

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.214800>  
УДК 84:552.58

Ю.В. ХОХА, М.І. ПАВЛЮК, І.М. НАУМКО

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України Львів, Україна,  
E-mail: khoha\_yury@ukr.net; igggk@mail.lviv.ua; naumko@ukr.net

## ТЕРМОДИНАМІКА ЕВОЛЮЦІЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ В КОНТЕКСТІ ПОЛІГЕНЕЗУ ВИКОПНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

*Комплексно розглянуті панівні концепції еволюції органічної речовини, які базуються на теоріях її синтезу, деструкції або гібридних моделях. Проведено оцінку можливості застосування апарату рівноважної термодинаміки для розрахунку зміни складу геохімічних систем при зміні геодинамічних режимів. Виокремлені основні фактори, які впливають на склад системи «короген/газ», — це температура, тиск та початковий склад, виражений у мольних частках елементів.*

*Показано шляхи для розрахунку термодинамічними методами систем, що включають в себе органічні сполуки, та встановлено, що метод максимізації ентропії найбільш придатний для оцінки еволюції органічної речовини в товщах осадових порід, а метод констант незалежних хімічних реакцій — для розрахунку в межах астеносфери Землі. Обидва методи застосовано до родовищ вуглеводнів Карпатської нафтогазоносною провінції; за результатом розрахунків визначено глибини утворення суміші газів, що відповідають за складом знайденим у сучасних покладах.*

*Побудовано картосхеми глибин утворення за обидвома моделями та встановлено закономірності просторового розподілу глибин і температур утворення вуглеводнів регіонів. Встановлено, що компонентний склад газів нафтогазових родовищ Західного нафтогазоносного регіону України при термодинамічному аналізі вказує як на можливість біогенного, так і на ймовірність абіогенного походження, тобто на «полігенез нафти». Показано несуперечливість концепції «нафтового вікна» термодинамічним розрахункам методом максимізації ентропії за формалізмом Джейнса. Висунуто припущення, що концепція полігенезу нафти і газу фактично урівнює точки зору на генезис природних вуглеводнів у надрах Землі: абіогенну, абіогенно-біогенну та біогенну.*

**Ключові слова:** органічна речовина; полігенез; еволюція; Карпатська нафтогазоносна провінція; рівноважна термодинаміка.

### Вступ

Проблема синтезу і генезису природних вуглеводнів (ВВ) та формування родовищ нафти і газу у надрах Землі залишається у центрі багатолітньої дискусії, яка розгорнулася від часу зародження перших емпіричних уявлень про

перебіг цих надзвичайно складних процесів. Загалом, вона зводиться до двох концептуально протилежних точок зору: біогенного (органічного) чи абіогенного (неорганічного) походження викопних ВВ, кожна з яких постулює осадове чи глибинне джерело речовини та про-

Цитування: Хоха Ю.В., Павлюк М.І., Наумко І.М. Термодинаміка еволюції органічної речовини в контексті полігенезу викопних вуглеводнів. *Геологічний журнал*. 2020. № 4 (373). С. 03—16. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.214800>

Citation: Khokha Yu.V., Pavlyuk M.I., Naumko I.M. Thermodynamics of the evolution of organic matter in the context of polygenesis of fossil hydrocarbons. *Geological Journal (Ukraine)*. 2020. No. 4 (373), pp. 03—16. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.214800>

відний геологічний процес нафтогазогенезу, який приводить до формування родовищ нафти і газу (Пиковский, 2006).

У ході розвитку наукових поглядів у цьому напрямі були обґрунтовані нині панівні гіпотези-теорії: абіогенна (магматично-неорганічна), що передбачає міграцію по зонах розущільнення готових (синтезованих) ВВ з мантії Землі у пастки — породи-колектори (М. Кудрявцев, П. Кропоткін, В. Порфір'єв, Г. Доленко, Е. Чекалюк, Й. Грінберг, Г. Бойко, Ю. Стефанік), осадово-неорганічна — приплив у породи ювенільного водню та його взаємодія з седиментогенним вуглецем (І. Чебаненко, М. Євдошук), органічна (осадово-міграційна) — формування ВВ у процесі деструкції вихідної речовини у вигляді первинної нафти (протонафти, мікронафти) у нафтоматеринському шарі чи пласті-генераторі водню і пласті-носієві вихідного (нафтоматеринського) вуглецю (М. Вассоевич, О. Трофімук). Серед інших теорій, гіпотез, концепцій, поглядів на походження природних вуглеводнів зазначимо створені на постулатах тектоніки плит (субдукція, спрединг): «рециклінгу» (Х. Хедберг, О. Ушаков, В. Федінський, О. Сорохтін), «геолого-геохімічну модель глибинного нафтидогенезу» (Г. Доленко), «гібридну» (Л. Анісімов), «геодинамічну» («мікст-генетичну», «полігенну») (В. Гаврилов). Запропоновано й інші підходи, як-от: «флюїодинамічна концепція нафтогазоутворення» (Б. Соколов), «геосинергетична концепція природних вуглеводнево-генерувальних систем» (О. Лукін), «полігенезу нафти і газу» (А. Дмитрієвський), «змішаного органічно-мінерального синтезу» («подвійний генезис») (М. Павлюк), «абіогенно-біогенного дуалізму» (І. Наушко, Й. Сворень), гідрогеосинергетична біогенно-мантійна (І. Багрій) тощо. Вже з цієї кількості поглядів апіорі допускається багатоваріантність вирішення проблеми. Якщо з геологічної точки зору наявні підстави для обґрунтування кожної з них, то з позицій рівноважної термодинаміки низка теорій не знайшла свого підтвердження через відсутність належної уваги і застосування відповідного логічного та аналітичного інструментарію. Розробки в різних галузях геологічної та суміжних наук останнього часу дали змогу різнобічно підійти до оцінки процесу нафтидогенезу, в результаті чого сформовані оригінальні

підходи, такі як нова фундаментальна парадигма нафтогазової геології і геохімії — полігенез природних вуглеводнів у надрах Землі.

З огляду на викладене ми спробували обґрунтувати полігенез викопних ВВ саме на засадах термодинамічного моделювання процесів перетворення органічної речовини (ОР), який спирається на матеріал родовищ ВВ Західного нафтогазоносного регіону України.

## Актуальність проблеми

Принциповою є важливість дискусії представників різних наукових шкіл з проблематики генезису викопних ВВ, багаторічне обговорення якої не можна вважати завершеним, оскільки викопне паливо живить сучасну цивілізацію і, вочевидь, житиме її в осяжній перспективі. Ми, разом з науковим авангардом, передбачаємо рух технологій до генерування енергії без спалювання вуглецевої сировини, проте це майбутнє сьогодні має лише узагальнені обриси. І доки викопне паливо не втрапить значущість як енергоносіє, навряд чи варто передбачити можливість функціонування хімічної промисловості без окремих фракцій нафти, сировини природного газу і газового конденсату. Отже, реалістичний, усебічний погляд на баланс між видобутком та генеруванням викопних ВВ як ніколи затребуваний в геологічній науці та економічних і геополітичних прогнозах.

Для оброблення масиву даних, накопичених поколіннями геологів-нафтовиків різного профілю діяльності, слід застосувати весь доступний аналітичний апарат, який надають суміжні науки. Термодинаміка геохімічних систем у синергії з аналізом геодинамічної обстановки нафтогазових регіонів, що здійснюється засобами геотектоніки сукупно із літофлюїодинамікою, може додати окремі елементи до загальної складної картини різноспрямованих хімічних процесів нафтидогенезису, що включають деструкцію, синтез та перетворення сумішей невизначеного складу та нерегулярних полімерів у рівновазі з рідинами і газами органічної та неорганічної природи.

Починаючи з праці учня Є.Я. Берцеліуса — Фрідріха Велера (1828), стало зрозуміло, що органічні та неорганічні сполуки перебувають у тісному взаємозв'язку. Перші внаслідок де-

структивних процесів, спричинених середовищем з високою хімічною активністю, наприклад, окисненням у середовищі кисню, стрімко перетворюються в другі, переважно низькомолекулярні. Висока температура, характерна для речовини породних масивів під час занурення або стиснення, суттєво потенціює окиснення та споріднені деструктивні процеси. Численні експерименти з окисного термолізу засвідчують правильність такої моделі, а термодинамічний розрахунок рівноважної системи «вуглеводні / атмосфера» вказує на цілковите та незворотне перетворення органічних компонентів у неорганічні.

З іншого боку, той самий деструктивний вплив температури, який забезпечує перетин бар'єру активації та руйнування складних органічних сполук, розсіяних в осадових товщах, з утворенням води, оксиду вуглецю та міноритарних включень азото- та сірковмісних компонентів, у безкисневих умовах може бути чинником нафтогенезису, який описується у термінах осадово-міграційної теорії. Матеріали низки дослідів, проведених в останні десятиріччя, достовірно підтверджують можливість утворення низькомолекулярних (порівняно із вихідним матеріалом) органічних речовин та деякої кількості неорганічних сполук, що представлені водою, оксидами вуглецю (II) та (IV), із первинного матеріалу, який, на думку більшості дослідників, є керогеном.

Однак подекуди з поля зору вчених випадає факт, що, крім температури, на перетворення геохімічних комплексів при зміні геодинамічної ситуації істотно впливає тиск. У макромасштабі він змінює структуру породних комплексів, руйнує їх, об'єднує чи розділяє. На рівні хімічних реакцій його вплив однозначно описує термін «консолідація». Водночас, коли зростання температури спричиняє коливання в молекулярних структурах, яке добре описується моделлю жорсткого ротатора — гармонічного осцилятора, що збільшує реакційну здатність та зменшує структурну цілісність сполуки включно з її руйнацією, тиск чинить протилежну дію — він стабілізує систему, а за певних значень розвертає реакції зі зменшення молекулярної маси в бік її зростання, тобто відбувається синтез, добре відомий на прикладі низки промислових процесів, як-от: синтез аміаку з водню та азоту методом Габера, наро-

щування вуглеводневого ланцюга в процесі Фішера-Тропша, зміна молекулярної маси полімерів при синтезі за умов високого тиску тощо. Прямих спостережень немає, проте розрахунки вказують, що у верхній мантії Землі стрімке зростання тиску, порівняно з температурою, зрештою призводить до появи реакційної зони, придатної для синтезу вуглеводнів різних гомологічних рядів з неорганічних складників. На базі цих розрахунків, разом із аналізом геологічної ситуації в регіонах нафтогазонагромадження, й постала теорія абіогенного синтезу природних вуглеводнів.

Виходячи з наведених міркувань, прийняти лише одну з концепцій нафтогазоутворення як єдино правильну, на нашу думку, є недостатньо коректним з огляду на різноманітність чинників, що впливають на хімічний склад та макробудову літосфери. Кожна з них віддзеркалює більш загальний процес, що є невід'ємним механізмом функціонування всесвіту, частиною якого є Земля. Ми вважаємо, що слід оцінити шляхи утворення органічних сполук, що нагромаджуються в породних масивах та концентруються в пастках, за різними способами, які не є конкурентними, а лише такими, що взаємно доповнюють один одного.

### **Геологічні, геохімічні та термодинамічні передумови створення термодинамічної моделі еволюції органічної речовини**

Проведені дослідження геодинамічного аспекту нафтогазонагромадження на території України, що охопили нафтогазоносні провінції — Карпатську, Дніпровсько-Донецьку, Причорноморсько-Кримську, а також Волино-Подільську нафтогазоносні області (Лазарук, 2014; Павлюк, 2014, 2017; Лукин, 2014) — ставлять на порядок денний створення несуперечливої концепції утворення природних вуглеводнів, яка спиратиметься на кількісний аналіз складових різного генезису в процесі нафтогазоутворення в надрах Землі — мантійного та органогенно-седиментаційного (полігенез нафти) (Павлюк, 2017). Наукові розвідки з обґрунтування цієї нової фундаментальної парадигми нафтогазової геології і геохімії — полігенезу природних вуглеводнів у надрах Землі — останнім часом

значно інтенсифікувалися, досить згадати академіка РАН А.М. Дмитрієвського, академіків НАН України І.І. Чебаненка та О.Ю. Лукіна, а також Б.М. Валяєва, Н.П. Запівалова, Б.Й. Мавєського, Б.І. Пісоцького та ін.

Дослідниками відзначений тісний зв'язок між процесами літогенезу і флюїдогенезу, який об'єднує так звану літофлюїдну систему в автономну нафтогазову флюїдодинамічну систему в рамках флюїдодинамічної концепції нафтогазоутворення (Соколов, 2002) або, загалом, у літофлюїдотермодинамічну систему (Наулко, 2019), яку в термінології геодинаміки слід приймати як структурно-речовинний комплекс. Перетворення у ній регулюються, з одного боку, літогенетичним фактором, який реалізується при поступовому зануренні, що супроводжується катагенезом порід, а з іншого — флюїдодинамічною складовою, яка виявляється як похідна тектонічних порушень значного масштабу, коли по зонах розуцільнення та іншого роду флюїдопроводах флюїдні потоки рухаються за градієнтом тиску і температури та наповнюють пастки, що залягають вище.

Рух високоенергетичного флюїду надглибинного генезису (Лукин, 2004) постає рушійною силою процесів, не зовсім звичних для осадових товщ. Нетривало, але потужно на породні системи комбіновано впливають, окрім чинників гіпогенного алогенезу, різноманітні геоелектричні та сейсмоакустичні явища.

У свою чергу, втілення у розломні зони літосфери Землі абіогенного глибинного флюїду, який характеризується високими значеннями температури та тиску (Наулко, 2003, 2006; Сворень, 2017), супроводжується утворенням окисно-відновного середовища у флюїдопроводі, синтезом вуглеводнів та деструкцією розсіяної ОР, адіабатичним стисненням флюїду, утворенням макро- і мікротріщин та різноманітних субмікродефектів у твердих тілах тощо.

Різнманітні геодинамічні та літофлюїдодинамічні аспекти нафтонагромадження, як і будь-який інший процес, що реалізується в планетарних масштабах протягом тривалих часових проміжків, якими оперує геологія, можуть бути описані засобами статистичної механіки. Предметом нашого аналізу є геохімічна система. Її склад регулюють численні чинники: гравітаційний, електромагнітний, поверхневий натяг, тиск, температура, компо-

нентний склад. Швидкість, з якою змінюються абсолютні значення перелічених параметрів, залежить від конкретної геодинамічної ситуації. За винятком швидкоплинних подій, тривалість перебування геохімічної системи під впливом приблизно однакових значень зазначених чинників вимірюється мільйонами років. Можна прийняти, що в процесі еволюції геохімічні системи постійно мігрують з однієї зони термодинамічної рівноваги в іншу і встигають досягнути рівноважного стану в кожній з них. Це означає, що для опису змін, які відбуваються в таких системах, можна застосувати наявний аналітичний апарат рівноважної термодинаміки (Хоха, 2014).

Створення первинної моделі, що підлягатиме розрахунку з метою одержання інформації про склад гіпотетичної системи органічних та неорганічних молекул в умовах земної кори та верхньої мантії Землі, дає змогу визначитися із внеском різноспрямованих факторів, що впливають на систему. Ми виокремлюємо лише три основних фактори, які здійснюють вплив на речовину в процесі її перетворень: початковий склад закритої системи, тиск і температуру. Решта чинників, що впливають на хімічний потенціал сполук, такі як гравітація, вплив каталізатора чи напруженість магнітного поля, залишаємо поза увагою, оскільки їхній внесок у термодинамічні функції є незначним, принаймні в межах першої сотні кілометрів при зануренні.

Вагомий вплив на рівноважні концентрації компонентів геохімічних породних комплексів чинять різні види роботи, які здійснюються системою; однак їхнє врахування вимагає введення додаткових припущень та спрощень, що призведе лише до збільшення похибки розрахунків. Отож, вважатимемо геохімічну систему простою, тобто серед механічних і немеханічних сил, що впливають на систему ззовні, надалі враховуватимемо лише зовнішній тиск.

Шлях перетворень геохімічних систем зручно корелювати із молекулярною масою її компонентів. У кожній молекули в процесі еволюції є лише три напрями: деструкція, що супроводжується зменшенням молекулярної маси; синтез, внаслідок якого утворюється нова сполука із більшою молекулярною масою; рекомбінація, за якої маса залишається сталою. Перелічені процеси відбуваються одночасно зі

зміною хімічного потенціалу компонентів, який характеризує здатність сполуки до хімічних або фазових перетворень і є частковою похідною термодинамічних потенціалів за кількістю речовини, вираженою у молях. Другий закон термодинаміки стверджує, що система у безмежній часовій перспективі прямує до стану рівноваги, який характеризується максимальним значенням ентропії. Якщо замість ентропії використовувати енергію Гіббса, тоді за основу беруть правило, що будь-яка самовільна реакція супроводжується зменшенням енергії Гіббса, а в стані рівноваги її сумарне значення для всієї системи є мінімальним.

Оскільки ми володіємо надійними засадами та обмеженнями для проведення термодинамічних розрахунків, створюються передумови для визначення складу геохімічної системи в умовах, що реалізуються в осадовій товщі та за її межами. Нами використано кілька способів, кожен з яких надійний та актуальний за певних умов. Основою для розрахунків є три методи: максимізація ентропії, мінімізація енергії Гіббса та мінімізація енергії Гемгольца (Sanford, 1994).

Нами проведена оцінка низки методів (Blecic, 2016; Koukkari, 2014; Sanford, 1994), які дають змогу розраховувати склад ізольованих систем, що складаються з необмеженої кількості компонентів у різних фазових станах. Розробники зазначених методів використовують дві принципово різні схеми: «стехіометричну», яка базується на незалежних хімічних реакціях у взаємній рівновазі, та «нестехіометричну», коли базисом розрахунку є хімічні потенціали складових.

Розв'язання «стехіометричної» схеми зводиться до розв'язання системи нелінійних рівнянь ітераційними методами. Істотним недоліком такого підходу є потреба в кардинальній зміні системи рівнянь при додаванні або вилученні компонента (Хоха, 2014). Другий метод позбавлений такого недоліку, однак він є складнішим у застосуванні, а його вирішення не завжди можна звести до лінійного рівняння (Koukkari, 2014). Внаслідок цього розв'язання за «нестехіометричним» методом потребуватиме складного програмного забезпечення. Для обидвох стратегій умови рівноваги шукають в один спосіб — знаходженням мінімуму енергії Гіббса або Гельмгольца, найчастіше із

використанням методу невизначених множників Лагранжа. За певних умов для «нестехіометричного» методу нелінійні рівняння були успішно лінеаризовані, що зумовило його широке застосування у вирішенні науково-інженерних завдань.

Нами використано обидві моделі, які були задіяні для термодинамічного розрахунку еволюції ОР на прикладі Зовнішньої та Внутрішньої зон Передкарпатського прогину Західного нафтогазоносного регіону України (Атлас..., 1998).

Створення термодинамічної моделі трансформацій, які відбуваються в процесі еволюції ОР природного походження в межах осадової товщі, що характеризується помірними температурою і тиском, є дуже важливим кроком у контексті пояснення механізмів і прогнозування масштабів нафто- та газогенезису.

Міркування емпіричного характеру, які описують погляди на еволюцію ОР у породному масиві із утворенням низькомолекулярних вуглеводнів, підкріплені численними дослідженнями, наприклад (Vandenbroucke, 2007; Tissot, 1984). Суть експериментів полягає у піролізі речовини, модельної або вилученої з молодих осадових порід, в закритій (рідше відкритій) безкисневій системі. Відтворюючи умови осадової товщі в герметично закритому контейнері, крім зростання температури, дослідники створювали надлишковий тиск переважно за качуванням інертного газу аргону. Наприкінці дослідів методами хроматографії, елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлювали зміни, що відбулися з ОР, та склад продуктів (рідких і газоподібних) деструкції.

Не викликає сумнівів твердження, що нерегулярні полімери — основа ОР — перебувають у стані, далекому від термодинамічної рівноваги, інакше з ними не відбувалися б жодні зміни при зануренні в осадову товщу. Якщо на старті термодинамічного розрахунку в систему ввести атомарний відсотковий склад усередненого керогену чи гумінових кислот, температуру і тиск, які відповідають умовам поверхні Землі, то після визначення розподілу атомарних груп ми не побачимо пропорційного відношення структур, характерних для цього класу сполук (Хоха, 2018; Любчак, 2018). Це також є наслідком термодинамічної нерівноважності, характерної для полімерів біологічного походження.

Принциповим недоліком експериментів з піролізу ОР є занадто високі температури та очевидна мала тривалість, порівняно із геологічними проміжками часу. В усіх роботах мінімальна температура піролізу становить 200 °С, що відповідає глибині 7,5 км (взято для теплового потоку 60 мВт/м<sup>2</sup>). Експериментатори вказують, що за менших температур досягнення рівноваги триває занадто довго для лабораторних досліджень. Температурний фактор впливає не лише на швидкість реакції. Шлях еволюції ОР залежить не лише від часу, а й від температури: енергія активації, яка вказує на можливість проходження реакції, безпосередньо залежить від температури. Коли вона зростає, росте ймовірність проходження реакцій, неможливих за її менших значень.

Аналіз даних з експериментів, які продовжувалися максимально до 5000 годин (тобто до близько 7 місяців поспіль), засвідчує, що стану рівноваги, який характеризується незмінністю складу протягом тривалого часу, не досягнуто навіть у системі «газ/тверда речовина». Звісно, що екстраполяція подібних даних є ненадійним інструментом для висновків щодо напрямку еволюції ОР у геодинамічній системі. І навіть за умови сталого складу газової фази такої системи буде помилкою стверджувати, що рівноваги досягнуто, оскільки зміни у рідкій і твердій фазах відбуваються дуже повільно з точки зору кінетики.

Враховуючи наведене, ми вважаємо, що для моделювання процесів деградації ОР в умовах низьких температур осадової товщі слід застосувати комплекс методів, які включають аналіз геодинамічної обстановки, флюїдних режимів та методи термодинаміки.

Розглянемо в цьому контексті Карпатську нафтогазоносну провінцію. Складна історія її геотектонічної еволюції сформувала передумови для утворення сталих нафтогазоносних структур, які ми спостерігаємо сьогодні. Внаслідок зміни напрямку руху палеоконтинентів Євразії та Гондвани на зворотний, процеси розтягу в Панкардії змінилися на стискувальні зусилля, в результаті чого вже з пізньої крейди на території Панкардії загалом і Карпат зокрема океанічні породи не утворювалися. Подальше скорочення геосинклінального простору відбувалося під дією «крокодилової тектоніки», коли механічно нестійка верхня кора ла-

мається і окремими пластинами насувається на сусідні блоки, а нижня за рахунок пластичності фактично підтікає під них (Павлюк, 2014; Крупський, 2001).

Тектонічні події, розпочинаючи з кінця мезозою і до кінця кайнозою, призвели до утворення гірськоскладчастої споруди Карпат з передгірським і тильними моласовими прогинами. В такий спосіб давні океанічні породи опинилися в зоні помірних температур та тисків, де нагромаджена ними ОР зазнала процесів деструкції. З іншого боку, активні тектонічні процеси спричинили появу розривних порушень різного масштабу, які можуть бути флюїдопроводами. Наприклад, за розрізом Руські Комарівці—Стрий налічується п'ять глибинних розломів, а розріз Гринява—Берегомет характеризується чотирма аналогічними масштабними порушеннями. Загалом, завдяки своїй геологічній історії для Карпатської нафтогазоносної провінції притаманні різноманітні флюїдопроводи, характерні для зон субдукції.

Така будова регіону виявилася зручною для пояснення генезису ВВ, що зосереджені в численних покладах, з позицій двох крайніх концептуальних точок зору на даний процес: про біогенне (органічне) чи абіогенне (неорганічне) походження (джерела) нафтових ВВ, або, точніше, про осадове чи глибинне джерело речовини та провідний геологічний процес нафтогазогенезу, який приводить до формування родовищ нафти і газу (Пиковский, 2006). При цьому локалізація скупчень родовищ поблизу численних поперечних та поздовжніх розломів може бути ознакою надходження флюїду з глибинного джерела. Водночас наявність в регіоні потужних формацій з високим вмістом ОР може бути ознакою надходження вуглеводнів у пастки внаслідок деструкції первинної ОР. Якщо при розгляді питання синтезу в умовах земної мантії фактор часу не має суттєвого значення з огляду на високі швидкості реакції в екстремальних умовах астеносфери, то для низькотемпературних ділянок земної кори він є принциповим. Чи було достатньо часу для деструкції ОР у межах регіону, що розглядається?

Більшість родовищ вуглеводнів Більче-Волицького нафтогазоносного району розташовані у Зовнішній зоні Передкарпатського

прогину в товщах верхньоміоценових молас (тортон, сармат) та подекуди в породах крейди, юри та девону. За незначним винятком, це поклади газу та газоконденсату.

Відклади пастки наймолодшого віку у Більче-Волицькому нафтогазоносному районі датуються 7,25 млн років, тоді як відклади найстарішої пастки, що виявлена у породах нижнього та середнього девону (Локацьке газове родовище), мають вік понад 385 млн років. Нафтові родовища зосереджені в межах Бориславо-Покутського нафтогазоносного району, крім Коханівського і Лопушнянського родовищ. Практично всі вони залягають у породах палеогену разом із газоконденсатними, нафтогазовими, газонафтовими та нафтогазоконденсатними родовищами (Крупський, 2001). Такий значний вік продуктивних горизонтів передбачає, загалом, дуже тривалий час перебування вуглеводнів в умовах відносної ізоляції, що може бути підставою для твердження про досягнення стану, близького до термодинамічної рівноваги.

Тепловий потік у межах Західного нафтогазоносного регіону коливається у межах 60—70 мВт/м<sup>2</sup>; поклади газу розташовані на глибинах  $\approx 1000$  м, тоді як газоконденсатні та інші типи родовищ, що містять значну частку важких алканів, виявляються в межах глибин 1000—3000 м, а нафтові — до 4000 м і глибше (Атлас..., 1998). Температури для цих глибин (взято усереднений тепловий потік 65 мВт/м<sup>2</sup>) становлять від 38 до 108 °С. Чим вища температура у закритій системі, тим швидше вона досягає стану термодинамічної рівноваги. Отож, сумарний вплив достатньо високих температур та тривалого часу зсуває геохімічну систему «газ/нафта/кероген» у стан рівноваги, що дає змогу використовувати методи рівноважної термодинаміки для опису її еволюції.

## Методи розрахунків

Особливості «стехіометричної» і «нестехіометричної» моделей розрахунку складу геохімічних систем зумовили напрями їхнього застосування у наших розрахунках. Поставлене завдання — встановити склад системи «продукти деструкції/кероген», принципово не може бути вирішене із застосуванням «стехіометричного», а отже, і детерміністичного підходів. У ви-

хідних даних бракує достатньої кількості інформації для визначення ймовірностей, тобто мольних часток компонентів, з яких складається система. Для вирішення такого завдання слід звернутися до математичного апарату, який дає змогу розрахувати найбільш несуперечливий розподіл ймовірностей. У 1957 р. видатний математик Е.Т. Джейнс дійшов висновку (Jaynes, 1957), що методи статистичної механіки, які лежать в основі термодинаміки, є окремим випадком загальної методики попередження помилок, розробленої К. Шенноном. Загальним є те, що в обчисленнях визначають функцію ймовірності на основі заданих середніх значень, а виведена методологія одержала назву «формалізм Джейнса», який дає змогу виконати розрахунки для початкової речовини з невизначеним складом. Загальновизнано, що кероген не є індивідуальною сполукою із сталим (в певних межах) набором атомарних груп. Радше, ми маємо справу із сумішшю нерегулярних полімерів, утворених представниками кількох груп органічних речовин — насамперед гідрооксикарбонними ароматичними кислотами, ароматичними поліконденсованими ядрами, які включають гетероцикли, що містять сірку, азот та кисень і полісахариди, сполучені  $\beta$ -етерним зв'язком.

Із застосуванням положень формалізму Джейнса до хімічної структури керогену, яка представлена адитивною моделлю, встановлюється найбільш ймовірний розподіл атомарних груп у стані термодинамічної рівноваги для обраних термобаричних умов. Розрахунок зводиться до визначення методом Монте-Карло розподілу елементів, з яких складається ОР, серед адитивних складових, що описують будову ОР. Вихідні дані для розрахунку — елементний склад ОР, передбачувані компоненти системи (з введенням їхніх енергій Гіббса), температура та тиск. Жодних додаткових припущень в обчислення не вноситься.

Результатом є несуперечливий розподіл елементів між атомарними групами та індивідуальними компонентами системи, за якого структура має максимальну ентропію та мінімальну енергію Гіббса, а отже, є рівноважною. Детальний опис та алгоритм застосування положень формалізму Джейнса для розрахунку геохімічних систем наведено у (Хоха, 2019; Любчак, 2013).

## Результати та їх обговорення

У виконанні нами розрахунки введено дані про кероген II типу (як приклад ОР), позаяк саме він трапляється в осадових породах, які вважаються джерелом нафти (нафтоматеринськими породами), зокрема в Західному нафтогазоносному регіоні. Кероген II типу характеризується відносно високими значеннями відношення Н/С та порівняно невеликими — О/С. Його утворення пов'язують із морськими осадами, які містять залишки мікроорганізмів, фітопланктону та зоопланктону, що деградує у відновному середовищі.

У розрахунках усіма методами враховувалися відомості про хімічний склад родовищ газу, газоконденсату, нафти, а також нафтогазових, газонафтових та нафтогазоконденсатних родовищ Західного нафтогазоносного регіону (Атлас..., 1998), зокрема тих, для яких є дані про вміст ізомерних форм бутану у газовій фазі. Загалом, такі дані виявлено для 61 родовища, з яких два було виключено з огляду на екстремально малі значення коефіцієнта  $i-C_4/n-C_4$ , для яких неможливо знайти відповідності за термодинамічним моделюванням. Отже, у підсумку до розрахунку включено 59 родовищ. За одержаними результатами нами визначені рівноважні температури утворення газів вуглеводневих родовищ регіону.

Як зазначено вище, для визначення складу рівноважної системи «кероген II типу/вуглеводневі гази» для осадової товщі нами застосовано модель формалізму Джейнса. У таблиці наведено приклад частини результатів

розрахунку для одного з теплових потоків —  $40 \text{ мВт/м}^2$ , а саме мольних часток неорганічних газів та перших чотирьох алканів у рівновазі з керогеном. Через громіздкість даних результати для керогену, що містять відомості про 44 адитивні складові, нами не наводяться. Приклад такого розрахунку подано в роботі (Любчак, 2018).

Визначення режимів утворення вуглеводнів за глибинною моделлю проведено за «стехіометричною» моделлю. Для розрахунків використовували метод констант рівноваги незалежних реакцій з огляду на простоту системи, яка складається з надлишку вуглецю, містить гомологи метану (до пентану включно), а також азот, діоксид вуглецю, в менших кількостях сірководень і гелій. Активність визначали за напівемпіричним рівнянням стану, що докладно описано в (Хоха, 2014). Ще одне припущення, яке потрібно зробити для подальших розрахунків, — це утворення речовинами системи ідеального розчину. Таким чином, розрахунок термобаричних умов утворення природних газів в умовах верхньої мантії Землі зводиться до розв'язання алгебраїчного рівняння п'ятої ступені відносно мольної частки водню.

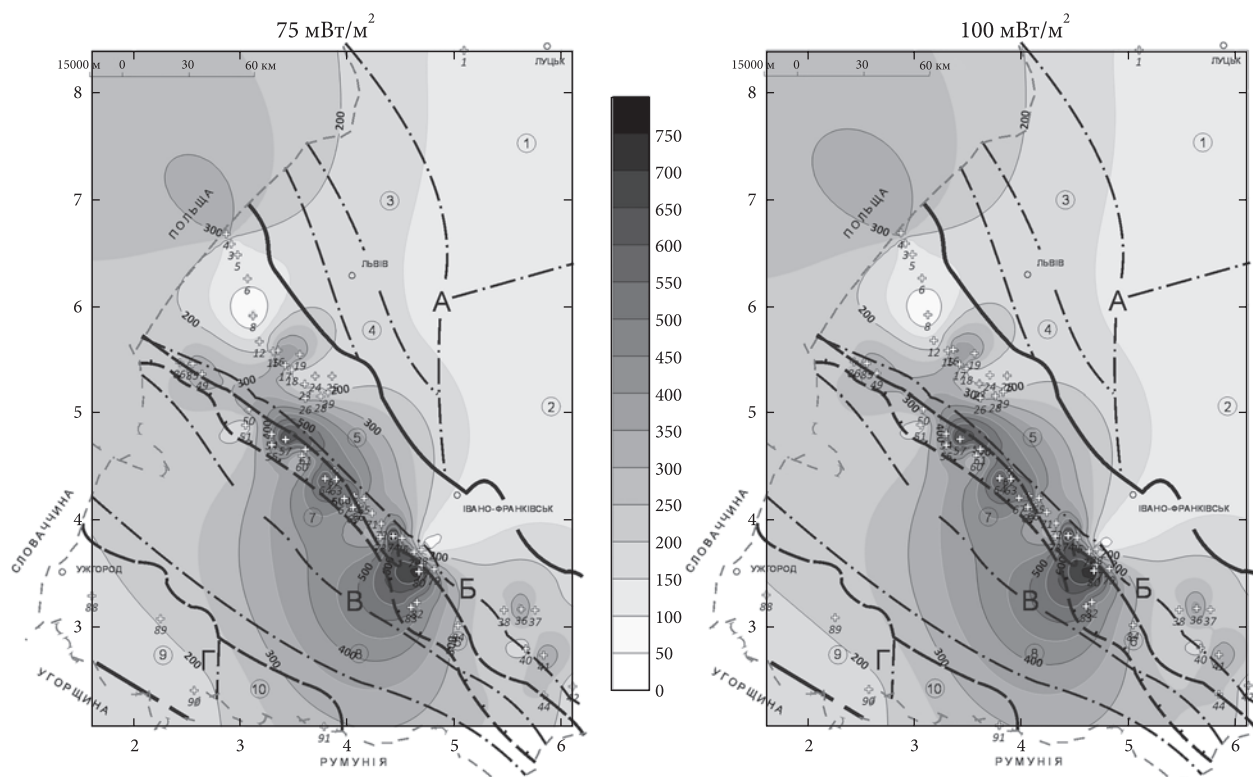
Результатом розрахунків є глибини утворення суміші газів, що відповідають за складом знайденим у сучасних покладах. Поля рівноважних глибин виявилися проекцією глибин утворення рівноважних сумішей заданого складу на земну поверхню та характеризують зону рівноваги.

Поля глибин віддзеркалюють дві властивості флюїду: швидкість його міграції від осередку

**Мольні частки газів у рівновазі з керогеном II типу**  
**Mole fraction of gases in equilibrium with type II kerogen**

Глибина, км	Газова фаза рівноважної системи (у %)							
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
1	2,63	0,007	0,000	22,02	0,006	$6,04 \times 10^{-05}$	$3,64 \times 10^{-06}$	$1,16 \times 10^{-05}$
2	2,61	0,049	0,003	21,94	0,042	$1,70 \times 10^{-03}$	$2,24 \times 10^{-04}$	$6,06 \times 10^{-04}$
3	2,59	0,084	0,006	21,88	0,072	$3,82 \times 10^{-03}$	$6,35 \times 10^{-04}$	$1,55 \times 10^{-03}$
4	2,55	0,161	0,010	21,80	0,085	$4,61 \times 10^{-03}$	$7,52 \times 10^{-04}$	$1,66 \times 10^{-03}$
5	2,43	0,386	0,015	21,67	0,071	$2,92 \times 10^{-03}$	$3,49 \times 10^{-04}$	$7,05 \times 10^{-04}$
6	2,21	0,810	0,021	21,38	0,060	$1,99 \times 10^{-03}$	$1,84 \times 10^{-04}$	$3,39 \times 10^{-04}$
7	1,83	1,522	0,026	20,88	0,051	$1,36 \times 10^{-03}$	$9,94 \times 10^{-05}$	$1,69 \times 10^{-04}$
8	1,58	2,004	0,033	20,54	0,047	$1,09 \times 10^{-03}$	$6,80 \times 10^{-05}$	$1,07 \times 10^{-04}$
9	1,25	2,635	0,039	20,10	0,035	$6,12 \times 10^{-04}$	$2,74 \times 10^{-05}$	$4,01 \times 10^{-05}$
10	0,98	3,136	0,046	19,74	0,030	$4,16 \times 10^{-04}$	$1,48 \times 10^{-05}$	$2,03 \times 10^{-05}$





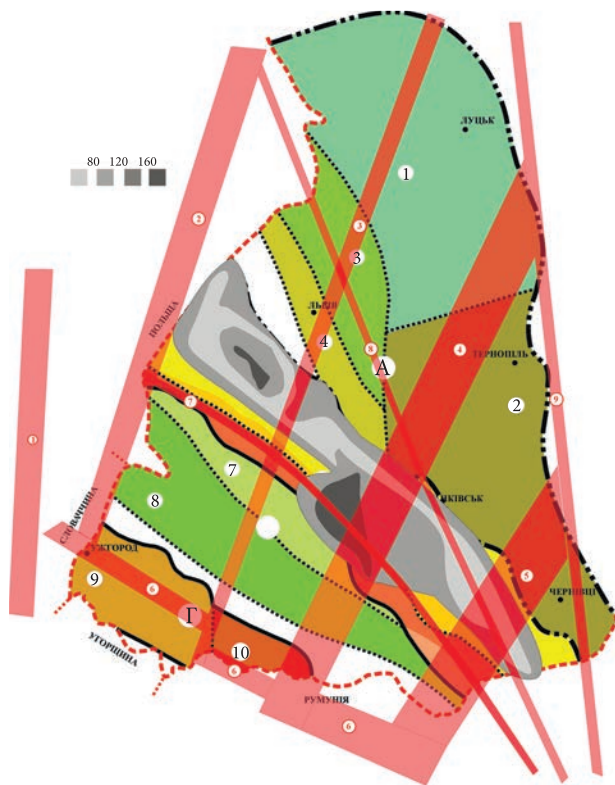
**Рис. 1.** Розподіл рівноважних температур утворення газів вуглеводневих родовищ Західного нафтогазоносного регіону: А — Волино-Подільська нафтогазоносна область, Б — Передкарпатська нафтогазоносна область, В — Карпатська нафтогазоносна область, Г — Закарпатська газоносна область; 1 — Волинський нафтогазоносний район, 2 — Подільський перспективний район, 3 — Бузький газоносний район, 4 — Нестеровський перспективний район, 5 — Більче-Волицький нафтогазоносний район, 6 — Бориславо-Покутський нафтогазоносний район, 7 — Скибовий нафтогазоносний район, 8 — Кросненський перспективний район, 9 — Мукачівський газоносний район, 10 — Солотвинський газоносний район

**Fig. 1.** Distribution of equilibrium formation temperatures of gases for hydrocarbon deposits of the Western oil and gas region: А — Volyn-Podillyay oil and gas region, Б — Precarpathian oil and gas region, В — Carpathian oil and gas region, Г — Transcarpathian gas region; 1 — Volyn oil and gas district, 2 — Podillya promising district, 3 — Buzkyi gas-bearing district, 4 — Nesterovskyi promising district, 5 — Bilche-Volytskyi oil and gas district, 6 — Boryslav-Pokutskyi oil and gas district, 7 — Skybovyi promising oil and gas district, 8 — Krosnenskyi district, 9 — Mukachevo gas-bearing district, 10 — Solotvyn gas-bearing district

синтезу до пастки в осадовій товщі та термобаричні умови його утворення. Від швидкості міграції залежить, скільки важких гомологів різних вуглеводневих рядів досягнуть пастки, де вони «законсервуються», враховуючи незначні температури в умовах залягання промислових родовищ. Чим менша швидкість міграції, тим довше флюїд перебуває в проміжних зонах, які характеризуються меншим консолідуючим впливом тиску, що, очевидно, спричинить метанізацію газової складової. Зі зменшенням глибини, незалежно від початкового складу, відсотковий вміст метану у системі «ОР-газ» збільшується. Відповідно, на схемах полів глибин ми отримуємо ділянки менших значень. Якщо не враховувати швидкості мі-

грації та вважати їх рівними між собою для різних родовищ і горизонтів, то поля глибин будуть відображати термобаричні умови синтезу вуглеводнів у земній корі та верхній мантії.

Розподіл рівноважних температур утворення газів вуглеводневих родовищ Західного нафтогазоносного регіону, розрахований за «стехіометричною» моделлю, характеризується певними закономірностями. Насамперед чітко виокремлюються ділянки з високими значеннями рівноважних температур (400–600 °С), які зосереджені у Бориславо-Покутському нафтогазоносному районі, тоді як газові родовища Більче-Волицького нафтогазоносного району характеризуються меншими показниками, які практично не перевищують 400 °С. Така



**Рис. 2.** Картохсхема полів рівноваги Західного нафтогазоносного регіону України. Умовні позначення див. на рис. 1

**Fig. 2.** Map of equilibrium fields of the Western oil and gas-bearing region of Ukraine. Legend — see Fig. 1

закономірність спостерігається для всіх теплових потоків (рис. 1). Номери родовищ на рис. 1 відповідають нумерації за (Атлас..., 1998).

Максимуми рівноважної температури (див. рис. 1) з достатньою точністю репрезентують перетини регіональних розломів — Самбірсько-Надвірнянського з Тячівсько-Надвірнянським у районі м. Надвірна і Судово-Вишнянського з Самбірсько-Надвірнянським (Крупський, 2001). Можна припустити, що ці потужні флюїдопроводи спрямували за градієнтом тиску розсіану в давніх океанічних породах ОР у пастки. Водночас картохсхеми полів рівноваги (Хоха, 2014) для цього регіону, обчислені за припущеннями про синтез вуглеводнів в умовах астеносфери Землі за «стехіометричною» моделлю, демонструють аналогічну закономірність зі зміщенням центрів температурних максимумів у північно-західному напрямку (рис. 2).

Важливою відмінністю розрахунку за обома моделями є абсолютні значення температур,

які у моделі глибинного походження перебувають в діапазоні 1100—1800 °С. Передбачається, що консолідуючий вплив тиску навіть за таких високих температур сприяє синтезові на противагу деструкції. Ми припускаємо, що для моделі формалізму Джейнса, яка використовується для побудови рівноважних температур, діють аналогічні рушійні сили. За прийнятою теорією, із зануренням та одночасним зростанням температури кероген у послідовності змін спочатку утворює нафту, потім жирні гази та, наприкінці, сухі гази із максимальним вмістом метану (Тиссо, 1981). Однак це припущення не враховує впливу тиску на геохімічну систему. З термодинамічних розрахунків випливає, що системи у рівновазі з керогеном збільшують вміст важких органічних складових із зануренням до певної межі.

Попередні роботи (Хоха, 2019) засвідчили, що оптимальні режими для консервації систем із вмістом важких вуглеводнів спостерігаються на глибинах 2—5 км, тобто на рівнях «нафтового вікна»; причому найкращі умови відповідають найменшим значенням теплового потоку, що цілком передбачувано з огляду на деструктивний вплив температури при помірних тисках. Розрахунок показав, що за своїм складом гази нафтових родовищ утворюються на більших глибинах, ніж такі газових і газоконденсатних, а останні займають проміжне положення. При цьому підвищення температури є фактором, який сприяє утворенню важких вуглеводнів в умовах зростання тиску. Якщо оцінювати глибини утворення сумішей вуглеводнів рівновазі з керогеном, то нафта синтезована на глибинах 12—17 км, газоконденсат — 10—12 км, газ — 6—8 км. Зазначимо, що, згідно з аналізом експериментальних даних з вивчення механізмів утворення і форм захоплення водно-вуглеводневих включень в процесі росту кристалів синтетичних мінералів у гідротермальних нафтовмісних розчинах (Пентелей, 2011), сприятливі умови для вуглеводнегенезу у земних надрах досягаються: а) для виникнення істотно вуглеводневих гомогенних флюїдів при взаємодії гідротермальних розчинів з каустогенними породами — на глибинах не менше 10—12 км; б) для існування двофазових рідких водно-нафтових флюїдів без вільного газу, утворених при взаємодії гідротермальних розчинів з нафтою, — на глиби-

нах близько 3,5—4,5 км; для існування і перенесення рідких вуглеводнів, збагачених легкими і середніми нафтовими фракціями, у вигляді надкритичного флюїду — на глибинах понад 12—15 км.

## Висновки

1. Сумарний компонентний склад газів нафтогазових родовищ Західного нафтогазоносного регіону України при термодинамічному аналізі вказує як на можливість біогенного, так і на ймовірність абіогенного походження, тобто на «полігенез нафти». Обмеженням цих міркувань є сама модель, яка передбачає перебування у рівновазі системи, що складається водночас з керогену та вуглеводневих газів. Якщо гази мігрують, а кероген залишається у зоні синтезу, то система починає прямувати до нової рівноваги, яка характеризуватиметься іншим розподілом елементів між складовими системи. З природних систем ця модель найкраще відповідатиме системам, де рівновага, як приклад, реалізується в елементах закритої пористості: флюїдних включеннях у мінералах і закритих порах порід (Naumko et al., 2017).

2. Серед термодинамічних моделей для розрахунку складу геохімічних систем «кероген/газ» найбільш придатною є максимізація ентропії за формалізмом Джейнса, а для визначення складу за абіогенною моделлю глибинного генезису — метод констант незалежних хімічних реакцій з використанням відповідного рівняння стану.

3. Концепція полігенезу нафти і газу не може примирювати панівні нині органічну і неорганічну гіпотези-теорії, адже підходи до їхнього обґрунтування ґрунтуються на принципово відмінних концептуальних засадах. Полігенез нафти і газу — це не зближення або об'єднання органічної і неорганічної теорій їхнього походження, це лише фіксація палеотермобаричних умов флюїдного середовища

нафтидогенезу, в яких можливе утворення природних вуглеводнів. Цей принципово інший підхід розглядає можливості синтезу природних вуглеводнів у різних геофлюїдодинамічних ситуаціях, а отже, значно розширює потенційні можливості оцінки нафтогазореурсності перспективних регіонів, зокрема й надр України.

4. Концепція полігенезу нафти і газу фактично урівнює альтернативні точки зору на синтез і генезис природних вуглеводнів у надрах Землі: абіогенну, абіогенно-біогенну та біогенну. За такого підходу у нову фундаментальну парадигму нафтогазової геології і геохімії — полігенез природних вуглеводнів у надрах Землі — органічно вписуються розроблені в Інституті геології і геохімії горючих копалин НАН України «нова теорія мінерального синтезу нафти і газу в умовах астеносфери мантії Землі» (Доленко и др., 1981; Доленко, 1986), «змішаного органічно-мінерального синтезу» («подвійний генезис») (Павлюк и др., 2003; Павлюк, 2017), «нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм» (Наумко, 2003, 2006).

5. За таких передумов виникає припущення, що універсальна гіпотеза-теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів у літосфері Землі не може бути створена. Позитиви кожної окремої з численних різнопланових гіпотез-теорій, як і їхні недоліки, неможливо поширити на інші, оскільки те, що в одних *PT*-умовах є чинником утворення, в інших — стає деструктивним фактором і не може слугувати поєднувальним чинником. Генераційно-міграційне захоплення вуглеводнів включає багато варіантів еволюції ОР у породних комплексах. У різних геофлюїдодинамічних ситуаціях процеси нафтидогенезу матимуть свої відмінності; вони будуть реалізовуватися за різноманітних термодинамічних параметрів (*T*, *P*) і складу нафтидоутворювальних систем, однак у підсумку формуватиметься весь спектр природних вуглеводнів — складових нафти і газу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Атлас родовищ нафти і газу України. В 6 т.: Іванюта М.М. (ред.). Львів: Центр Європи, 1998. 2354 с.  
 Доленко Г.Н. Происхождение нефти и газа и нефтегазонакопление в земной коре. Киев: Наук. думка, 1986. 136 с.  
 Доленко Г.Н., Чекалюк Э.Б., Гринберг И.В., Колодий В.В., Бойко Г.Ю., Стефанюк Ю.В. Теория минерального происхождения нефти. Происхождение нефти и газа, их миграция и закономерности образования и размещения нефтяных и газовых месторождений: Тез. докл. Респ. совещ. (Львов, апр. 1981). Львов, 1981. Ч. 1. С. 4—7.

- Крупський Ю.З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України. Київ: УкрДГРІ, 2001. 144 с.
- Лазарук Я.Г. Роль геодинаміки у просторовому розподілі традиційних та нетрадиційних покладів вуглеводневої сировини Дніпровсько-Донецької западини. *Геодинаміка*. 2014. № 2 (17). С. 39—52.
- Лукин А.Е. Углеводородный потенциал больших глубин и перспективы его освоения в Украине. *Вісн. НАН України*. 2014. № 5. С. 31—36.
- Лукин А.Е., Пиковский Ю.И. О роли глубинных и сверхглубинных флюидов в нефтеобразовании. *Геол. журн.* 2004. № 2 (308). С. 21—33.
- Любчак О.В., Хоха Ю.В., Яковенко М.Б. Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів Східних Карпат за формалізмом Джейнса. *Вісн. Харків. нац. ун-ту імені В.Н. Каразіна. Сер. Геологія. Географія. Екологія*. 2018. № 49. С. 83—94. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-49-07>.
- Любчак О., Хоха Ю., Храмов В. Термодинамічна модель будови органічної речовини вугілля за його елементним складом. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2013. № 1—2 (162—163). С. 71—78.
- Наулко І. Про літофлюїдотермодинамічну систему в геології і геохімії. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 2 (179). С. 28—36.
- Наулко І.М., Сворень І.М. О важности глубинного высокотемпературного флюида в создании условий для формирования месторождений природных углеводородов в земной коре. *Новые идеи в науках о Земле: Материалы VI Междунар. конф. (Москва, 8–12 апр. 2003)*. Москва, 2003. Т. 1. С. 249.
- Наулко І.М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінерала типових парагенезисів): автореф. дис. ... д-ра геол. наук / ІГГК НАН України. Львів, 2006. 52 с.
- Павлюк М.І., Варичев С.А., Ризун Б.П. Новые представления о генезисе нефти и газа и формировании нефтегазоносных провинций. *Генезис нефти и газа*. Москва: ГЕОС, 2003. С. 441—442.
- Павлюк М.І. Геодинамічна еволюція та нафтогазоносність Азово-Чорноморського і Баренцевоморського периконтинентальних шельфів. Львів: ТЗОВ «ПРОМАН», 2014. 365 с.
- Павлюк М.І. Геотектонічна еволюція і нафтогазоносний потенціал України (стенограма наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 5 липня 2017 р.). *Вісн. НАН України*. 2017. № 9. С. 11—21.
- Пентелей С.В. Визуализация in situ поведения и фазовых состояний водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Москва, 2011. 26 с.
- Пиковский Ю.И. Проблема нефтегазообразования: выход из тупика? (к дискуссии о происхождении нефти и природного газа). *Генезис углеводородных флюидов и месторождений*. Москва: ГЕОС, 2006. С. 38—46.
- Сворень І.М., Наулко І.М. Основания к разработке новой теории синтеза и генезиса углеводородов в литосфере Земли. *Генезис нефти и газа*. Москва: ГЕОС, 2003. С. 293—294.
- Сворень І.М. Явище утворення природних вуглеметанів під дією абіогенного високотермобарного глибинного флюїду. *Геологія горючих копалин: досягнення та перспективи: Матеріали II Міжнар. наук. конф. (Київ, 6–8 верес. 2017)*. Київ, 2017. С. 225—229.
- Сворень І.М., Наулко І.М. Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм. *Доп. НАН України*. 2006. № 2. С. 111—116.
- Соколов Б.А. К созданию общей теории нефтегазоносности недр. *Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа: Материалы VI Междунар. конф. (Москва, 28–31 мая 2002)*. Москва, 2002. Кн. 1. С. 6—8.
- Хоха Ю.В., Любчак О.В., Яковенко М.Б. Вплив температурного режиму на газогенераційний потенціал гумінових кислот органічної речовини. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2018. № 3—4 (176—177). С. 49—63.
- Хоха Ю.В. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності. Київ: Наук. думка, 2014. 57 с.
- Blečić J., Harrington J., Bowman M.O. TEA: A code for calculating thermochemical equilibrium abundances. *The Astrophysical Journal Supplement Series*. 2016. No. 225 (1). web. <https://doi.org/10.3847/0067-0049/225/1/4>.
- Koukkari P. Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research. VTT Technical Research Centre of Finland, 2014. 196 p.
- Jaynes E.T. Information theory and statistical mechanics. *Physical Review*. 1957. № 106 (4). P. 620—630. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.620>.
- Наулко І.М., Куровets' І.М., Зубук М.І., Батсевич Н.В., Сакно В.Е., Чепусенко П.С. Hydrocarbon compounds and plausible mechanism of gas generation in "shale" gas prospective Silurian deposits of Lviv Paleozoic depression. *Geodynamics*. 2017. No. 1 (22). P. 26—41. <https://doi.org/10.23939/jgd2017.01.036>.
- Sanford, G., & McBride, B.J. Computer program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Application. NASA Reference Publication 1311, 1994. 216 p.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 501 p.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 2007. № 38 (5). P. 719—833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>.

Надійшла до редакції 20.10.20  
Надійшла у ревізованій формі 03.12.20  
Прийнята 09.12.20

## REFERENCES

- Ivanjuta M.M. (Ed.), 1998. Atlas of Ukraine oil and gas fields. In 6 vol. Lviv: Tsentr Yevropy (in Ukrainian).
- Dolenko G.N., 1986. The origin of oil and gas and oil and gas accumulation in the earth's crust. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
- Dolenko H.N., Chekaliuk E.B., Hrynberh Y.V., Kolodyi V.V., Boiko H.Yu., Stefanyk Yu.V. (1981, April). The theory of oil mineral origin. *The origin of oil and gas, their migration and patterns of formation and distribution of oil and gas fields*. Thesis of Rep. meeting report, (pp. 4—7), Lvov (in Russian).
- Krupskiy Yu.Z., 2001. Geodynamic conditions of formation and oil and gas potential of Carpathian and Volyn-Podilsky regions of Ukraine. Kyiv: UkrDHRI (in Ukrainian).
- Lazaruk Ya.G., 2014. The role of geodynamics in the spatial distribution of traditional and non-traditional hydrocarbon deposits of the Dnieper-Donetsk basin. *Geodynamika*, No. 2 (17), pp. 39—52 (in Ukrainian).
- Lukyn A.E., 2014. Hydrocarbon potential of great depths and prospects for its development in Ukraine. *Visnyk NAN Ukrainy*, No. 5, pp. 31—36 (in Russian).
- Lukyn A.E., Pykovskiy Yu.Y., 2004. On the role of deep and superdeep fluids in oil formation. *Geologichnyy Zhurnal*, No. 2 (308), pp. 21—33 (in Russian).
- Lyubchak O., Khokha Yu., Yakovenko M.B., 2018. Correlation of the hydrocarbon components structural elements of the eastern Carpathians argillites by the Jaynes' formalism. *Visnyk Kharkivskoho Universitetu. Series Geology. Geography. Ecology*, No. 49, pp. 83—94. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-49-07> (in Ukrainian).
- Lyubchak O., Khokha Yu., Khramov V., 2013. Thermodynamic model of the structure of coal organic matter by its elemental composition. *Geolohiia i geokhimiia horiuchyrh kopalyn*, No. 1—2 (162—163), pp. 71—78 (in Ukrainian).
- Naumko I., 2019. The lithofluidothermodynamic system in geology and geochemistry. *Geolohiia i geokhimiia horiuchyrh kopalyn*, No. 2 (179), pp. 28—36 (in Ukrainian).
- Naumko I.M., Svoren Y.M. (2003, April). On the importance of deep high-temperature fluid in creating conditions for the formation of natural hydrocarbon deposits in the earth's crust. *New Ideas in Earth Sciences. Materials of the VI International Conference*, vol. 1, (pp. 249), Moscow (in Russian).
- Naumko I. (2006). Fluid regime of mineralogenesis of rock-ore complexes of Ukraine (according to inclusions in minerals of typical paragenesis). (Extended abstract of Doctor thesis). Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, Lviv, Ukraine (in Ukrainian).
- Pavliuk M.Y., Varychev S.A., Ryzun B.P., 2003. New ideas about the genesis of oil and gas and the formation of oil and gas provinces. In: *Genesis of oil and gas*. Moscow: GEOS (in Russian).
- Pavliuk M.Y., 2014. Geodynamic evolution and oil and gas of the Azov-Black Sea and Barents Sea pericontinental shelves. Lviv: PROMAN LTD (in Ukrainian).
- Pavliuk M.Y., 2017. Geotectonic evolution and oil and gas potential of Ukraine (transcript of a scientific report at a meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine). *Visnyk NAN Ukrainy*, No. 9, pp. 11—21 (in Ukrainian).
- Pentelei S.V. (2011). In situ visualization of behavior and phase states of water-hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures and pressures. (Unpublished candidate thesis), Moscow (in Russian).
- Pykovskiy Yu.Y., 2006. The problem of oil and gas formation: a way out of the impasse? (to a discussion about the origin of oil and natural gas). In: *Genesis of hydrocarbon fluids and deposits*. Moscow: GEOS, pp. 38—46 (in Russian).
- Svoren Y.M., Naumko I.M., 2003. Grounds for the development of a new theory of synthesis and genesis of hydrocarbons in the Earth's lithosphere. In: *Genesis of oil and gas*. Moscow: GEOS, pp. 293—294 (in Russian).
- Svoren Y.M. (2017, September). The phenomenon of formation of natural carbon methanes under the action of abiogenic high-thermobaric deep fluid. *Geology of combustible minerals: achievements and prospects. Materials of the II International Conference*, (pp. 225—229), Kyiv (in Ukrainian).
- Svoren Y.M., Naumko I.M., 2006. A new theory of synthesis and genesis of natural hydrocarbons: abiogenic-biogenic dualism. *Visnyk NAN Ukrainy*, № 2, pp. 111—116 (in Ukrainian).
- Sokolov B.A. (2002, May). Towards the creation of a general theory of oil and gas content of the subsoil. *New ideas in the geology and geochemistry of oil and gas. Materials of the VI International Conference*, vol. 1, (pp. 6—8), Moscow (in Russian).
- Khokha Yu., Lyubchak O., Yakovenko M.B., 2018. Influence of temperature regime on gas-generating potential of humic acids of organic matter. *Geolohiia i geokhimiia horiuchyrh kopalyn*, No. 176—177, pp. 49—63 (in Ukrainian).
- Khokha Yu.V., 2014. Thermodynamics of deep hydrocarbons in forecasting regional oil and gas potential. Kyiv: Naukova Dumka (in Ukrainian).
- Blecic, J., Harrington, J., & Bowman, M.O., 2016. TEA: A code for calculating thermochemical equilibrium abundances. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, No. 225 (1), web. <https://doi.org/10.3847/0067-0049/225/1/4>.
- Koukkari, P., 2014. Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research. VTT Technical Research Centre of Finland.
- Jaynes, E.T., 1957. Information theory and statistical mechanics. *Physical Review*, No. 106 (4), pp. 620—630, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.620>.

- Naumko I.M., Kurovets' I.M., Zubyk M.I., Batsevych N.V., Sakhno B.E., Chepusenko P.S., 2017. Hydrocarbon compounds and plausible mechanism of gas generation in "shale" gas prospective Silurian deposits of Lviv Paleozoic depression. *Geodynamics*, No. 1 (22), pp. 26–41, <https://doi.org/10.23939/jgd2017.01.036>.
- Sanford, G., McBride, B.J., 1994. Computer program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Application. NASA Reference Publication 1311.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, No. 38 (5), pp. 719–833, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>.

Received 20.10.20

Received in revised form 03.12.20

Accepted 09.12.20

Yu. V. Khokha, M. I. Pavlyuk, I. M. Naumko

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

E-mail: khoha\_yury@ukr.net; igggk@mail.lviv.ua; naumko@ukr.net

#### THERMODYNAMICS OF THE EVOLUTION OF ORGANIC MATTER IN THE CONTEXT OF POLYGENESIS OF FOSSIL HYDROCARBONS

The dominant concepts of organic matter evolution, which are based on various theories – the synthesis of inorganic compounds in the Earth's asthenosphere, the destruction of organic compounds in the sedimentary layer, and other hybrid and alternative models, are comprehensively considered. A possibility is accessed of using the equilibrium thermodynamics methodology to calculate the change in the composition of the geochemical system under changing geodynamic regimes in a wide range of lithosphere conditions. The main factors that control the kerogen/gas system composition are temperature, pressure, and the initial composition expressed in molar fractions of elements.

Some ways to calculate by thermodynamic methods the composition of geochemical systems consisting of organic and inorganic compounds are shown. All methods were divided into two main groups: "stoichiometric", based on independent chemical reactions in equilibrium, and "non-stoichiometric", when the calculation is based on the chemical potentials of the components. It is shown that the entropy maximization method is most suitable for estimating the evolution of organic matter in sedimentary rock strata, and the method of independent chemical reaction constants – for calculation within the Earth's asthenosphere.

Both methods are applied to hydrocarbon deposits in the Carpathian oil and gas province. The temperatures and depths of the formation of gases mixture identical in composition to those found in modern deposits are determined. Schematic maps of formation depths on both models are composed and regularities of spatial distribution of depths and temperatures of the formation of deposits in region are established.

According to the thermodynamic analysis, the gases component composition of oil and gas fields of the Western oil and gas region of Ukraine indicates both the possibility of biogenic and the probability of abiogenic origin, i.e. the "oil polygenesis". The consistency of the "oil window" concept with thermodynamic calculations by the method of entropy maximization according to Jaynes' formalism is shown. It was found that among thermodynamic models for calculating the kerogen/gas geochemical systems composition, the most suitable method is entropy maximization by Jaynes' formalism, and for determining the composition by abiogenic model of deep genesis – the method of independent chemical reactions constants. It is assumed that the concept of polygenesis of oil and gas equates the views on the genesis of natural hydrocarbons in the bowels of the Earth: abiogenic, abiogenic-biogenic, and biogenic.

**Keywords:** organic matter; polygenesis of oil and gas; evolution; Carpathian oil and gas province; equilibrium thermodynamics.