип ОВ	Зрелость
1	Лено-Тунгусский	R	Ирэмэкенская	Аргиллит	I	Незрелый
2	Западно-Сибирский	J ₃ –K ₁	Баженовская	Глинисто-кремнистая порода	IIS	Незрелый
3	Западно-Сибирский	J ₃ –K ₁	Баженовская	Глинисто-кремнистая порода	II	Незрелый
4	Западно-Сибирский	J ₃ –K ₁	Баженовская	Глинисто-кремнистая порода	II	Зрелый
5	Западно-Сибирский	J ₃ –K ₁	Баженовская	Глинисто-кремнистая порода	II	Зрелый
6	Западно-Сибирский	J ₂	Тюменская	Углистый аргиллит	II–III	Незрелый
7	Енисей-Хатангский	K ₁	Шуратовская	Аргиллит	III	Незрелый

Табл. 1. Характеристики образцов породы нефтегазоносных бассейнов РФ, выбранных для исследования кинетики термического преобразования органического вещества

Образец	S_2 , мг УВ/г породы	TOC, %	$T_{\max}$, °C	HI $S_2/\text{TOC} \times 100$, мг УВ/г TOC	OI $S_3/\text{TOC} \times 100$, мг CO ₂ /г TOC	CaCO ₃ , %	GOC, %	K_{GOC} , %
1	135,57	17,3	437	784	7	2,0	11,7	68
2	79,42	12,5	425	637	2	1,5	6,9	55
3	82,85	13,4	435	621	4	3,2	7,1	53
4	39,53	10,0	435	397	6	1,4	3,5	35
5	12,84	5,2	444	248	8	2,1	1,2	22
6	167,50	66,7	438	251	8	0	15,3	23
7	1,99	1,9	429	104	61	4,1	0,2	13

Табл. 2. Данные пиролиза Rock-Eval после экстракции для образцов породы нефтегазоносных бассейнов РФ, выбранных для исследования кинетики термического преобразования органического вещества. Расчет и интерпретация параметров приведены в (Espitalié, Bordenave, 1993; Spasennykh et al., 2021)

PI и соотношение пиролизуемого и остаточного углерода $K_{GOC} = GOC/TOC \times 100$, предложенный для характеристики пород баженовской свиты и отражающей степень израсходованности генерационного потенциала (Spasennykh et al., 2021).

На рис. 1 приведены кинетические спектры образцов керогена типа I, II, II/III и III при близких значениях катагенетической зрелости. Для сравнения характеристик все представленные ниже кинетические спектры приведены к фиксированному предэкспоненциальному множителю $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

Как можно видеть, кинетические спектры разных типов керогена существенно отличаются по ширине спектров, которая увеличивается от типа I к типу III. Это связано с различиями в составе ОБ, в частности, с различным содержанием алифатических и ароматических углеводородов, а также фрагментов, содержащих гетероатомы (Tissot, Welte, 1984; Tegelaar, Noble, 1994).

Приведение спектров к постоянному частотному фактору, как это сделано выше, не является общепринятым подходом, влияние этого параметра на результаты расчета генерации углеводородов широко обсуждается в тематической литературе, см., например, (Waples, Nowaczewski, 2013; Peters et al., 2018). В настоящей работе мы используем фиксированное значение A для того, чтобы иметь возможность сравнить кинетические спектры для различных типов керогена и проанализировать изменения формы кинетических спектров при изменении зрелости ОБ.

Различные фиксированные значения предэкспоненциального множителя приводят к сдвигу и изменению

распределения энергий активации. В частности, кинетический спектр керогена типа I, показанный на рис. 1а, имеет две линии в спектре энергий активации, а не одну, как это следует из выполненных ранее работ (Peters et al., 2006; Bulatov et al., 2021). Можно показать, что это связано именно с выбором значения предэкспоненциального множителя, при вариации его значений можно получить спектр, состоящий из единственной линии.

Кинетические спектры керогена каждого типа отличаются для различных объектов из-за особенностей накопления и преобразования ОБ. На состав ОБ и форму спектра влияют состав живых организмов, условия осадконакопления, диагенеза и катагенеза пород, что определяет необходимость проведения кинетических исследований для каждого геологического объекта. Даже для пород с близкими пиролитическими характеристиками обнаруживаются существенные отличия в кинетических спектрах.

На рис. 2 представлены кинетические спектры образцов керогена типа II и IIS сравнимой степени катагенетической зрелости (начало нефтяного окна, или $МК_1$ – $МК_2$ по шкале Вассоевича). Для пород характерны близкие значения TOC, водородного индекса HI и остаточного генерационного потенциала K_{GOC} , однако существенно различаются параметр T_{max} и положение максимума в кинетических спектрах.

Спектр керогена типа IIS (рис. 2б) лежит на 1 ккал/моль левее спектра керогена типа II (рис. 2а), что приводит к смещению генерации керогеном типа IIS в область меньших температур. Как отмечено в работах (Reynolds et al., 1995; Rosenberg, Reznik, 2021), это связано с большим содержанием серы в керогене типа IIS.

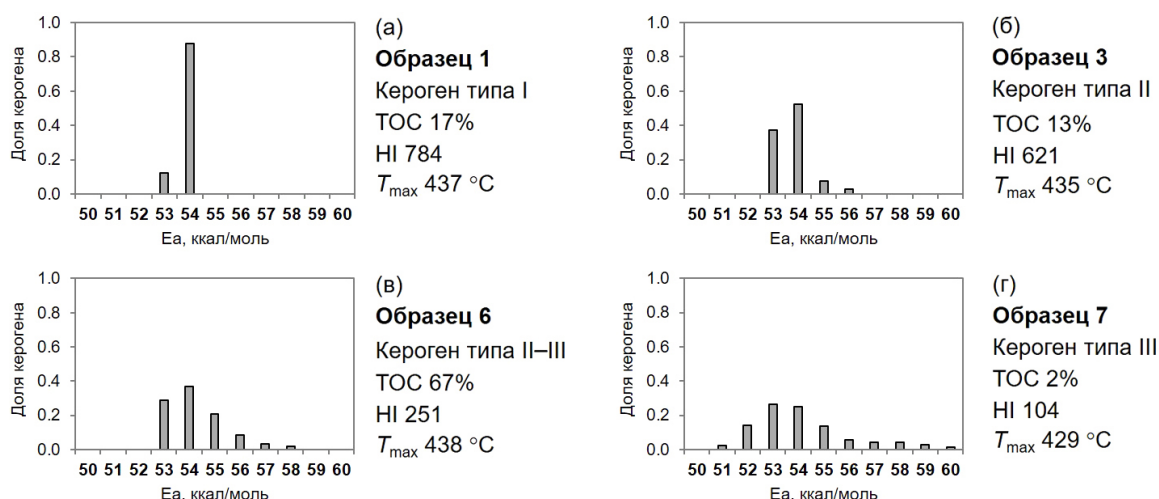


Рис. 1. Примеры однокомпонентных кинетических спектров деградации разных типов керогена при степени зрелости $МК_1$ (начало главной зоны нефтеобразования) при $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (данные по образцам см. в табл. 1, 2)

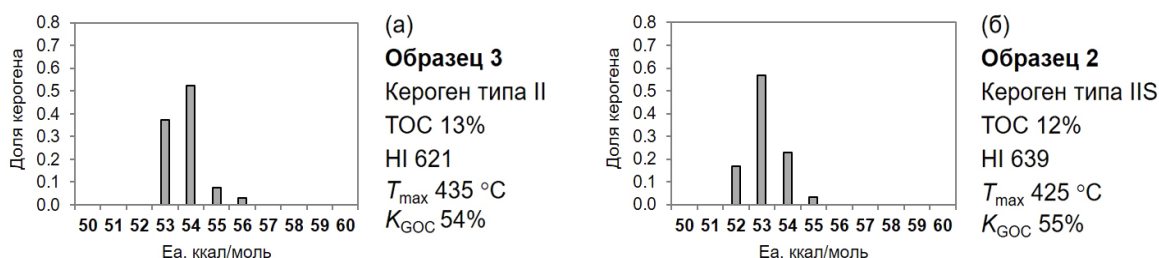


Рис. 2. Примеры однокомпонентных кинетических спектров деградации керогена типов II (а) и IIS (б) при $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (данные по образцам см. в табл. 1, 2)

На рис. 3 представлены кинетические спектры образцов керогена типа II при различных значениях катагенетической зрелости: от начала нефтяного окна до максимума нефтегенерации. Очевидно, что при увеличении катагенетической зрелости кинетический спектр керогена смещается в область более высоких значений энергий активации. Если спектр для начала нефтяного окна имеет близкую к симметричной форму, то повышение зрелости приводит к асимметричности из-за исчезновения или уменьшения вклада меньших энергий активации E_a . Это объясняется тем, что согласно уравнению Аррениуса ОВ с меньшими значениями E_a быстрее преобразуется в углеводороды, чем вещество с большими значениями E_a (Jarvie, Lundell, 2001; Leushina et al., 2021).

Таким образом, однокомпонентные кинетические спектры позволяют количественно оценить генерацию углеводородов из ОВ пород в геологической истории и при тепловом воздействии на пласт. Они отражают особенности химической структуры ОВ, а также связаны с его типом и степенью термической зрелости. Это может быть использовано в комплексе геохимических исследований для уточнения генезиса органического вещества.

Композиционная модель, открытая система

На базе композиционных спектров энергий активации возможно при известных времени и температуре установить не только общий выход углеводородов, но и выход отдельных компонентов или групп компонентов (псевдокомпонентов). Для определения композиционного спектра энергий активации используются экспериментальные данные по количеству и составу продуктов, образовавшихся при термической деструкции керогена в серии экспериментов при различных температурах за определенные промежутки времени.

Представленная далее методика композиционных кинетических исследований разработана в Центре науки и технологий добычи углеводородов Сколтеха, первая версия этой методики опубликована в работе (Leushina et al., 2021), обновления и уточнения приведены ниже.

В настоящей работе определение композиционных кинетических спектров проводили на основе результатов однокомпонентных кинетических исследований и серии изотермических экспериментов с полным анализом состава выделяющихся продуктов методом пиролитической двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (пиро-ГХ×ГХ-МС/ПД) на приборе Pegasus 4D (LECO, США), оснащенный модулем для термодесорбции TDU2 с опцией пиролиза PYRO (Gerstel GmbH & Co. KG, Германия). Использовали экстрагированные образцы пород массой 1–10 мг, для которых предварительно определяли однокомпонентные кинетические спектры. Для каждого образца проводили серию изотермических экспериментов в диапазоне температур 350–600 °C и времени воздействия 10–60 с для перекрытия максимально широкого интервала значений конверсии, определяемых на основании однокомпонентного спектра. Продукты пиролиза выносятся из пиролитической ячейки газом-носителем (гелием) и поступают на хроматограф. После хроматографического разделения состав продуктов устанавливается с помощью времяпролетного масс-спектрометра (МС),

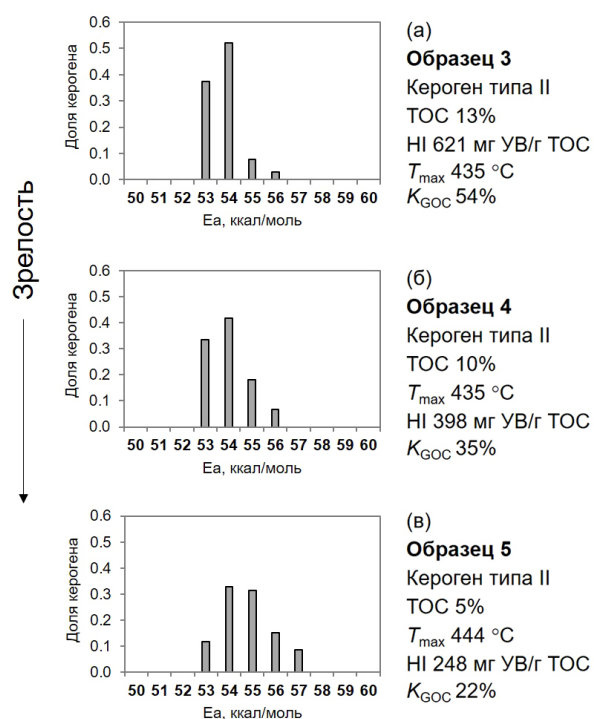


Рис. 3. Примеры однокомпонентных кинетических спектров деструкции керогена типа II на разной стадии термической зрелости: от незрелого до главной зоны нефтеобразования при $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (данные по образцам см. в табл. 1, 2)

а количество — с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Идентификацию соединений производили по времени удерживания и с применением библиотеки масс-спектров NIST.

Детальность модели, а именно количество компонентов, определяется задачами исследования и возможностями симуляторов, в которых будут использованы кинетические данные. В целом, используя данные пиролитической газовой хроматографии, можно увеличить количество псевдокомпонентов, но в этом не всегда есть необходимость. Согласно используемой методике для составления кинетической модели процесса отдельные органические соединения объединяли в псевдокомпоненты на основании их физико-химических свойств: углеводородный газ (C_1 – C_5), легкие нефтяные насыщенные и ароматические углеводороды (C_6 – C_{15}), нефтяные насыщенные и ароматические углеводороды (C_{15} – C_{35}) и тяжелые фракции нефти (C_{35+}). В представленной модели метан объединен с другими углеводородными газами, хотя в большинстве моделей его выделяют в отдельный компонент системы. В представленном примере это связано с ограничениями хроматографического разделения продуктов, но доля метана как отдельного компонента может быть установлена в результате дополнительных анализов. Для дальнейших расчетов по однокомпонентным кинетическим спектрам определяли конверсию керогена для каждого изотермического пиро-ГХ-эксперимента, затем каждой изученной конверсии керогена ставились в соответствие массовые доли псевдокомпонентов в продуктах.

Теоретические выходы продуктов рассчитывались в соответствии с уравнением (3) для реакций первого порядка в изотермических условиях:

$$x_{k,i} = 1 - \sum_j \exp \left[-A \cdot t_i \cdot e^{-\frac{Ea_j}{R \cdot T_i}} \right] \cdot a_{k,j}, \quad (3)$$

где $x_{k,i}$ – выход k -го продукта пиролиза в i -м изотермическом эксперименте; t_i – время воздействия в i -м изотермическом эксперименте (с); T_i – температура в i -м изотермическом эксперименте (К); $a_{k,i}$ – доля керогена, пиролизуемая в k -й продукт при j -й энергии активации.

Оптимальные доли керогена ($a_{k,j}$), пиролизуемых при заданной энергии активации в отдельный псевдокомпонент, находились линейным методом наименьших квадратов с ограничениями на неотрицательность долей ($a_{k,j} \geq 0$) и на их сумму по компонентам ($\sum_k a_{k,j} = a_j$). В частности, мы использовали алгоритм проецируемого градиентного спуска (Projected Gradient Descent – PGD).

Далее рассмотрены результаты исследований композиционных спектров нефтегазоматеринских пород, представляющих осадочные породы исследуемых нефтегазоносных бассейнов. В качестве примеров мы выбрали образцы разных типов ОБ (табл. 1, рис. 1). Полученные композиционные спектры термического преобразования керогена, а также состав продуктов пиролиза и прогнозируемые выходы углеводородов в ходе изотермического нагревания при температуре 350 °С представлены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что образование углеводородных газов (C_1 – C_5) сопряжено с высокими энергиями активации 54–65 ккал/моль, в то время как образование более тяжелых фракций (C_{16} – C_{35} , C_{35+}) – с низкими 52–53 ккал/моль. Таким образом, на ранних стадиях термического преобразования керогена прежде всего выделяется тяжелая нефть (битум), а на поздних – газ. Этот результат хорошо коррелирует с известными данными (Tissot, Welte, 1984; Behar et al., 1997).

Кроме того, важно отметить вариации по составу продуктов, генерируемых различными типами ОБ. В ряду I–II–III заметно значительное снижение массовой доли легкой нефти (C_6 – C_{15}) и увеличение доли газовых компонентов (C_1 – C_5), что в значительной мере отразится на объемах генерируемых углеводородов (при массовой доле газа порядка 35% его объемная доля может достигать 50%). Более того, тип II–III (смесь сапропелевого и гумусового вещества) отличается существенным количеством среднекипящих и тяжелых нефтяных компонентов (> 20%), что связано с более высокой ароматичностью и наличием гетероатомов в структуре керогена этого типа.

По результатам серии пиро-ГХ-анализов деструкции керогена и количественным композиционным кинетическим моделям преобразования ОБ можно оценить состав продуктов, который характеризует нефтяной/газовый/газоконденсатный потенциал исследуемой нефтегазоматеринской породы при любой степени конверсии керогена. Это критически важно для бассейнового моделирования и прогнозирования свойств флюидов в ловушках – для корректного определения объемов углеводородов, соотношения нефть/газ, PVT-свойств флюидов и др. На базе кинетических моделей можно также построить зависимости выхода псевдокомпонентов от времени и температуры, что необходимо для оптимизации условий теплового воздействия на пласт.

Подтверждено, что прогнозы, полученные с помощью моделирования на базе композиционных кинетических

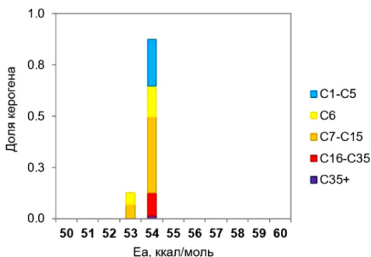
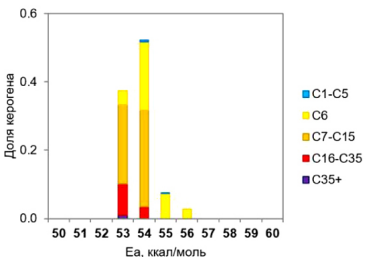
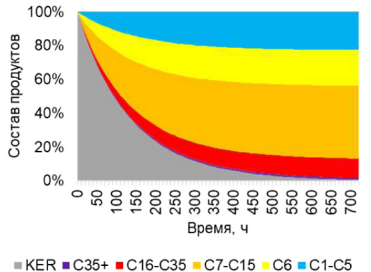
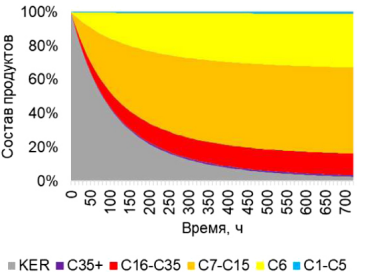
спектров, достоверно описывают объемы углеводородов в ловушках и состав пластовых флюидов для баженовской свиты (Mogozov et al., 2016; Санникова и др., 2019). Дальнейшие исследования должны быть направлены на формирование базы этих спектров для интеграции в библиотеки ПО для бассейнового моделирования.

Композиционная модель, закрытая система

Композиционные кинетические модели, построенные по результатам экспериментов в закрытой системе, позволяют учесть влияние вторичного крекинга на состав продуктов, а также уточнить влияние давления и состава теплоносителя при применении тепловых МУН. Планирование экспериментов в закрытой системе осуществляется в зависимости от решаемой задачи, а также с учетом результатов кинетических исследований преобразования ОБ в открытой системе и литературных данных. Условия экспериментов (температура, время) подбираются таким образом, чтобы исследовать состав продуктов в максимально широком диапазоне конверсии ОБ от нескольких процентов до полного преобразования ОБ. Как правило, проводятся изотермические эксперименты в диапазоне температур от 250 °С до 600 °С при времени воздействия от нескольких часов до нескольких дней. Для построения надежной кинетической модели рекомендуется проводить серию из 8–15 экспериментов.

В настоящей работе для проведения экспериментов использовали установку на основе реактора из нержавеющей стали объемом 50 мл, которая позволяет исследовать деструкцию ОБ пород при температурах до 500 °С, давлении до 100 атм, в инертной среде (гелий, азот) или в присутствии теплоносителя (вода, CO_2). Нагреву подвергали экстрагированные образцы пород массой 50 г, для которых предварительно проводили пиролиз Rock-Eval, а также определяли однокомпонентные и композиционные кинетические спектры в открытой системе. При подготовке эксперимента образец загружали в реактор, систему вакуумировали, далее измеряли свободный объем. При проведении эксперимента давление в реакторе поднимали газом (гелием, но могут быть использованы другие инертные газы). Температуру в реакторе поднимали внешним электрическим нагревателем, обеспечивающим равномерный нагрев. Давление и температуру контролировали в течение всего эксперимента. По окончании эксперимента систему охлаждали потоком сжатого воздуха в течение 5–10 мин. После охлаждения из реактора отбирали газообразные продукты, определяли их количество и состав. Для анализа состава газа использовали газовую хроматографию. Жидкие продукты собираются путем промывки реакторной системы и экстракции образца породы хлороформом. Анализ жидких продуктов проводили с помощью ГХ-МС. Экстрагированные образцы пород после эксперимента исследовали методом пиролиза Rock-Eval для определения степени конверсии керогена.

В зависимости от задачи комплекс методов изучения пород, газов и жидких компонентов до и после реакции может быть расширен. В том числе могут исследоваться минеральный, элементный и изотопный составы пород до и после воздействия, групповой, элементный и изотопный (C, N, S) состав флюидов, изотопный состав газов и др.

Образец		1	3
Тип керогена		I	II
Спектр E_a			
Состав продуктов, %	C ₁ –C ₅	23	1
	C ₆ –C ₁₅	65	85
	C ₁₆ –C ₃₅	11	13
	C ₃₅ +	1	1
Выходы продуктов при 325 °C			

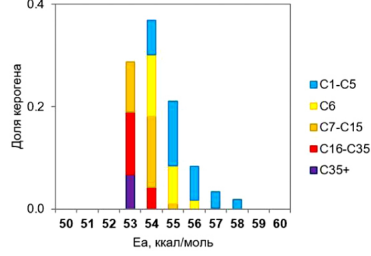
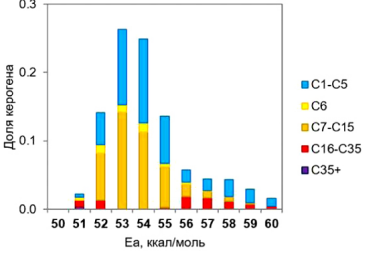
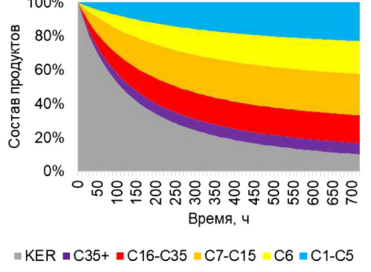
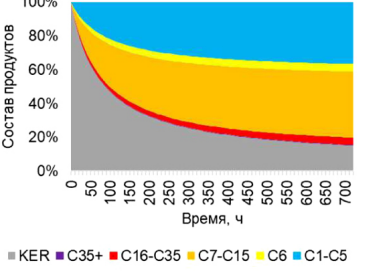
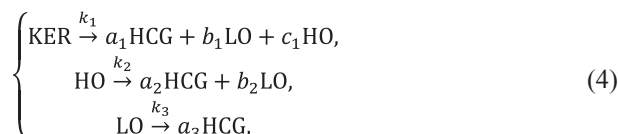
Образец		6	7
Тип керогена		II–III	III
Спектр E_a			
Состав продуктов, %	C ₁ –C ₅	31	44
	C ₆ –C ₁₅	46	47
	C ₁₆ –C ₃₅	16	8
	C ₃₅ +	7	1
Выходы продуктов при 325 °C			

Табл. 3. Примеры композиционных кинетических спектров, полученных в открытой системе для разных типов керогена при $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (данные по образцам см. в табл. 1), а также прогноз состава продуктов и профили генерации псевдокомпонентов при температуре 325 °C

Результаты дополнительных исследований напрямую не связаны с расчетом кинетических спектров, однако могут быть использованы для изучения процессов преобразования ОБ и пород при повышенных температурах и их механизмов.

Для составления модельных химических реакций были использованы следующие компоненты: собственно кероген (KER) и продукты его деструкции, а именно тяжелые нефтяные фракции (НО, C_{15+}), среднекипящие и легкие фракции (ЛО, C_6-C_{15}), углеводородный газ (HCG, C_1-C_3).

Для построения кинетической модели преобразования ОБ в закрытой системе использовалась следующая система уравнений модельных химических реакций:



где KER – кероген; НО – тяжелая нефть; ЛО – легкая нефть; HCG – углеводородный газ; $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c_1$ – стехиометрические коэффициенты; k_1, k_2, k_3 – константы скорости соответствующих химических реакций.

Для экспериментов в закрытой системе расчет дискретного однокомпонентного кинетического спектра разложения керогена проводился с помощью метода распределения энергий активации (Braun, Burnham, 1987) согласно следующему уравнению:

$$\alpha_i = 1 - \sum_j \exp \left[-A \cdot t_i \cdot e^{-\frac{E_{a_j}}{R \cdot T_i}} \right] \cdot a_j, \quad (5)$$

где α_i – конверсия керогена в i -м изотермическом эксперименте; a_j – доля керогена, пиролизуемая при j -й энергии активации.

Экспериментальные значения конверсии керогена рассчитывались по изменению значения пика S_2 по данным пиролиза Rock-Eval до и после эксперимента в соответствии с уравнением

$$\alpha_{\text{ker},i} = 1 - \frac{S_{2i}}{S_{20}}, \quad (6)$$

где $\alpha_{\text{ker},i}$ – конверсия керогена после i -го эксперимента; S_{2i} – значение пика S_2 после i -го эксперимента; S_{20} – значение пика S_2 до эксперимента.

Поиск оптимальных долей керогена (a_j), пиролизуемых при заданной энергии активации, осуществлялся линейным методом наименьших квадратов с ограничениями на неотрицательность долей ($a_j \geq 0$) и на их сумму ($\sum_j a_j = 1$). В частности, использовался алгоритм проецируемого градиентного спуска. При этом итерационно подбирались оптимальный диапазон энергий активации,

соответствующий наименьшей суммарной квадратичной ошибке.

Для определения кинетических параметров разложения тяжелой и легкой нефти, а также долей керогена, пиролизуемых в отдельный псевдокомпонент (композиционная кинетика), решалась система кинетических уравнений, соответствующих системе модельных реакций:

$$\begin{cases} \frac{dM_{\text{KER}}}{dt} = -k_1, \\ \frac{dM_{\text{НО}}}{dt} = f_1^{\text{НО}} k_1 - k_2, \\ \frac{dM_{\text{ЛО}}}{dt} = f_1^{\text{ЛО}} k_1 + f_2^{\text{ЛО}} k_2 - k_3, \\ \frac{dM_{\text{HCG}}}{dt} = f_1^{\text{HCG}} k_1 + f_2^{\text{HCG}} k_2 + f_3^{\text{HCG}} k_3, \end{cases} \quad (7)$$

где $M_{\text{KER}}, M_{\text{НО}}, M_{\text{ЛО}}, M_{\text{HCG}}$ – массовые доли керогена, тяжелой нефти, легкой нефти и УВ-газа в системе соответственно; $f_1^{\text{НО}}, f_1^{\text{ЛО}}, f_1^{\text{HCG}}$ – массовые доли тяжелой, легкой нефти и УВ-газа, образующихся в ходе первой реакции (крекинга керогена); $f_2^{\text{ЛО}}, f_2^{\text{HCG}}$ – массовые доли легкой нефти и углеводородного газа, образующихся в ходе второй реакции (крекинга тяжелой нефти); f_3^{HCG} – массовая доля углеводородного газа, образующегося в ходе третьей реакции (крекинга нефти).

Поиск оптимального диапазона энергий активации для реакций вторичного крекинга производился итерационно. Расчет оптимальных долей керогена, тяжелой и легкой нефти, пиролизуемых в конкретный продукт, осуществлялся с помощью нелинейного метода наименьших квадратов с ограничениями на неотрицательность долей и на их сумму ($\sum_k f_i^k = 1$, k – псевдокомпонент, i – порядковый номер реакции). Данный метод был реализован через алгоритм искривления доверительной области (dogbox).

Для расчета стехиометрических коэффициентов использовались экспериментально измеренные значения молекулярных масс и литературные данные для керогена (Lee et al., 2020).

Далее приведен пример исследования кинетики водного пиролиза ОБ в закрытой системе для образца богатой керогеном породы баженовской свиты на стадии катагенеза, соответствующей главной зоне нефтеобразования. Пиролитические параметры представлены в табл. 4.

Эксперименты проводились на породе после экстракции органическим растворителем в широком диапазоне температур 250–450 °C в изотермическом режиме в течение 5 ч в присутствии воды. На основе анализа состава газовой фазы, жидких УВ и остаточного ОБ в породе были составлены материальные балансы экспериментов, модельные реакции (4) и рассчитаны

	S_0 , мг УВ/г породы	S_1 , мг УВ/г породы	S_2 , мг УВ/г породы	S_3 , мг CO_2 /г породы	TOC, %	T_{max} , °C	K_{GOC} , %
До экстракции	1,87	2,52	44,19	0,66	10,31	441	41
После экстракции	0,02	0,18	35,43	0,40	10,16	436	30

Табл. 4. Пиролитические характеристики образца породы баженовской свиты, выбранного для исследований кинетики преобразования керогена в закрытой системе. Расчет и интерпретация параметров приведены в (Espitalie, Bordenave, 1993; Spasennykh et al., 2021)

композиционные кинетические спектры их термического крекинга при $A = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Полученные композиционные спектры термического преобразования керогена, тяжелой и легкой фракций нефти приведены на рис. 4.

Основными продуктами пиролиза керогена является легкая нефть (49 мас. %) и углеводородный газ (42 мас. %), тяжелая нефть генерируется в меньших количествах (9 мас. %). Последняя также подвергается крекингу с образованием легкой нефти (39 мас. %) и значительных количеств углеводородного газа (61%), причем максимальный выход тяжелой нефти приходится на диапазон 335–340 °C. В экспериментах также было отмечено и начало разложения легкой нефти (пик генерации приходился на 400–405 °C) с образованием углеводородного газа. Полученные кинетические спектры хорошо соответствуют литературным данным термического крекинга отдельных нефтяных компонентов (Al Darouich et al., 2006). Кроме того, в работе (Waples, 2000) отмечено, что в геологических условиях средняя энергия активации, характерная для термического преобразования нефти в газ, составляет 59 ккал/моль при таком же частотном факторе ($A = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$). Это значение согласуется как с экспериментальными данными, так и с теоретическими моделями термической деструкции ОВ.

Построенная кинетическая модель позволяет с помощью простых вычислительных инструментов по уравнению Аррениуса дать прогноз генерации нефти и газа

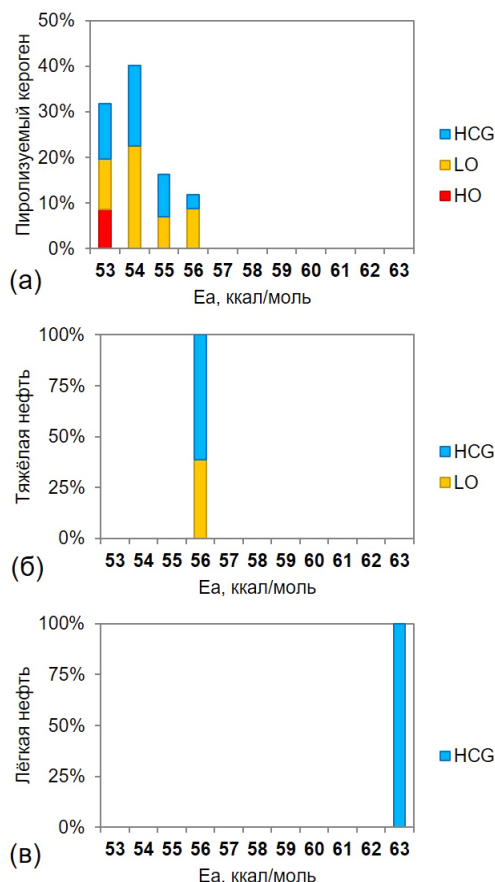


Рис. 4. Примеры композиционных кинетических спектров, полученных в закрытой системе на образце породы баженовской свиты (данные в табл. 4): а) спектр разложения керогена (KER); б) спектр разложения тяжелой нефти (HO); в) спектр разложения легкой нефти (LO) и образования газа (HCG)

керогенонасыщенными породами при тепловом воздействии с учетом реакций вторичного преобразования нефти в присутствии воды. На рис. 5 представлены результаты расчета генерации продуктов при температурах 300 °C, 325 °C и 350 °C в течение 30 дней (один цикл заводнения). Как можно заметить, с ростом температуры не только растет степень преобразования ОВ, находящегося в системе, но и меняется состав продуктов, что указывает на необходимость кинетических исследований в закрытой системе для выбора оптимального температурного режима теплового воздействия на пласт.

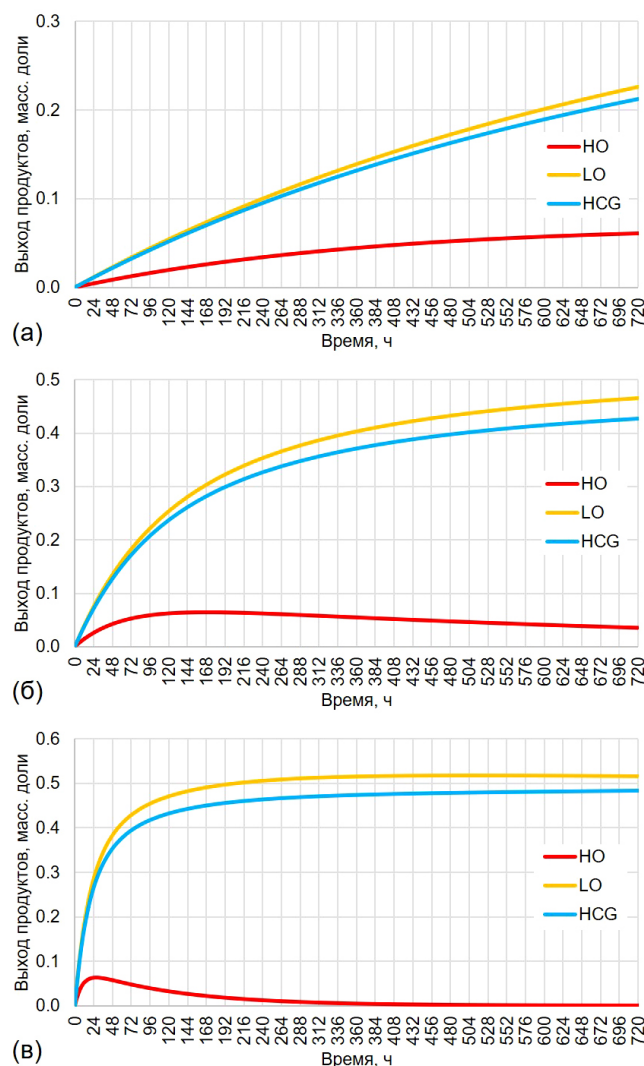


Рис. 5. Прогнозируемый по кинетической модели выход продуктов пиролиза при изотермическом воздействии в течение 30 дней при температурах а) 300 °C; б) 325 °C и в) 350 °C

Заключение

В работе обобщены современные представления о кинетике термического преобразования ОВ нефтегазоматеринских пород, дан обзор современной аппаратуры и экспериментальных методов получения однокомпонентных и композиционных спектров энергий активации в открытой и закрытой системах, показаны достоинства и недостатки, а также области применения различных подходов.

Детально описаны экспериментальные методики и результаты: (i) однокомпонентные кинетические спектры

для прогноза суммарного выхода мобильных углеводородов при преобразовании керогена; (ii) композиционные кинетические спектры, позволяющие прогнозировать состав продуктов крекинга керогена; (iii) кинетическая модель преобразования ОВ баженовской свиты, включающая реакции вторичного крекинга нефти, образующейся при деструкции керогена.

В работе представлена коллекция однокомпонентных и композиционных кинетических спектров в открытой системе для нефтегазоматеринских пород и пород нетрадиционных коллекторов углеводородов различных нефтеносных объектов РФ: для баженовской и тюменской свит Западно-Сибирского НГБ, ирэмэкенской свиты Лено-Тунгусского НГБ и шуратовской свиты Енисей-Хатангского НГБ. Кинетика преобразования керогена с учетом вторичного крекинга продуктов продемонстрирована на примере баженовской свиты.

Имплементация полученных спектров в бассейновые модели дает возможность прогнозировать количество и состав генерируемых в ходе катагенеза нефти и газа и давать оценку состава флюида в залежах.

Для подбора оптимальных условий воздействия на пласт могут быть использованы гидродинамические симуляторы и модели, дополненные кинетическими характеристиками как преобразования керогена, так и термического крекинга нефти и битума. Без применения симуляторов предложенные модельные реакции и их кинетические параметры позволяют с помощью простых инструментов дать прогноз генерации углеводородов породами, богатыми органическим веществом, при тепловом воздействии на пласт.

Финансирование/Благодарности

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-10-2022-011 от 20.04.2022 в рамках программы развития НЦМУ.

Авторы выражают благодарность специалистам Газпромнефть – НТЦ Н.В. Морозову, Д.Ю. Калачевой и Газпромнефть – Технологические партнерства К.Ю. Прочухану, А.Е. Гаврилову за поддержку кинетических исследований и активное участие в работе, а также В.Б. Полякову, Е.Ю. Попову, Е.Д. Мухиной и коллективу лаборатории Центра за участие в экспериментальных исследованиях кинетики преобразования органического вещества.

Авторы благодарят рецензентов за рассмотрение рукописи на тему исследований кинетики деструкции органического вещества в породе и ценные комментарии и рекомендации, которые позволили улучшить текст и презентацию материала.

Литература

Астахов С.М. (2016). Кинетические спектры реакций преобразования органического вещества нефтегазоматеринских отложений. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 11(1), pp. 1–28. https://doi.org/10.17353/2070-5379/5_2016

Галушкин Ю.И. (2007). Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности. М.: Научный мир.

Дешин А.А., Язикова С.А. (2021). Влияние кинетических параметров керогенов на динамику и масштабы генерации углеводородов на примере верхнеюрских нефтегазопроизводящих толщ северо-востока

Западной Сибири. *ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ*, 2(1), с. 52–61. <https://doi.org/10.33764/2618-981X-2021-2-1-52-61>

Кашапов Р.С., Обласов Н.В., Гончаров И.В., Самойленко В.В., Гринько А.А., Трушков П.В., Фадеева С.В. (2019). Определение кинетических параметров пиролитической деструкции органического вещества нефтегазоматеринских пород. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 14(1), с. 1–20. https://doi.org/10.17353/2070-5379/6_2019

Можегова С.В., Пайзанская И.Л., Герасимов Р.С., Алферова А.А., Кравченко Е.М. (2024). Изучение кинетики преобразования органического вещества пород методом пиролитической газовой хроматографии. *Геология нефти и газа*, 4, с. 57–68. <https://doi.org/10.47148/0016-7894-2024-4-57-68>

Санникова И.А., Ступакова А.В., Большакова М.А., Галушкин Ю.И., Калмыков Г.А., Сауткин Р.С., Суслова А.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. (2019). Региональное моделирование углеводородных систем баженовской свиты в Западно-Сибирском бассейне. *Георесурсы*, 21(2), с. 203–212. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.203-212>

Сен-Жермес М.Л., Баженова О.К., Боден Ф., Запорожец Н.И., Фадеева Н.П. (2000). Органическое вещество в майкопских отложениях олигоцена Северного Кавказа. *Литология и полезные ископаемые*, 1, pp. 56–73. <https://doi.org/10.1007/BF02788284>

Aizenshtat Z., Miloslavsky I., Heller-Kallai L. (1984). The effect of montmorillonite on the thermal decomposition of fatty acids under “bulk flow” conditions. *Organic Geochemistry*, 7(1), pp. 85–90. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90139-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90139-6)

Al Darouich T., Behar F., Largeau C. (2006). Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes. *Organic Geochemistry*, 37(9), pp. 1130–1154. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.003>

Baur F. (2019). Predicting petroleum gravity with basin modeling: New kinetic models. *AAPG Bulletin*, 8(8), pp. 1811–1837. <https://doi.org/10.1306/12191818064>

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., Espitalie J. (1997). Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry*, 26(5–6), pp. 321–339. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4)

Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J.L., Vandenbroucke M. (1992). Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Advances in Organic Geochemistry*, 19(1–3), pp. 173–189. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90035-V](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90035-V)

Behar F., Lorant F., Lewan M. (2008). Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. *Organic Geochemistry*, 39(1), pp. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.10.007>

Behar F., Roy S., Jarvie D. (2010). Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. *Organic Geochemistry*, 41(11), pp. 1235–1247. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.08.005>

Berwick L.J., Greenwood P.F., Meredith W., Snape C.E., Talbot H.M. (2010). Comparison of microscale sealed vessel pyrolysis (MSSVpy) and hydropyrolysis (Hypy) for the characterisation of extant and sedimentary organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, pp. 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.10.009>

Braun R.L., Burnham A.K. (1987). Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. *Energy & Fuels*, 1(2), pp. 153–161. <https://doi.org/10.1021/ef00002a003>

Braun R.L., Burnham A.K. (1992). PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. *Organic Geochemistry*, 19(1–3), pp. 161–172. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90034-U](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90034-U)

Braun R.L., Burnham A.K. (2015a). Kinetics2015. Overview. <https://geoisochem.com/software/>

Braun R.L., Burnham A.K. (2015b). Kinetics2015. Tutorial. <https://geoisochem.com/software/>

Bulatov, T., Kozlova, E., Leushina, E., Panchenko, I., Pronina, N., Voropaev, A., Morozov, N., Spasennykh, M. (2021). Alginite-Rich Layers in the Bazhenov Deposits of Western Siberia. *Geosciences*, 11(6), p. 252. <https://doi.org/10.3390/geosciences11060252>

Burnham A.K. (2017). Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels, Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49634-4>

Cedeño A., Ohm S., Escalona A., Marin D., Olausson S., Demchuk T. (2021). Upper Jurassic to Lower Cretaceous source rocks in the Norwegian Barents Sea, part II: Insights from open- and closed-system pyrolysis experiments. *Marine and Petroleum Geology*, 134, p. 105343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105343>

- Chen Z., Liu X., Guo Q., Jiang C., Mort A. (2017). Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data. *Fuel*, 194, pp. 91–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.052>
- Chen Z., Liu X., Jiang C. (2017). Quick Evaluation of Source Rock Kerogen Kinetics Using Hydrocarbon Pyrograms from Regular Rock-Eval Analysis. *Energy & Fuels*, 31(2), pp. 1832–1841. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01569>
- di Primio R., Horsfield B. (2006). From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(7), pp. 1031–1058. <https://doi.org/10.1306/02140605129>
- Dubille M. et al. (2020). Method of exploiting hydrocarbon deposit using basin simulation and compositional kinetic modelling. United States.
- Espitalié J., Senga Makadi K., Trichet J. (1984). Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 6, pp. 365–382. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90059-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90059-7)
- Espitalié J., Ungerer P., Irwin I., Marquis F. (1988). Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C1, C2–C5, C6–C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed. *Organic Geochemistry*, 13(4), pp. 893–899. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90243-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90243-4)
- Espitalié J., Bordenave M. (1993). Rock-Eval pyrolysis. *Applied Petroleum Geochemistry*, pp. 237–361.
- Freund H., Clouse J.A., Otten G.A. (1993). Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis. *Energy & Fuels*, 7(6), pp. 1088–1094. <https://doi.org/10.1021/ef00042a055>
- Galukhin A., Gerasimov A., Nikolaev I., Nosov R., Osin Yu. (2017). Pyrolysis of Kerogen of Bazhenov Shale: Kinetics and Influence of Inherent Pyrite. *Energy & Fuels*, 31(7), pp. 6777–6781. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00610>
- Green, H., Šegvić, B., Zanoni, G., Omodeo-Salé, S., Adatte, T. (2020). Evaluation of Shale Source Rocks and Clay Mineral Diagenesis in the Permian Basin, USA: Inferences on Basin Thermal Maturity and Source Rock Potential. *Geosciences*, 10(10), 381. <https://doi.org/10.3390/geosciences10100381>
- Hantschel T., Kauerauf A.I. (2009). Petroleum Generation. In: *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 151–198. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72318-9_4
- Hartwig A., di Primio R., Anka Z., Horsfield B. (2012). Source rock characteristics and compositional kinetic models of Cretaceous organic rich black shales offshore southwestern Africa. *Organic Geochemistry*, 51, pp. 17–34. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.07.008>
- Horsfield B., Douglas A.G. (1980). The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, pp. 1119–1131. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90066-6)
- Huizinga B.J., Tannenbaum E., Kaplan I.R. (1987). The role of minerals in the thermal alteration of organic matter—III. Generation of bitumen in laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, 11(6), pp. 591–604. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90012-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90012-X)
- Jarvie D.M., Lundell L.L. (2001). Kerogen type and thermal transformation of organic matter in the Miocene Monterey Formation. *The Monterey Formation: from Rocks to Molecules*, (July), pp. 268–295.
- Labus M., Matyasik I., Ziemianin K. (2023). Thermal Decomposition Processes in Relation to the Type of Organic Matter, Mineral and Maceral Composition of Menilite Shales. *Energies*, 16, p. 4500. <https://doi.org/10.3390/en16114500>
- Landais P., Michels R., Elie M. (1994). Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? *Organic Geochemistry*, 22(3–5), pp. 617–630. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90128-7)
- Lee H., Abarghani A., Liu B., Shokouhimehr M., Ostadhasan M. (2020). Molecular weight variations of kerogen during maturation with MALDI-TOF-MS. *Fuel*, 269, p. 117452. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117452>
- Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. (2021). The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 204, p. 108751. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108751>
- Lewan M.D. (1997). Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17), pp. 3691–3723. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00176-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00176-2)
- Lewan M.D., Ruble T.E. (2002). Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33(12), pp. 1457–1475. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00182-1)
- Li S., Guo S., Tan X. (1998). Characteristics and kinetics of catalytic degradation of immature kerogen in the presence of mineral and salt. *Organic Geochemistry*, 29(5–7), pp. 1431–1439. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00154-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00154-5)
- Liu Y., Qiu J., Xia Y., Zhang X., Gao W., Ma X., Xu W., Wu Y. (2023). Hydrocarbon generation and potential of marine source rocks in supercritical water. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 8(1), pp. 17–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2022.12.003>
- Ma X., Zheng J., Zheng G., Xu W., Qian Y., Xia Y., Wang Z., Wang X., Ye X. (2016). Influence of pyrite on hydrocarbon generation during pyrolysis of type-III kerogen. *Fuel*, 167, pp. 329–336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.069>
- Mokheimer E.M.A., Hamdy M., Abubakar Z., Shakeel M.R., Habib M.A., Mahmoud M. (2018). A Comprehensive Review of Thermal Enhanced Oil Recovery: Techniques Evaluation. *Journal of Energy Resources Technology*, 141(3). <https://doi.org/10.1115/1.4041096>
- Morozov N., Belenkaya I., Kasyanenko A., Bodryagin S. (2016). Evaluation of the Resource Potential Based on 3D Basin Modeling of Bagenov Fm. Hydrocarbon System. *SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition*, Moscow, Russia. <https://doi.org/10.2118/182073-MS>
- Paez-Reyes M., Meza-Pemberti A., Bonilla G., Esparza-Ramírez A., García D., Cortés J.E., Beltrán-Triviño A. (2024). Effects of organic richness, mineral composition, diagenesis, and thermal maturity on the viscoelastic properties of organic-rich Cretaceous mudstones in the Middle Magdalena Valley basin, Colombia. *Marine and Petroleum Geology*, 170, p. 107113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.107113>
- Pepper A.S., Corvi P.J. (1995). Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 12(3), pp. 291–319. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98381-E](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E)
- Peters K.E., Walters C.C., Mankiewicz P.J. (2006). Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(3), pp. 387–403. <https://doi.org/10.1306/10140505122>
- Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C., Schenk O. (2018). Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-system pyrolysis. *Marine and Petroleum Geology*, 92(October), pp. 979–986. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.11.024>
- Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C. (2015). Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating-ramp open-system pyrolysis. *AAPG Bulletin*. <https://doi.org/10.1306/11141414080>
- Rahman H.M., Kennedy M., Löhr S., Dewhurst D.N., Sherwood N., Shengyu Yang S., Horsfield B. (2018). The influence of shale depositional fabric on the kinetics of hydrocarbon generation through control of mineral surface contact area on clay catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, pp. 429–448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.012>
- Reynolds J.G., Burnham A.K., Mitchell T.O. (1995). Kinetic analysis of California petroleum source rocks by programmed temperature micropyrolysis. *Organic Geochemistry*, 23(2), pp. 109–120. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)00121-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)00121-G)
- Rosenberg Y.O., Reznik I.J. (2021). Evaluating transformation of marine kerogens from Rock-Eval measurements: A. Derivation of a scaled thermal maturation path from laboratory maturation data. *Organic Geochemistry*, 162, p. 36. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104305>
- Schenk H.J., Horsfield B. (1993). Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3), pp. 623–630. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90373-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90373-5)
- Spasennykh, M., Maglevannaia, P., Kozlova, E., Bulatov, T., Leushina, E., Morozov, N. (2021). Geochemical Trends Reflecting Hydrocarbon Generation, Migration and Accumulation in Unconventional Reservoirs Based on Pyrolysis Data (on the Example of the Bazhenov Formation). *Geosciences*, 11, p. 307. <https://doi.org/10.3390/geosciences11080307>
- Sundaraman P., Merz P.H., Mann R.G. (1992). Determination of kerogen activation energy distribution. *Energy & Fuels*, 6(6), pp. 793–803. <https://doi.org/10.1021/ef00036a015>
- Tannenbaum E., Kaplan I.R. (1985). Role of minerals in the thermal alteration of organic matter—I: Generation of gases and condensates under dry condition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(12), pp. 2589–2604. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90128-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90128-0)
- Tegelaar E.W., Noble R.A. (1994). Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 22(3–5), pp. 543–574. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90125-2)
- Tissot B.P., Welte D.H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- Tumanyan B.P., Petrukhnina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V. (2015). Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation. *Russian Chemical Reviews*, 84(11), p. 1145. <https://doi.org/10.1070/RCR4500>

Ungerer P. (1990). State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, 16(1–3), pp. 1–25. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90022-R](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90022-R)

Vandenbroucke M., Behar F., Rudkiewicz J.L. (1999). Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry*, 30(9), pp. 1105–1125. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00089-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00089-3)

Vasiliev E.R. et al. (2020). Transformations of oil hydrocarbons in aqueous fluids: aquatermolysis in subcritical and supercritical water. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 15(15).

Velde B., Espitalié J. (1989). Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis. *Journal of Petroleum Geology*, 12(1), pp. 103–110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1989.tb00223.x>

Waples D.W. (2000). The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics. *Organic Geochemistry*, 31(6), pp. 553–575. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00023-1)

Waples D.W. (2016). Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating-ramp open-system pyrolysis: Discussion. *AAPG Bulletin*, 100(4), pp. 683–689. <https://doi.org/10.1306/01141615146>

Waples D.W., Nowaczewski V.S. (2013). Source-rock kinetics. <https://siriusdummy.wordpress.com/wp-content/uploads/2015/10/waples-and-nowaczewski-2013.pdf>

Xinmin W., Qing W., Chunlei W. (2022). Study of the effect of in situ minerals on the pyrolysis of oil. *RSC Advances*, 12, p. 20239. <https://doi.org/10.1039/D2RA02822K>

You J., Lee K.J. (2022). The experimental investigation and data-driven modeling for thermal decomposition kinetics of Green River Shale. *Fuel*, 320, p. 123899. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123899>

Zakieva R.R., Vasilev E.R., Karalin E.A., Petrov S.M., Bashkirceva N.Yu. (2020). Reactivity of metastable water in hydrothermal heavy crude oil and carbonaceous compounds conversions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 55, pp. 747–757.

Zumberge J.E., Sutton C., Martin S.J., Worden R.D. (1988). Determining Oil Generation Kinetic Parameters by Using a Fused-Quartz Pyrolysis System. *Energy & Fuels*, 2(3), pp. 264–266. <https://doi.org/10.1021/ef00009a006>

Сведения об авторах

Михаил Юрьевич Спасенных – кандидат хим. наук, профессор, директор Центра науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: m.spasennykh@skoltech.ru

Вероника Вадимовна Широкова – аспирант, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: veronika.shirokova@skoltech.ru

Елена Владимировна Козлова – кандидат геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: e.kozlova@skoltech.ru

Алексей Сергеевич Ильменский – аспирант, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: aleksei.ilmenskii@skoltech.ru

Тимур Дамирович Булатов – PhD, научный сотрудник, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: timur.bulatov@skoltech.ru

Арина Владимировна Гончарова – инженер, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: a.goncharova@skoltech.ru

Евгения Андреевна Леушина – кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр.1
e-mail: e.leushina@skoltech.ru

Статья поступила в редакцию 24.09.2024;
Принята к публикации 14.10.2024;
Опубликована 20.12.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Kinetics of Organic Matter Thermal Transformation in Source Rocks: Overview of Methods and Experimental Results

M. Spasennykh, V. Shirokova, A. Ilmenskii, E. Kozlova, T. Bulatov, A. Goncharova, E. Leushina*

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Evgenia Leushina, e-mail: e.leushina@skoltech.ru

Abstract. The paper is devoted to kinetic studies of thermal decomposition of organic matter in organic-rich rocks. Kinetic studies are the consisting part of geochemical investigations of source rocks and petroleum systems. The results are required for petroleum generation prediction and assessment of reservoir hydrocarbons quantity and quality using basin modelling. Kinetic data is also applied for simulation of in-situ kerogen conversion and hydrocarbons generation, which are the main processes of thermal methods of enhanced oil recovery (thermal EOR).

The paper summarizes fundamental concepts and experimental approaches for kinetic studies of organic

matter thermal transformation, it provides an overview of modern methods, equipment and experimental procedures for obtaining bulk and compositional activation energy distributions (spectra) in open and closed systems, and discusses the benefits, limitations, and possible applications of the different methods.

The paper presents the scope of experimental procedures, which have been elaborated at Skoltech, and the obtained results: (i) bulk kinetic spectra, which are aimed at express prediction of the total yield of mobile hydrocarbons during kerogen transformation; (ii) compositional kinetic spectra, which considers the amount and composition of hydrocarbon

products; (iii) kinetic model of organic matter transformation in a closed system, which considers primary kerogen decomposition and secondary reactions of the hydrocarbons. The kinetic spectra were obtained for various organic-rich rocks collected within the Russian Federation.

Keywords: calculation of Ea distribution, kerogen, source rock, pyrolysis, petroleum generation, compositional kinetics, closed-system kinetics

Recommended citation: Spasennykh M., Shirokova V., Ilmenskii A., Kozlova E., Bulatov T., Goncharova A., Leushina E. (2024). Kinetics of Organic Matter Thermal Transformation in Source Rocks: Overview of Methods and Experimental Results. *Georesursy = Georesources*, 26(4), pp. 3–19. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.2>

Acknowledgements

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement No. 075-10-2022-011 from 20.04.2022 within the framework of the NCMU development program.

The authors express their gratitude to N. Morozov, D. Kalacheva (Gazpromneft – STC) and K. Prochukhan, A. Gavrilov (Gazpromneft – Technological Partnership) for support of kinetic studies and participation in the work, V. Polyakov, E. Popov, E. Mukhina and Skoltech CPSE laboratory staff for participation in experimental studies.

References

- Aizenshtat Z., Miloslavsky I., Heller-Kallai L. (1984). The effect of montmorillonite on the thermal decomposition of fatty acids under “bulk flow” conditions. *Organic Geochemistry*, 7(1), pp. 85–90. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90139-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90139-6)
- Al Darouich T., Behar F., Largeau C. (2006). Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes. *Organic Geochemistry*, 37(9), pp. 1130–1154. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.003>
- Astakhov S.M. (2016). Kinetic spectra of reactions of transformation of organic matter of oil and gas source sediments. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika = Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 11(1), pp. 1–28. (In Russ.) https://doi.org/10.17353/2070-5379/5_2016
- Baur F. (2019). Predicting petroleum gravity with basin modeling: New kinetic models. *AAPG Bulletin*, 8(8), pp. 1811–1837. <https://doi.org/10.1306/12191818064>
- Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., Espitalie J. (1997). Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry*, 26(5–6), pp. 321–339. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4)
- Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J.L., Vandenbroucke M. (1992). Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Advances in Organic Geochemistry*, 19(1–3), pp. 173–189. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90035-V](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90035-V)
- Behar F., Lorant F., Lewan M. (2008). Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. *Organic Geochemistry*, 39(1), pp. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.10.007>
- Behar F., Roy S., Jarvie D. (2010). Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. *Organic Geochemistry*, 41(11), pp. 1235–1247. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.08.005>
- Berwick L.J., Greenwood P.F., Meredith W., Snape C.E., Talbot H.M. (2010). Comparison of microscale sealed vessel pyrolysis (MSSVpy) and hydropyrolysis (Hypy) for the characterisation of extant and sedimentary organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, pp. 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.10.009>
- Braun R.L., Burnham A.K. (1987). Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. *Energy & Fuels*, 1(2), pp. 153–161. <https://doi.org/10.1021/ef00002a003>
- Braun R.L., Burnham A.K. (1992). PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. *Organic Geochemistry*, 19(1–3), pp. 161–172. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90034-U](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90034-U)
- Braun R.L., Burnham A.K. (2015a). Kinetics2015. Overview. <https://geoisochem.com/software/>
- Braun R.L., Burnham A.K. (2015b). Kinetics2015. Tutorial. <https://geoisochem.com/software/>
- Bulatov T., Kozlova E., Leushina E., Panchenko, I., Pronina, N., Voropaev, A., Morozov, N., Spasennykh, M. (2021). Alginite-Rich Layers in the Bazhenov Deposits of Western Siberia. *Geosciences*, 11(6), p. 252. <https://doi.org/10.3390/geosciences11060252>
- Burnham A.K. (2017). Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels, Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49634-4>
- Cedeño A., Ohm S., Escalona A., Marín D., Olaussen S., Demchuk T. (2021). Upper Jurassic to Lower Cretaceous source rocks in the Norwegian Barents Sea, part II: Insights from open- and closed-system pyrolysis experiments. *Marine and Petroleum Geology*, 134, p. 105343. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105343>
- Chen Z., Liu X., Guo Q., Jiang C., Mort A. (2017). Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data. *Fuel*, 194, pp. 91–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.052>
- Chen Z., Liu X., Jiang C. (2017). Quick Evaluation of Source Rock Kerogen Kinetics Using Hydrocarbon Pyrograms from Regular Rock-Eval Analysis. *Energy & Fuels*, 31(2), pp. 1832–1841. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01569>
- Deshin A.A., Yazikova S.A. (2021). The influence of kinetic parameters of kerogens on the dynamics and scale of hydrocarbon generation using the example of Upper Jurassic oil and gas producing strata in the north-east of Western Siberia. INTEREXPO GEO-SIBIR', 2(1), pp. 52–61. (In Russ.) <https://doi.org/10.33764/2618-981X-2021-2-1-52-61>
- di Primio R., Horsfield B. (2006). From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(7), pp. 1031–1058. <https://doi.org/10.1306/02140605129>
- Dubille M. et al. (2020). Method of exploiting hydrocarbon deposit using basin simulation and compositional kinetic modelling. United States.
- Espitalié J., Senga Makadi K., Trichet J. (1984). Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 6, pp. 365–382. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90059-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90059-7)
- Espitalié J., Ungerer P., Irwin I., Marquis F. (1988). Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C1, C2–C5, C6–C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed. *Organic Geochemistry*, 13(4), pp. 893–899. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90243-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90243-4)
- Espitalié J., Bordenave M. (1993). Rock-Eval pyrolysis. *Applied Petroleum Geochemistry*, pp. 237–361.
- Freund H., Clouse J.A., Otten G.A. (1993). Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis. *Energy & Fuels*, 7(6), pp. 1088–1094. <https://doi.org/10.1021/ef00042a055>
- Galushkin, Yu.I. (2007). Modeling of sedimentary basins and assessment of their oil and gas potential. Moscow: Nauchny mir. (In Russ.)
- Galukhin A., Gerasimov A., Nikolaev I., Nosov R., Osin Yu. (2017). Pyrolysis of Kerogen of Bazhenov Shale: Kinetics and Influence of Inherent Pyrite. *Energy & Fuels*, 31(7), pp. 6777–6781. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00610>
- Green, H., Šegvić, B., Zanon, G., Omodeo-Salé, S., Adatte, T. (2020). Evaluation of Shale Source Rocks and Clay Mineral Diagenesis in the Permian Basin, USA: Inferences on Basin Thermal Maturity and Source Rock Potential. *Geosciences*, 10(10), 381. <https://doi.org/10.3390/geosciences10100381>
- Hantschel T., Kauerauf A.I. (2009). Petroleum Generation. In: *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 151–198. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72318-9_4
- Hartwig A., di Primio R., Anka Z., Horsfield B. (2012). Source rock characteristics and compositional kinetic models of Cretaceous organic rich black shales offshore southwestern Africa. *Organic Geochemistry*, 51, pp. 17–34. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.07.008>
- Horsfield B., Douglas A.G. (1980). The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, pp. 1119–1131. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90066-6)
- Huizinga B.J., Tannenbaum E., Kaplan I.R. (1987). The role of minerals in the thermal alteration of organic matter—III. Generation of bitumen in laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, 11(6), pp. 591–604. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90012-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90012-X)
- Jarvie D.M., Lundell L.L. (2001). Kerogen type and thermal transformation of organic matter in the Miocene Monterey Formation. *The Monterey Formation: from Rocks to Molecules*, (July), pp. 268–295.

- Kashapov R.S., Oblasov N.V., Goncharov I.V., Samoylenko V.V., Grinko A.A., Trushkov P.V., Fadeeva S.V. (2019). Determination of kinetic parameters of pyrolytic destruction of organic matter of oil and gas source rocks. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika = Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 14(1), pp. 1–20. (In Russ.) https://doi.org/10.17353/2070-5379/6_2019
- Labus M., Matyasik I., Ziemianin K. (2023). Thermal Decomposition Processes in Relation to the Type of Organic Matter, Mineral and Maceral Composition of Menilite Shales. *Energies*, 16, p. 4500. <https://doi.org/10.3390/en16114500>
- Landais P., Michels R., Elie M. (1994). Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? *Organic Geochemistry*, 22(3–5), pp. 617–630. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90128-7)
- Lee H., Abarghani A., Liu B., Shokouhimehr M., Ostadhasan M. (2020). Molecular weight variations of kerogen during maturation with MALDI-TOF-MS. *Fuel*, 269, p. 117452. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117452>
- Leushina E., Mikhaylova P., Kozlova E., Polyakov V., Morozov N., Spasennykh M. (2021). The effect of organic matter maturity on kinetics and product distribution during kerogen thermal decomposition: the Bazhenov Formation case study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 204, p. 108751. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108751>
- Lewan M.D. (1997). Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17), pp. 3691–3723. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00176-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00176-2)
- Lewan M.D., Ruble T.E. (2002). Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33(12), pp. 1457–1475. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00182-1)
- Li S., Guo S., Tan X. (1998). Characteristics and kinetics of catalytic degradation of immature kerogen in the presence of mineral and salt. *Organic Geochemistry*, 29(5–7), pp. 1431–1439. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00154-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00154-5)
- Liu Y., Qiu J., Xia Y., Zhang X., Gao W., Ma X., Xu W., Wu Y. (2023). Hydrocarbon generation and potential of marine source rocks in supercritical water. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 8(1), pp. 17–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2022.12.003>
- Ma X., Zheng J., Zheng G., Xu W., Qian Y., Xia Y., Wang Z., Wang X., Ye X. (2016). Influence of pyrite on hydrocarbon generation during pyrolysis of type-III kerogen. *Fuel*, 167, pp. 329–336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.069>
- Mokheimer E.M.A., Hamdy M., Abubakar Z., Shakeel M.R., Habib M.A., Mahmoud M. (2018). A Comprehensive Review of Thermal Enhanced Oil Recovery: Techniques Evaluation. *Journal of Energy Resources Technology*, 141(3). <https://doi.org/10.1115/1.4041096>
- Morozov N., Belenkaya I., Kasyanenko A., Bodryagin S. (2016). Evaluation of the Resource Potential Based on 3D Basin Modeling of Bagenov Fm. Hydrocarbon System. *SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition*, Moscow, Russia. <https://doi.org/10.2118/182073-MS>
- Mozhegova S.V., Payzanskaya I.L., Gerasimov R.S., Alferova A.A., Kravchenko E.M. (2024). Study of Organic Matter thermal decomposition kinetics using pyro-GC method. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 4, pp. 57–68. (In Russ.) <https://doi.org/10.47148/0016-7894-2024-4-57-68>
- Paez-Reyes M., Meza-Pemberti A., Bonilla G., Esparza-Ramírez A., García D., Cortés J.E., Beltrán-Triviño A. (2024). Effects of organic richness, mineral composition, diagenesis, and thermal maturity on the viscoelastic properties of organic-rich Cretaceous mudstones in the Middle Magdalena Valley basin, Colombia. *Marine and Petroleum Geology*, 170, p. 107113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.107113>
- Pepper A.S., Corvi P.J. (1995). Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 12(3), pp. 291–319. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98381-E](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E)
- Peters K.E., Walters C.C., Mankiewicz P.J. (2006). Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(3), pp. 387–403. <https://doi.org/10.1306/10140505122>
- Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C., Schenk O. (2018). Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-system pyrolysis. *Marine and Petroleum Geology*, 92(October), pp. 979–986. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.11.024>
- Peters K.E., Burnham A.K., Walters C.C. (2015). Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating-ramp open-system pyrolysis. *AAPG Bulletin*. <https://doi.org/10.1306/11141414080>
- Rahman H.M., Kennedy M., Löhr S., Dewhurst D.N., Sherwood N., Shengyu Yang S., Horsfield B. (2018). The influence of shale depositional fabric on the kinetics of hydrocarbon generation through control of mineral surface contact area on clay catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, pp. 429–448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.012>
- Reynolds J.G., Burnham A.K., Mitchell T.O. (1995). Kinetic analysis of California petroleum source rocks by programmed temperature micropyrolysis. *Organic Geochemistry*, 23(2), pp. 109–120. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)00121-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)00121-G)
- Rosenberg Y.O., Reznik I.J. (2021). Evaluating transformation of marine kerogens from Rock-Eval measurements: A. Derivation of a scaled thermal maturation path from laboratory maturation data. *Organic Geochemistry*, 162, p. 36. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104305>
- Saint-Germes M.L., Bazhenova O.K., Baudin F. et al. (2000). Organic matter in Oligocene Maikop Sequence of the North Caucasus. *Lithol Miner Resour*, 35, pp. 47–62. <https://doi.org/10.1007/BF02788284>
- Sannikova I.A., Stoupakova A.V., Bolshakova M.A., Galushkin Yu.I., Kalmykov G.A., Sautkin R.S., Suslova A.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V. (2019). Regional modeling of hydrocarbon systems of the Bazhenov Formation in the West Siberian basin. *Georesursy = Georesources*, 21(2), pp. 203–212. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.203-212>
- Schenk H.J., Horsfield B. (1993). Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3), pp. 623–630. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90373-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90373-5)
- Spasennykh M., Maglevanniaia, P., Kozlova, E., Bulatov, T., Leushina, E., Morozov, N. (2021). Geochemical Trends Reflecting Hydrocarbon Generation, Migration and Accumulation in Unconventional Reservoirs Based on Pyrolysis Data (on the Example of the Bazhenov Formation). *Geosciences*, 11, p. 307. <https://doi.org/10.3390/geosciences11080307>
- Sundaraman P., Merz P.H., Mann R.G. (1992). Determination of kerogen activation energy distribution. *Energy & Fuels*, 6(6), pp. 793–803. <https://doi.org/10.1021/ef00036a015>
- Tannenbaum E., Kaplan I.R. (1985). Role of minerals in the thermal alteration of organic matter—I: Generation of gases and condensates under dry condition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(12), pp. 2589–2604. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90128-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90128-0)
- Tegelaar E.W., Noble R.A. (1994). Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 22(3–5), pp. 543–574. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90125-2)
- Tissot B.P., Welte D.H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- Tumanyan B.P., Petrukhnina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V. (2015). Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation. *Russian Chemical Reviews*, 84(11), p. 1145. <https://doi.org/10.1070/RCR4500>
- Ungerer P. (1990). State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, 16(1–3), pp. 1–25. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90022-R](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90022-R)
- Vandenbroucke M., Behar F., Rudkiewicz J.L. (1999). Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry*, 30(9), pp. 1105–1125. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00089-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00089-3)
- Vasiliev E.R. et al. (2020). Transformations of oil hydrocarbons in aqueous fluids: aquathermolysis in subcritical and supercritical water. *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 15(15).
- Velde B., Espitalié J. (1989). Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis. *Journal of Petroleum Geology*, 12(1), pp. 103–110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1989.tb00223.x>
- Waples D.W. (2000). The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics. *Organic Geochemistry*, 31(6), pp. 553–575. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00023-1)
- Waples D.W. (2016). Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating-ramp open-system pyrolysis: Discussion. *AAPG Bulletin*, 100(4), pp. 683–689. <https://doi.org/10.1306/01141615146>
- Waples D.W., Nowaczewski V.S. (2013). Source-rock kinetics. <https://siriusdummy.wordpress.com/wp-content/uploads/2015/10/waples-and-nowaczewski-2013.pdf>
- Xinmin W., Qing W., Chunlei W. (2022). Study of the effect of in situ minerals on the pyrolysis of oil. *RSC Advances*, 12, p. 20239. <https://doi.org/10.1039/D2RA02822K>
- You J., Lee K.J. (2022). The experimental investigation and data-driven modeling for thermal decomposition kinetics of Green River Shale. *Fuel*, 320, p. 123899. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123899>
- Zakieva R.R., Vasilev E.R., Karalin E.A., Petrov S.M., Bashkircova N.Yu. (2020). Reactivity of metastable water in hydrothermal heavy crude oil and carbonaceous compounds conversions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 55, pp. 747–757.

Zumberge J.E., Sutton C., Martin S.J., Worden R.D. (1988). Determining Oil Generation Kinetic Parameters by Using a Fused-Quartz Pyrolysis System. *Energy & Fuels*, 2(3), pp. 264–266. <https://doi.org/10.1021/ef00009a006>

About the Authors

Mikhail Spasennykh – Professor, Director of the Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: m.spasennykh@skoltech.ru

Veronika Shirokova – PhD student, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: veronika.shirokova@skoltech.ru

Elena Kozlova – PhD in Geology, leading research scientist, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: e.kozlova@skoltech.ru

Aleksei Ilmenskii – PhD student, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: aleksei.ilmenskii@skoltech.ru

Timur Bulatov – PhD in Petroleum Engineering, research scientist, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: timur.bulatov@skoltech.ru

Arina Goncharova – engineer, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: a.goncharova@skoltech.ru

Evgenia Leushina – PhD in Chemistry, leading research scientist, Skolkovo Institute of Science and Technology

Buil. 1, 30, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russian Federation

e-mail: e.leushina@skoltech.ru

Manuscript received 24 September 2024;

Accepted 14 October 2024; Published 20 December 2024

© 2024 The Authors. This article is published in open access under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)