

УДК 552.578.001.57(571.1)

АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ БОЛЬШЕХЕТСКОЙ ВПАДИНЫ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА БАСЕЙНОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2017 г. | О.А. Богданов¹, В.Н. Колосков¹, А.О. Шуваяев¹, К.В. Мусихин¹, С.Б. Истомин², М.А. Боброва¹, П.С. Маглеванная¹¹ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», Москва, Россия, Artem.Shuvaev@lukoil.com; Oleg.Bogdanov@lukoil.com;

Vasily.Koloskov@lukoil.com; Konstantin.Musikhin@lukoil.com; mariyabobrova@list.ru; Polina.Maglevannaya@lukoil.com;

²Шлюмберже Лоджелко, Инк., Москва, Россия, Istomin.s@yandex.ru

ANALYSIS OF EVOLUTION OF THE BOLSHKHETSK DEPRESSION HYDROCARBON SYSTEMS BASED ON THE USE OF BASIN MODELING METHOD

© 2017 | O.A. Bogdanov¹, V.N. Koloskov¹, A.O. Shuvaev¹, K.V. Musikhin¹, S.B. Istomin², M.A. Bobrova¹, P.S. Maglevannaya¹¹ООО "LUKOIL-Engineering", Moscow, Russia, Artem.Shuvaev@lukoil.com, Oleg.Bogdanov@lukoil.com,

Vasily.Koloskov@lukoil.com, Konstantin.Musikhin@lukoil.com, mariyabobrova@list.ru, Polina.Maglevannaya@lukoil.com;

²Schlumberger Logelco, Inc., Moscow, Russia, Istomin.s@yandex.ru

Поступила 18.05.2017 г.

Принята к печати 17.07.2017 г.

Ключевые слова: *Западная Сибирь; Пур-Тазовская нефтегазоносная область; Большехетская впадина; бассейновое моделирование; моделирование УВ-систем; нефть; газ; геолого-разведочные работы.*

В статье рассмотрены результаты применения технологии трехмерного бассейнового моделирования для восстановления эволюции УВ-систем Большехетской впадины. Бассейновое моделирование представляет собой метод изучения недр, позволяющий интегрировать в одну модель широкий спектр геолого-геофизической и геохимической информации. Результаты моделирования позволяют проследить основные этапы формирования бассейна, развития элементов УВ-систем, провести прогноз и локализацию зон нефтегазоаккумуляции, что существенно снизит геологические риски, а значит, и стоимость проведения геолого-разведочных работ.

Received 18.05.2017

Accepted for publishing 17.07.2017

Key words: *West Siberia; Pur-Tazovsk oil and gas bearing area; Bolshekhetsk depression; basin modeling; modeling of HC-systems; oil; gas; geological prospecting.*

In the article the results of using the technology of 3D basin modeling to reconstruct evolution of hydrocarbon systems of the Bolshekhetsk depression located in the northeastern part of the West Siberian plain known as a highly prospective land area of the Tazovsk oil and gas bearing region of the Pur-Tazovsk oil and gas bearing area are discussed. The area has been relatively well studied by seismic, however the HC potential of the Achimov and Jurassic deposits remained questionable for a long time due to considerable depths of their occurrence over the most part of the area. Moreover, the exploration is complicated by presence of zones of abnormally high formation pressure where the drop of elastic wave velocities is observed caused by deconsolidation of the Jurassic and Cretaceous rocks. At least ten such zones are identified in the Bolshekhetsk depression. Basin modeling is known as a method of geological studies permitting to integrate a wide spectrum of geological, geophysical and geochemical information into one model. Results of such modeling permit to trace the main stages in the basin formation history and development of elements of HC-systems, as well as to predict and localize zones of oil and gas accumulation, which will significantly reduce geological risks, and therefore, diminish the costs of exploration operations.

Приведем результаты восстановления истории развития УВ-систем Большехетской впадины. Исследуемый район расположен в северо-восточной части Западно-Сибирской равнины и относится к высокоперспективным территориям Тазовского нефтегазоносного района Пур-Тазовской нефтегазоносной области (рис. 1). Территория изучения включает в себя как непосредственно Большехетскую впадину, так и ряд сопредельных тектонических элементов — Нижнемессояхский и Хальмерпаютинский мегавалы и

Юрхаровско-Находкинскую мегаседловину (рис. 2). Площадь района исследования превышает 26 000 км².

В пределах района исследования пробурено более семидесяти поисковых и разведочных скважин, расположенных на основных положительных структурах. Поисковое бурение было нацелено на изучение нефтегазоносности разреза турон-апт-сеноманского и неокомского нефтегазовых комплексов (НГК). Среднеюрские отложения вскрыты на различную глубину двумя

HYDROCARBON RESOURCES AND RESERVES

скважинами в пределах Западно-Хальмерпаютинского и Хальмерпаютинского структурных носов. Отложения нижней юры и триаса бурением не изучены.

Исследуемая территория покрыта густой сетью профилей сейсморазведки 2D, а в пределах Находкинского и Западно-Хальмерпаютинского структурных носов и Южно-Мессояхской седловины выполнена сейсмосъемка 3D. На территории Большехетской впадины открыто семь месторождений УВ: Находкинское, Перекатное, Салекаптское, Южно-Мессояхское, Пяяхинское, Хальмерпаютинское и Северо-Хальмерпаютинское. Наибольшее число открытых залежей УВ относится к неокомскому НГК.

Несмотря на сравнительно высокую степень изученности территории сейсмическими данными, перспективы ачимовских и юрских отложений долгое время оставались под вопросом вследствие значительных глубин их залегания на большей части территории. Дополнительным фактором, осложняющим проведение геолого-разведочных работ, является наличие областей аномально высокого пластового давления (АВПД). В подобных областях наблюдается снижение скоростей упругих волн за счет разуплотнения пород юрской и меловой системы. На территории Большехетской впадины по сейсмическим данным выявлено не менее десятка подобных объектов.

Применение метода трехмерного бассейнового моделирования для проведения анализа эволюции УВ-

систем Большехетской впадины позволяет увеличить эффективность последующих геолого-разведочных работ для ачимовского, верхнеюрского, среднеюрского и нижнеюрского НГК. Бассейновая модель интегрирует в себе широкий спектр геолого-геофизической и геохимической информации. Результаты моделирования позволяют проследить основные этапы формирования бассейна, развития элементов УВ-систем, провести прогноз и локализацию зон нефтегазоаккумуляции, что существенно снизит геологические риски, а значит, и стоимость проведения геолого-разведочных работ.

Методология исследования

Бассейновое 3D-моделирование позволяет про-

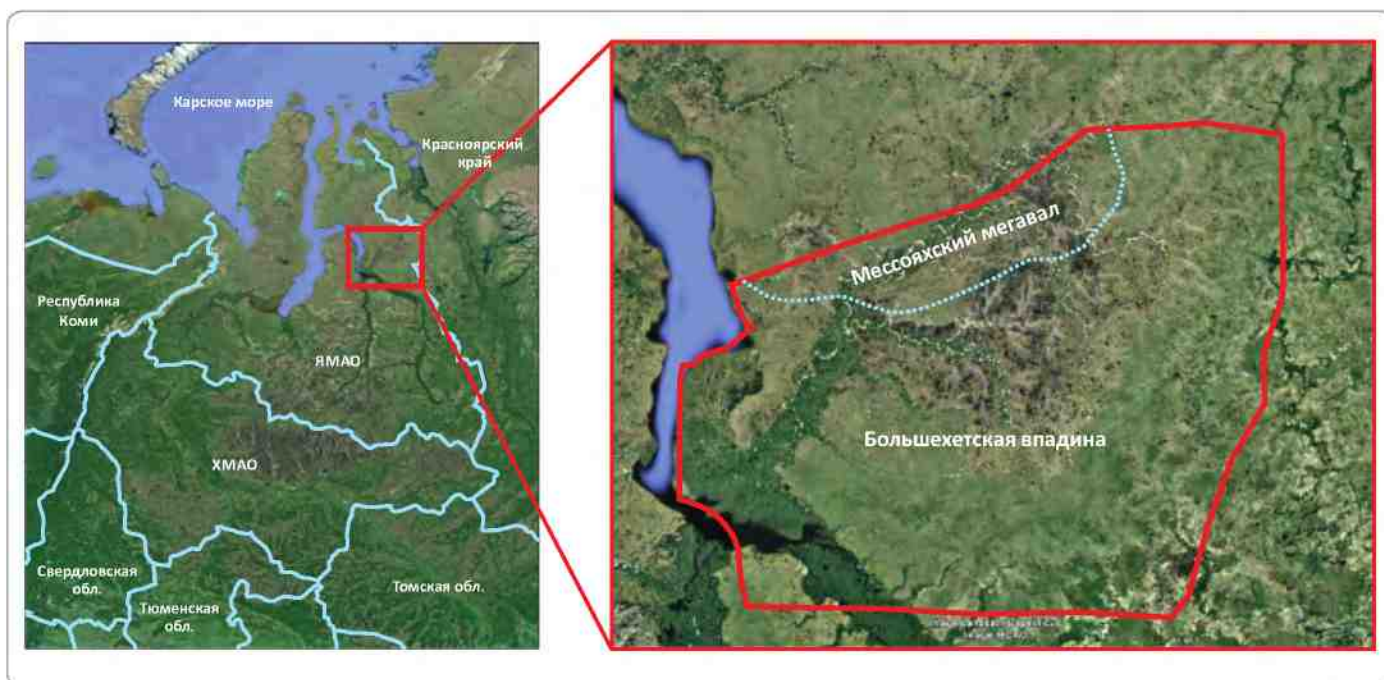
- оценить возможности аккумуляции УВ в ачимовской толще и юрских отложениях;
- оценить ресурсного потенциала исследуемых НГК и фазового состава аккумулярованных УВ;
- выделить и локализовать наиболее перспективных участков для их дальнейшего детального изучения.

Построение модели бассейна включает следующие основные этапы:

- восстановление условий осадконакопления исследуемых отложений;
- построение структурного каркаса;
- выделение элементов нефтегазоносных систем —

Рис. 1. Расположение территории исследования (3D-моделирования)

Fig. 1. Location of the study area (3D-modelling)



нефтегазоматеринских пород (НГМП), коллекторов и покрышек;

- построение литофациальной модели территории изучения;
- определение петрофизических и геохимических свойств элементов нефтегазоносных систем;
- восстановление истории погружения и прогресса исследуемой территории.

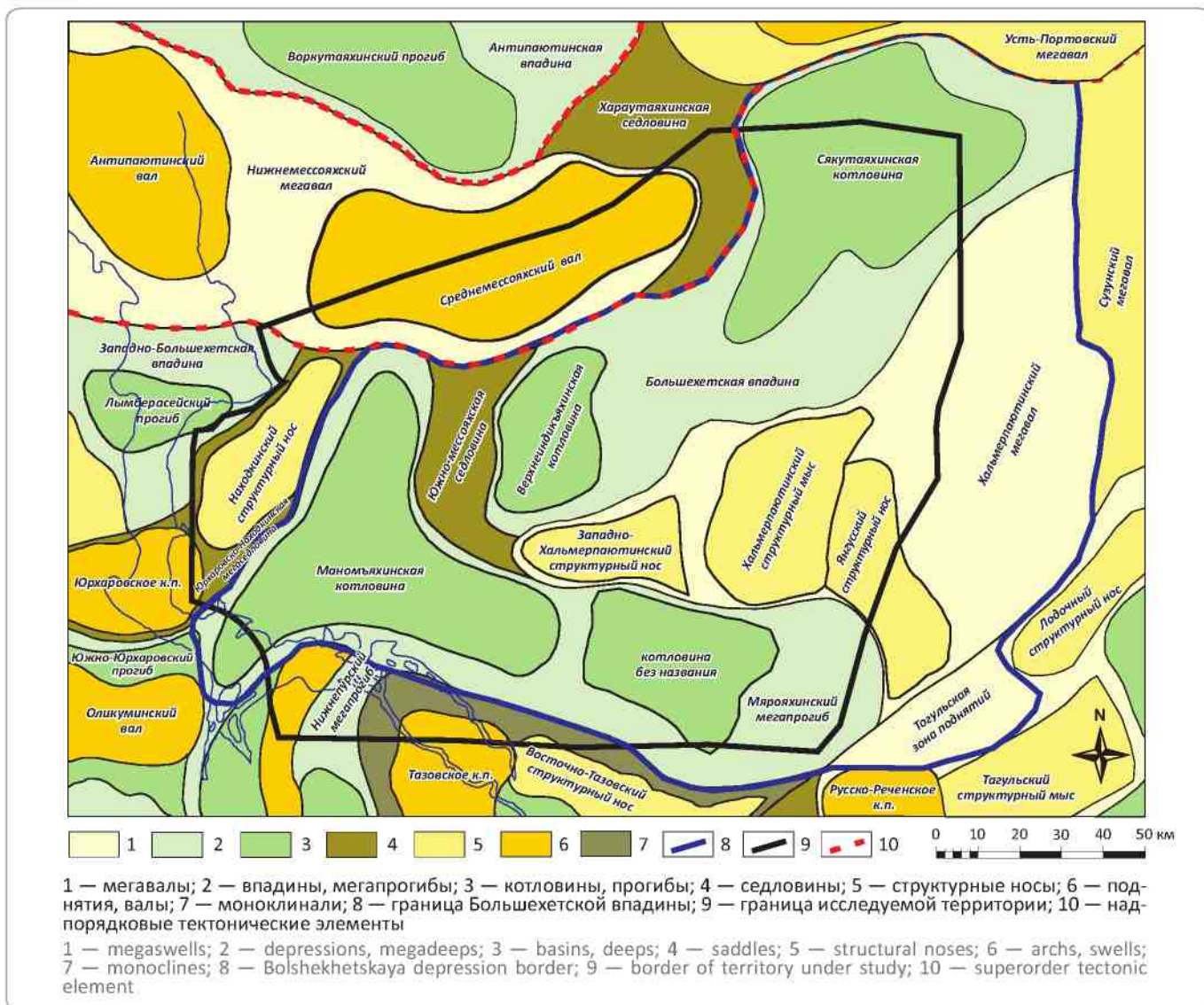
В рамках восстановления условий осадконакопления проводился сиквенс-стратиграфический анализ неокомского клиноформенного комплекса. Данный подход позволил выделить ряд сиквенсов, определить условия их формирования и впоследствии спрогнозировать распределение пород-коллекторов и флюидопоров в клиноформенном комплексе [3].

Для формирования структурного каркаса модели по сейсмическим данным с учетом результатов интерпретации ГИС были построены поверхности кровель основных стратиграфических горизонтов, начиная от кровли промежуточного структурного этажа и заканчивая дневной поверхностью. При проведении структурных построений особое внимание уделялось скоростным неоднородностям в разрезе, связанным как с многолетнемерзлыми породами, так и с наличием АВПД в нижнемеловой и юрской секциях разреза.

Структурные карты по кровлям выделенных сиквенсов и ачимовских отложений также были включены в структурную модель бассейна Большехетской впадины. Помимо основных стратиграфических горизонтов, в проект включены такие слои, как триасовые базальты и многолетнемерзлые породы,

Рис. 2. Обзорная схема исследуемого региона (по материалам И.И. Нестерова [1])

Fig. 2. General schematic map of the study region (based on materials by I.I. Nesterov [1])



HYDROCARBON RESOURCES AND RESERVES

не являющиеся объектами изучения на предмет перспектив нефтеносности, но оказывающие существенное влияние на дифференциацию теплового потока по площади и, соответственно, на прогрев нефтегазоматеринских пород. Всего в проекте фигурирует 69 структурных поверхностей.

Разломы и зоны трещиноватости оказывают существенное влияние на движение масс УВ в геологическом прошлом (миграция и формирование залежей) и настоящем (сохранность залежей). Поэтому понимание и анализ пространственно-временного развития подобных объектов имеют существенное значение для восстановления истории развития УВ-систем. В связи с этим структурный каркас модели был дополнен выделенными по сейсмическим материалам разрывными нарушениями.

Этапы тектонической активизации территории нередко сопровождаются эрозионными событиями, которые оказывают существенное влияние как на степень катагенеза нефтегазоматеринских пород, так и на геометрию резервуаров. Для учета влияния подобных событий на эволюцию УВ-систем проводилась оценка длительности и интенсивности размыва отложений.

Бассейновое моделирование также требует учета палеобатиметрической обстановки, оказывающей значительное влияние как на тепловой режим бассейна, так и на процессы миграции и аккумуляции УВ. Для выявления палеорельефа и путей транзита и накопления осадков были построены поверхности палеобатиметрии для всех основных геологических этапов развития территории.

По результатам комплексного анализа скважинных данных и материалов сейсморазведки с привлечением результатов сиквенс-стратиграфического анализа было произведено литологическое наполнение модели. Для всех элементов нефтегазоносных систем заданы преимущественные литотипы, их представляющие, а также их фильтрационно-емкостные свойства. На основании керновых данных были рассчитаны петрофизические зависимости плотности и пористости горных пород от глубины.

Важнейшим элементом УВ-систем являются нефтегазоматеринские породы. Возможность аккумуляции крупных скоплений нефти и газа напрямую зависит от качественной и количественной характеристик ОВ нефтегазоматеринских пород и степени их катагенетической преобразованности. К параметрам, влияющим на свойства НГМП, относятся: содержание $C_{орг}$ в породах, водородный индекс (НИ) и тип керогена. Дополнительными параметрами, оказывающими серьезное влияние на объем генерации УВ, являются мощность НГМП и ее прогрев.

По результатам анализа геохимических и литературных данных в разрезе Большехетской свиты было выделено десять нефтегазоматеринских толщ, относящихся к следующим интервалам:

- нижнепокурская подсвита (яковлевская свита) — источник биогенетического газа — K_1 ;
- баженовская (и ее стратиграфические аналоги), сиговская, точинская — J_3 ;
- малышевская, леонтьевская — J_2 ;
- лайдинская, китебюрская, левинская — J_1 ;
- объединенная нефтегазоматеринская толща триаса — Т.

Свойства нефтегазоматеринских пород определены по результатам геохимических исследований керна из скважин, пробуренных на территории Большехетской впадины и сопредельных площадях. Следует учесть, что замеры производились на образцах, претерпевших значительное катагенетическое преобразование. Соответственно, использование этих значений для дальнейших расчетов без предварительной корректировки ведет к уменьшению генерационного потенциала заданных нефтегазоматеринских толщ. Для воспроизведения начальных параметров НГМП была проведена процедура восстановления значений $C_{орг}$ и НИ. Для детализации свойств НГМП по площади построены карты распределения $C_{орг}$ в породе и НИ.

Среди всех выделенных нефтегазоматеринских пород верхнеюрская баженовская НГМП характеризуется максимальными значениями $C_{орг}$ и НИ. При этом средняя мощность данной НГМП составляет 100 м. Эти факторы свидетельствуют о высоком генерационном потенциале пород баженовского горизонта.

Среднеюрские НГМП, приуроченные к отложениям малышевской и леонтьевской свит, характеризуются сравнительно высокими значениями геохимических параметров. Мощности данных НГМП достигают 60 и 90 м соответственно.

На основе анализа результатов определения состава газа, геохимических исследований и литературных источников [5, 6] в нижней части покурской свиты была выделена условная толща, генерирующая биогенный газ.

Свойства флюидупоров оказывают влияние на возможность формирования и сохранности залежей. Наиболее качественные глинистые покрывки образовались при максимально высоком положении уровня моря — на сейсмических профилях они маркируются в виде поверхностей максимального затопления территории. Покрывки выделены на основании результатов сиквенс-стратиграфического анализа и интерпретации данных ГИС и сейсморазведки.

Следует отметить, что мощность и литологический состав экранирующих пачек в пределах Большехетской впадины непостоянны. Общей закономерностью является снижение мощности покровов преимущественно в восточном направлении, связанное с уменьшением глубины палеобассейна в данном направлении на различных этапах развития территории. Дополнительно при моделировании учитывалось изменение экранирующих свойств покровов по площади вследствие изменения их литологического состава.

Таким образом, авторами статьи были учтены все возможные характеристики УВ-систем, что позволило перейти к расчету бассейновой модели Большехетской впадины.

Корректное моделирование процессов генерации, миграции и аккумуляции УВ возможно только после восстановления истории погружения и прогрева бассейна, увязанной с основными тектоническими событиями в регионе. Этапам рифтинга соответствовали максимальные значения теплового потока. Во время периодов тектонической стабилизации интенсивность прогрева осадочных пород постепенно снижалась. Современные значения теплового потока — минимальные за всю историю развития Большехетской впадины.

Первое значимое тектоническое событие приурочено к началу триасового времени. Тогда преобладали процессы тектонического растяжения и рифтогенеза, сопровождающиеся излияниями базальтов. К этому этапу относят формирование горстов и грабенов и последующее их заполнение терригенными осадками.

В конце юрского времени, за счет тектонического сжатия, на севере Большехетской впадины формировался Мессояжский инверсионный вал. Впоследствии наиболее приподнятая часть вала была размыта, в результате чего образовался Мессояжский конус выноса. Нижнемеловое время — период формирования клиноформенного комплекса.

В олигоцене вновь начали преобладать обстановки тектонического сжатия, в результате чего вся территория Большехетской впадины была поднята и часть осадков была эродирована.

После построения модели погружения необходимо провести калибровку результатов симуляции на фактические данные. Это позволяет уменьшить неопределенность результатов моделирования и повысить достоверность бассейновой модели. Традиционно при бассейновом моделировании для калибровки истории эволюции теплового потока используются значения отражательной способности витринита (R_o), указывающей на степень катагенетической преобразованности НГМП. Тренды и карты палеотеплового потока и палеотемператур на поверхности

бассейна имеют огромное значение для построения корректной бассейновой модели, поскольку именно эти параметры отвечают за время начала генерации и объем сгенерированных УВ. Важно, чтобы по результатам моделирования степень катагенеза НГМП соответствовала реальному состоянию. Пример сопоставления восстановленной эволюции теплового потока с результатами скважинных и керновых исследований приведен на рис. 3.

Калибровка смоделированных пластовых давлений на фактические данные позволила контролировать и прогнозировать изменения пластового и порового давлений по площади и глубине в процессе геологической истории развития Большехетской впадины. По результатам симуляции были смоделированы зоны АВПД, согласующиеся с фактически выделенными аномальными областями в разрезе Большехетской впадины.

Сопоставление результатов моделирования с открытыми месторождениями и фазовым составом аккумулярованных УВ показывает хорошую сходимость модели с фактическими данными: коэффициент сходимости равен 0,92.

Результаты моделирования

По результатам бассейнового моделирования оценены общая масса сгенерированных и накопленных УВ, потери УВ при миграции и остаточный генерационный потенциал нефтегазоматеринских пород.

Согласно расчетам, наибольшее количество углеводородов сгенерировано отложениями баженовского горизонта — 39 %. Породами среднеюрского возраста сгенерирован 31 %, нижнеюрского — 20 %. Вклад условно заданных НГМП триасового возраста в общую генерацию УВ незначителен и составляет 1 % (рис. 4), что может быть связано с низким генерационным потенциалом данных НГМП.

Генерация углеводородов триасовыми породами началась около 200 млн лет назад, нижнеюрскими — около 150, среднеюрскими — около 140, а верхнеюрскими — около 115 млн лет назад (рис. 5).

Дополнительным параметром, позволяющим оценить генерацию УВ, является коэффициент преобразованности нефтегазоматеринских пород, который отражает процентное содержание претерпевшего катагенетическое преобразование ОВ в НГМП, не способной более продуцировать УВ (рис. 6).

На сегодняшний день для триасовых и нижне-среднеюрских НГМП коэффициент преобразованности приближается к 100 %, а для верхнеюрских составляет около 90 %, что свидетельствует о неспособности данных нефтегазоматеринских пород продуцировать большие объемы УВ. Коэффициент преобразованности пород баженовского горизонта

HYDROCARBON RESOURCES AND RESERVES

Рис. 3. Сопоставление фактических и смоделированных значений отражательной способности витринита

Fig. 3. Comparison of the actual and simulated values of vitrinite reflectance

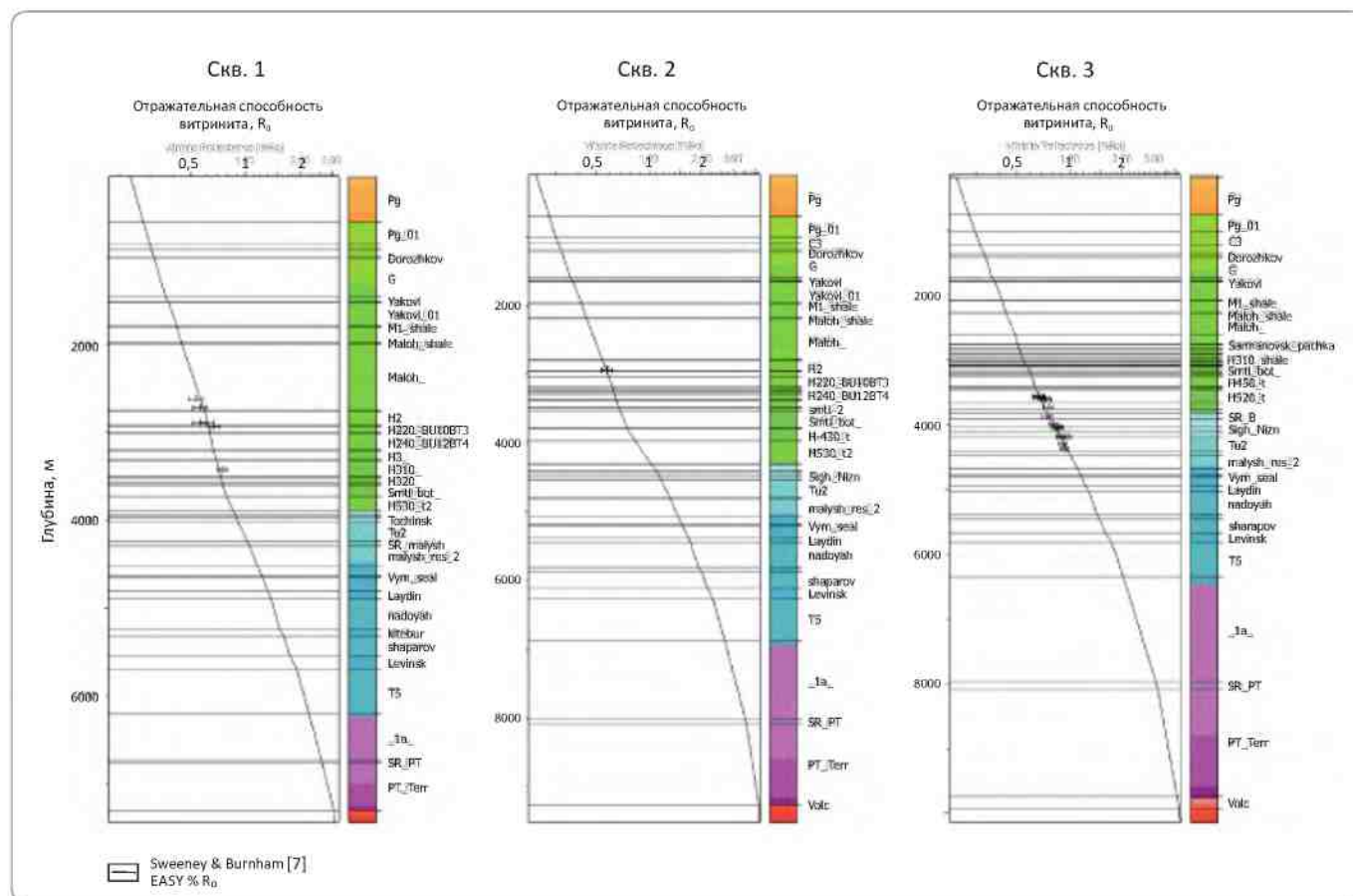
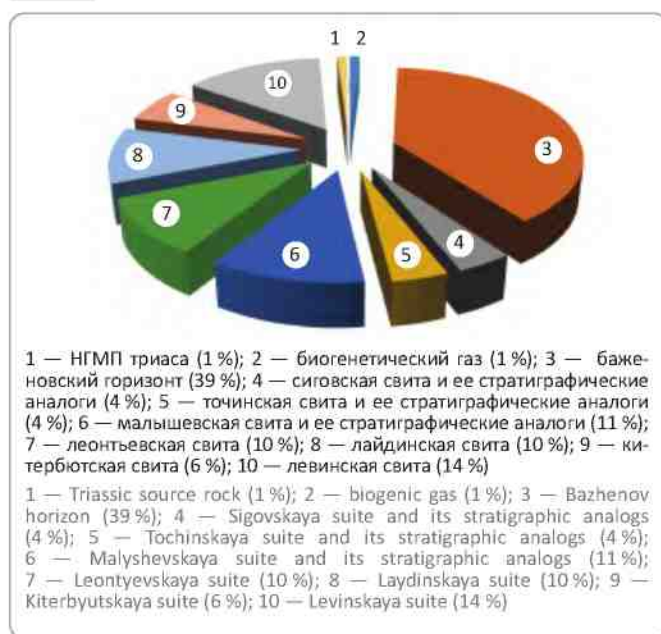


Рис. 4. Масса сгенерированных УВ

Fig. 4. Mass of generated hydrocarbons

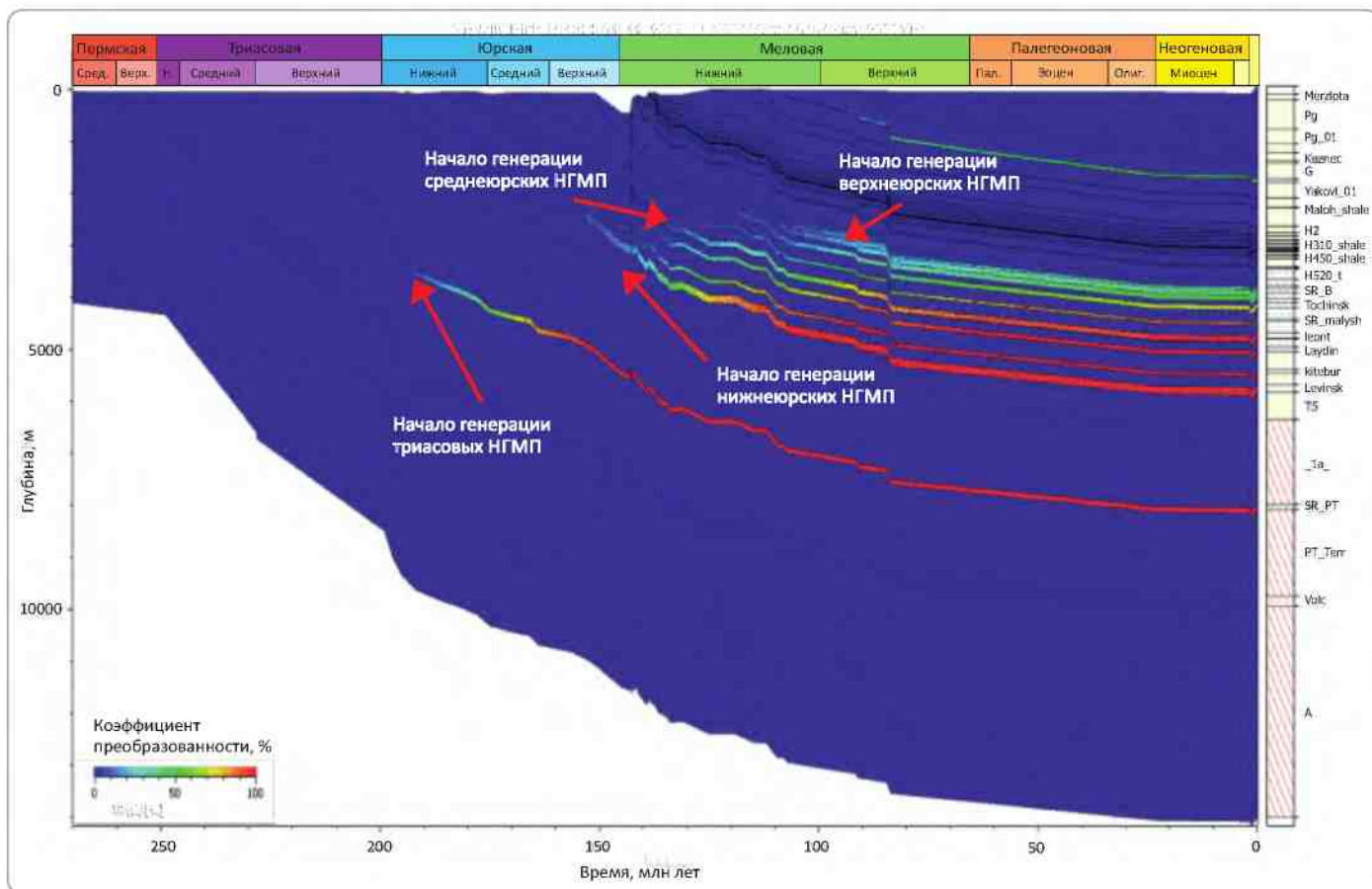


изменяется от 95 % в депозцентрах впадин бассейна до 45 % на поднятиях.

Триасовые нефтегазоматеринские породы находятся в окне газа поздней генерации (рис. 7). НГМП ниже-среднеюрского возраста находятся в основном окне генерации газа и позднем окне генерации нефти, верхнеюрские породы — в основном окне генерации нефти. Важным результатом бассейнового моделирования является возможность оценки путей миграции и зон дренирования УВ для каждой смоделированной залежи, что позволяет улучшить понимание характера распределения скоплений УВ по площади и разрезу.

При сопоставлении этажа продуктивности валанжинских отложений на различных площадях Большехетской впадины можно отметить следующее: наибольшее число залежей выделяется на Пякяхинском месторождении, далее следуют Хальмерпаютинское, Южно-Мессояхское и, наконец, Находкинское. Подобное распределение залежей обусловлено изменением характера миграции УВ по площади. На западе Большехетской впадины вертикальная миграция УВ из материнских пород за-

Рис. 5. Схема изменения коэффициента преобразованности НГМП во времени
 Fig. 5. Diagram of variations of the oil and gas source rocks transformation with time



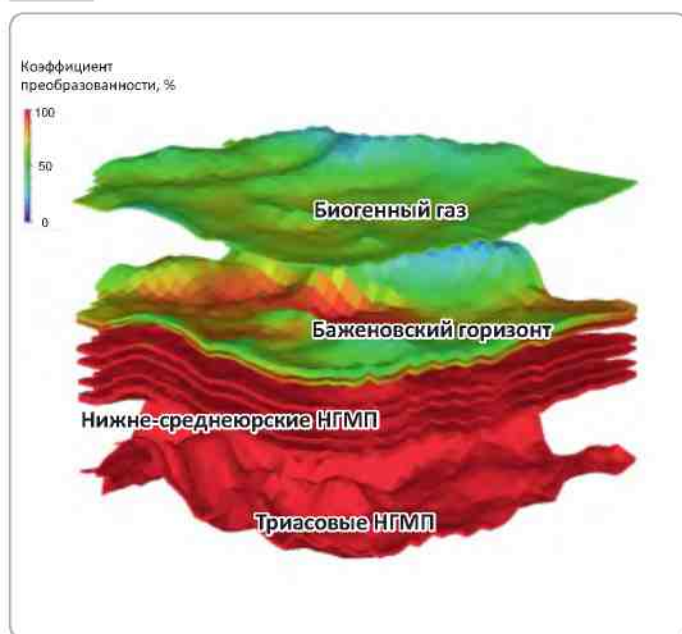
труднена из-за наличия глинистых клиноформ, а на участках Южно-Мессояхской и Находкинской площадей — ввиду наличия глинистого экрана между основными НГМП и потенциальными резервуарами, которым служит Мессояхский конус выноса. В центральной части впадины, в районе Пякяхинского месторождения, непосредственно над баженовским горизонтом значительные по толщине глинистые отложения отсутствуют, что обуславливает здесь активную вертикальную миграцию УВ (рис. 8).

На протяжении практически всей геологической истории развития территория исследования представляла собой одну из наиболее погруженных областей Западной Сибири и характеризовалась интенсивной генерацией УВ. Значительная часть сгенерированных флюидов мигрировала в сторону приподнятых частей обрамления Большехетской впадины, где были сформированы крупные месторождения УВ.

По результатам бассейнового моделирования в сеноман-альбском и туронском комплексах сформированы газовые залежи структурного типа.

Газ в основном биогенного происхождения, преимущественно метановый. В пределах Находкинской

Рис. 6. Коэффициент преобразованности НГМП
 Fig. 6. Source rock transformation factor



HYDROCARBON RESOURCES AND RESERVES

Рис. 7. Степень преобразованности (R_c) НГМП.
Fig. 7. Degree of transformation (R_c) of source rock

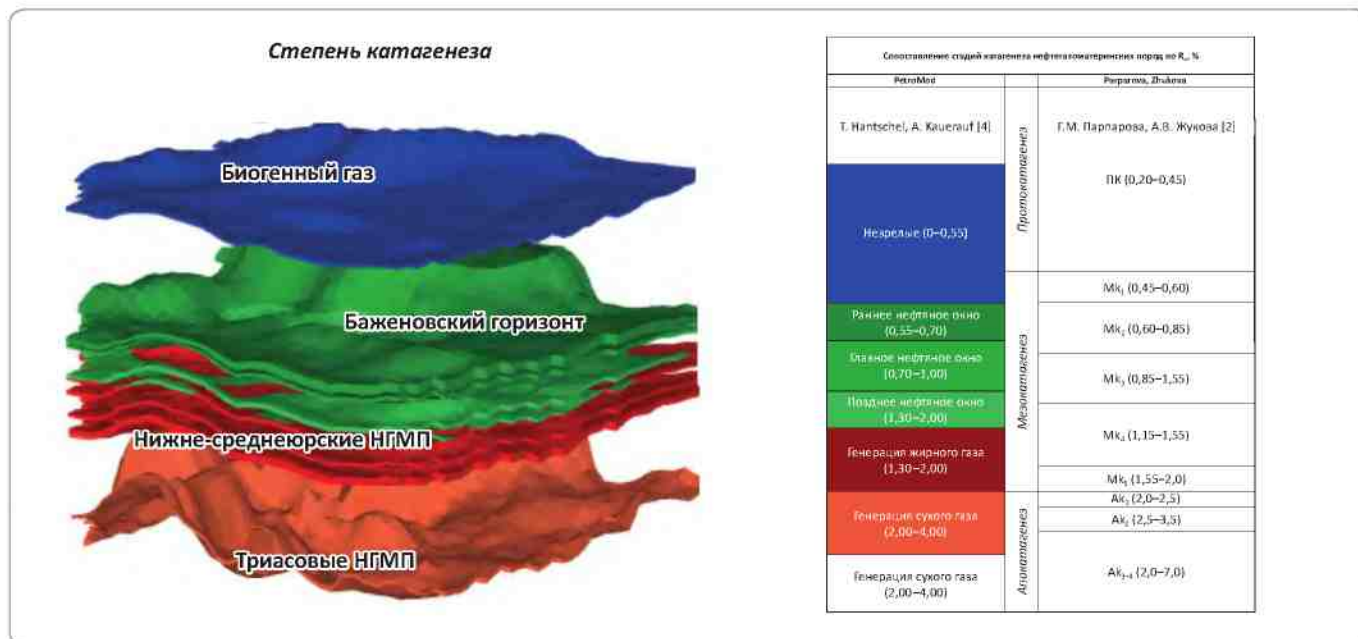
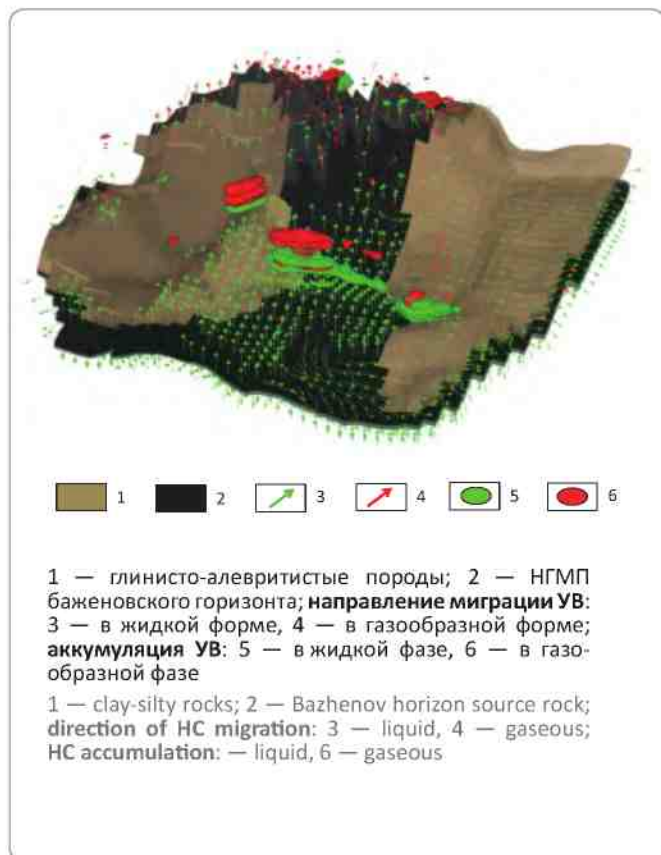


Рис. 8. Характер миграции УВ в неокомском клиноформном комплексе.
Fig. 8. Diagram of the hydrocarbon migration in the Neocomian clinoform sequence



го участка появляются тяжелые газовые фракции, что подтверждается фактическими данными. Вероятнее всего, это связано с миграцией данной фракции из глубокозалегающих горизонтов по разломам, картируемым по данным сейсморазведки. Доля сеноман-альбского и туронского комплексов в общей аккумуляции УВ составляет 6 % (рис. 9).

В ачимовском и неокомском НГК по результатам моделирования получены залежи структурного и неструктурного типов. Структурные залежи локализованы в «шельфовых» неокомских отложениях и фондоформенных частях клиноформ (в зонах площадного распространения ачимовских конусов выноса). Неструктурные залежи располагаются в зонах выклинивания «шельфовых» неокомских пластов и глинизации ачимовских песчаных отложений. Основная масса накопленных УВ в залежах сгенерирована баженовским горизонтом. Доля углеводородов, мигрировавших из ниже-среднеюрских НГМП, изменяется от 4 % в ачимовском до 11 % в неокомском НГК. Залежи в этих комплексах большей частью насыщены углеводородами в жидкой фазе. Газовая фаза УВ преобладает в верхней части неокомского НГК. Доля ачимовского и неокомского комплексов в общей аккумуляции составляет соответственно 23 и 42 % (см. рис. 9). Залежи в юрских комплексах относятся к структурному типу. Источником УВ являются НГМП триасового и юрского возрастов. Доля юрских НГК в общей аккумуляции составляет 29 % (см. рис. 9).

Выводы

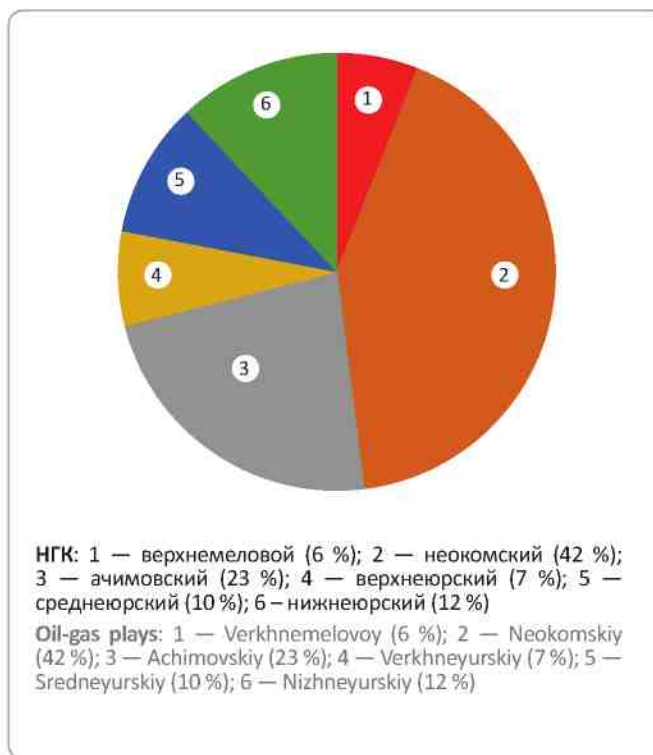
По итогам моделирования была проведена оценка генерации, миграции и аккумуляции УВ в пределах Большехетской впадины. Наибольшее количество углеводородов было сгенерировано отложениями баженовского горизонта — 39 % общей генерации, породами среднеюрского возраста — 31 %, доля нижнеюрских пород составляет 20 %.

Особенности строения неокомского клиноформенного комплекса оказали влияние на характер миграции УВ из баженовского горизонта. Так, в областях наличия мощных глинистых клиноформ вертикальная миграция была затруднена. В центральной части впадины — непосредственно над баженовским горизонтом — значительные по толщине глинистые отложения отсутствуют, что обуславливает активную вертикальную миграцию флюидов в данном районе.

На протяжении практически всей геологической истории развития территория исследования представляла собой одну из наиболее погруженных областей Западной Сибири и характеризовалась интенсивной генерацией УВ. Значительная часть сгенерированных флюидов мигрировала в сторону приподнятых частей обрамления Большехетской впадины, где были сформированы крупные месторождения УВ.

Согласно результатам моделирования, самыми перспективными комплексами являются неокомский и ачимовский. В ловушках этих комплексов сосредоточено 65 % всех аккумулярованных в пределах Большехетской впадины УВ. Активная генерация УВ породами баженовской НГМТ началась около 115 млн лет назад. К этому моменту уже были сформированы ловушки в вышележащих неокомском и ачимовском НГК.

Рис. 9. Аккумуляция УВ в нефтегазовых комплексах
Fig. 9. Accumulation of hydrocarbons in the oil and gas sequences



Проведенное моделирование позволило локализовать перспективные на поиск залежей УВ зоны и интервалы разреза, а также ранжировать их по степени успешности и эффективности дальнейших геолого-разведочных работ в Большехетской впадине.

Литература / References

1. Нестеров И.И. Структурная схема и районирование чехла Западно-Сибирской плиты по подошве юрско-кайнозойского плитного комплекса. — 1 : 500 000. — 1984.
2. Парпарова Г.М., Жукова А.В. Угленепетрографические методы в изучении осадочных пород полезных ископаемых. — Л.: Недра, 1990. — 308 с.
3. Шуваев А.О. Структура и нефтегазоносность неокомского клиноформенного комплекса в пределах Большехетской впадины // Геология нефти и газа. — 2015. — № 4. — С. 2–11.
4. Hantschel T., Kauerauf A.I. Fundamentals of basin and petroleum systems modeling. Berlin: Springer; 2009. 479 p. DOI: 10.1007/978-3-540-72318-9 1.
5. Littke R., Cramer B., Gerling P., Lopatin N.V., Poelchau H.S., Schaefer R.G., Welte D.H. Gas Generation and Accumulation in the West Siberian Basin. AAPG Bulletin. 1999;83(10):1642–1665.
6. Rice D.D. Biogenic gas: controls, habitats, and resource potential. In: Howell D.G., ed. *The future of energy gases: U.S. Geological Survey Professional Papers*. 1993;1570:583–606.
7. Sweeney J.J., Burnham A.K. Evaluation of a simple vitrinite reflectance based on chemical kinetics. AAPG Bulletin. 1990;74(10):1559–1570.