

Юрій ХОХА, Олександр ЛЮБЧАК, Мирослава ЯКОВЕНКО

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

ТЕРМОДИНАМІКА ТРАНСФОРМАЦІЇ КЕРОГЕНУ II ТИПУ

Розглянуто погляди на хімічну будову керогену II типу та проведено оцінку змін його структури при проходженні через стадії катагенезу від незрілого до пост-зрілого. Наведено структурні моделі керогену II типу на різних стадіях катагенезу: як одержані емпіричним шляхом після вивчення структури фізико-хімічними методами, так і за результатами моделювання методами молекулярної динаміки. Методами рівноважної термодинаміки розрахований склад системи кероген–гази для ділянок земної кори в діапазоні 1–20 км із тепловим потоком від 40 до 100 мВт/м². Показано, що концепція «метаново-графітної смерті», яка має місце в стані термодинамічної рівноваги при перетворенні органічної речовини, є помилковою. Встановлено характер змін концентрацій вуглеводневих газів у рівновазі з керогеном II типу, що свідчить про наявність «нафтового вікна» у слабкопрогрітих зонах у межах глибин 2–4 км.

Ключові слова: кероген II типу, катагенез, «нафтове вікно», рівноважна термодинаміка, формалізм Джейнса.

Актуальність. Кероген – асоціація органічних нерегулярних полімерів, яка нагромаджується в давніх осадових породах. За певних умов він здатний продукувати рідкі та газоподібні низькомолекулярні вуглеводні – складники нафти, газоконденсату та природного газу. Виходячи з припущення про принципову роль керогену в процесі утворення та накопичення нафти і газу, важливими є різнобічні дослідження процесів його деградаційних змін, які відбуваються в умовах осадової товщі в різних ділянках Землі, що характеризуються відмінними умовами.

Джерелом керогену є органічний матеріал рослинного походження, який не потрапив у харчовий цикл макро- та мікроорганізмів. Вважають, що попередниками керогену є гуміни (Тіссо, Вельге, 1981), які, у свою чергу, беруть початок від гумінових кислот, що активно накопичуються в ґрунтах. За даними (Dugand, 1980), кероген зосереджує в собі основну масу органічного Карбону в масштабі Землі – 10¹⁶ тонн, порівняно із приблизно 10¹² тонн у живій біомасі, тобто в десять тисяч разів більше. Тіссо вказує на меншу різницю між Карбоном біомаси та керогену – у тисячу разів.

Відмінність керогену від інших форм викопної органічної речовини (далі – ОР) полягає в його нерозчинності у звичайних органічних розчинниках. Натомість розчинну частину ОР називають бітумоїдами, яка порівняно із керогеном складає незначну частку розсіяної органічної речовини –

приблизно в 50 разів меншу. Встановлено, що в давніх породах, які не є колекторами, 80–99 % усієї органічної речовини складається з керогену, решта маси припадає на бітумоїди (Тиссо, Вельте, 1981). Таким чином, більшість дослідників сходяться на значущості керогену в планетарному циклі Карбону.

Деякі автори вважають, що кероген складається лише з розсіяної органічної речовини давніх осадових порід (Forsman, Hunt, 1958), інші включають до керогену органічний матеріал покладів вугілля (Durand, 1980). Нерозчинна ОР, ізольована з «молодих» осадових порід, називається «протокерогеном». Протокероген слід розглядати як окрему стадію перетворення первинного органічного матеріалу зі значним вмістом Оксигену та значеннями атомарного відношення О/С, суттєво відмінними від керогену давніх осадових порід (Stuermer et al., 1978). Загалом, за співвідношенням аналітико-функціональних груп та атомарними співвідношеннями, протокероген наближується до гумінів, тому в цій роботі він не розглядатиметься.

Кероген, як і інші органічні сполуки, складений з Карбону та Гідрогену, також вагомою частиною його структури є атомарні групи, які утворює Оксиген. Співвідношення Гідрогену та Оксигену до Карбону визначають типи керогену за загально визнаною класифікацією. Графічно уявлення про типи керогену можна скласти з діаграми ван Кревелена (рис. 1). Окремо на рис. 1 показаний шлях трансформацій, відображений в атомарних співвідношеннях, який проходить кероген II типу від незрілого (II-A) через початок «нафтового вікна» (II-B) та його закінчення (II-В) до надзрілого (overmature) II-Г.

Виявлено, що кероген II типу найчастіше є в осадових породах, які вважають джерелом нафти (нафтоматеринськими породами), та в горючих

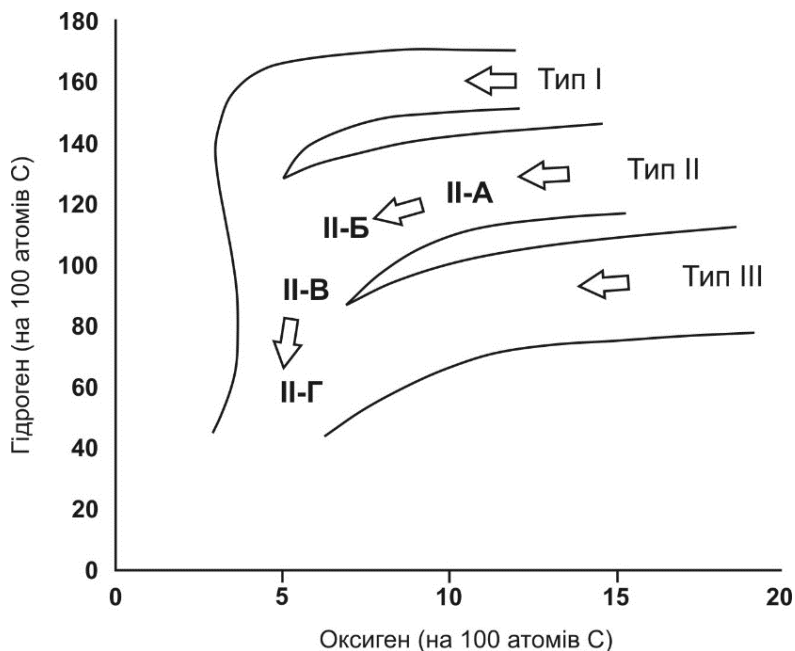


Рис. 1. Діаграма ван Кревелена та перехідні стадії зрілості керогену II типу (Ungerer et al., 2015)

сланцях (Тиссо, Вельге, 1981). Тому він обраний для подальшого дослідження методами рівноважної термодинаміки. 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, фіто- та зоопланктону, що деградують у відновному середовищі.

Численні дослідження керогену II типу хімічними та фізико-хімічними методами, такими як ^{13}C ЯМР, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, інфрачервона спектроскопія та ін., засвідчили, що в його структурі важливе значення відіграють поліароматичні ядра, поєднані аліфатичними, етерними та естерними містками, рідше – сульфідними (Kelemen et al., 2007). Окрім цих базових структурних елементів, наявні гетероатомні групи гідроксилу, кетонів та карбоксилу. Модельні структури керогену II типу, складені за різними авторами, незначно відрізняються, найбільші відмінності спостерігаються в інтерпретації довжини алканових ланцюгів. На рис. 2 показано модель керогену II-Б за різними авторами.

Як показує діаграма ван Кревелена (див. рис. 1), із зростанням ступеня перетворення керогену, який регулюється часом та термобаричними умовами залягання органовмісного пласта, кероген II типу проходить через серію неперервних перетворень, які однозначно описуються втратою Гідрогену та Оксигену під час відщеплення низькомолекулярних сполук. Очевидною причиною втрати Гідрогену є утворення з керогену внаслідок деструктивних процесів низькомолекулярних насичених та ароматичних вуглеводнів,

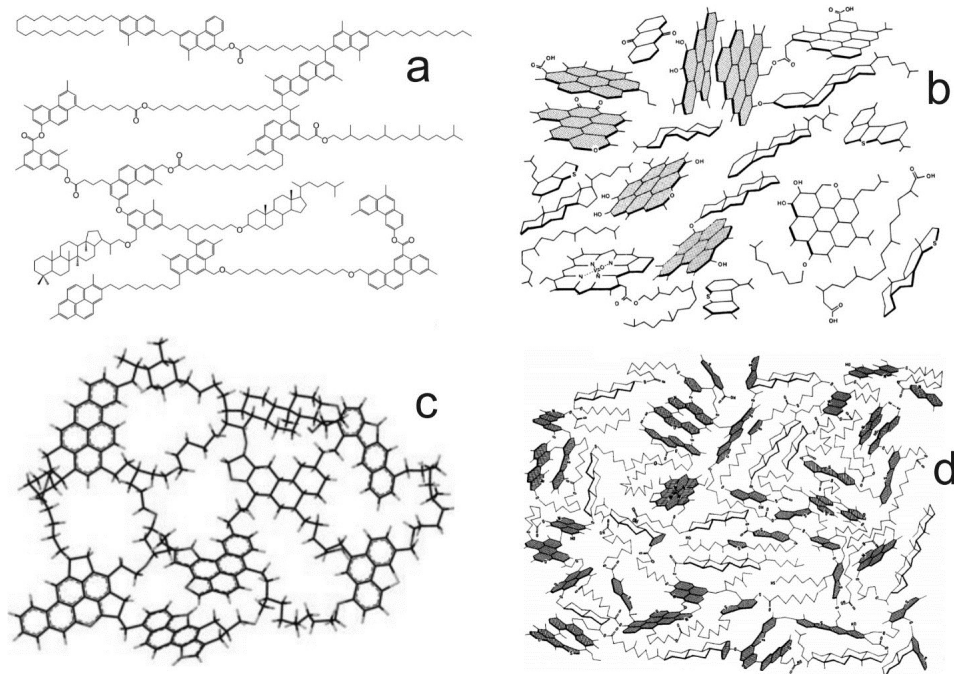


Рис. 2. Модельні структури керогену II типу за: а – Helgeson et al., 2009; б – Vandembroucke, Largeau, 2007; в – Ungerer et al., 2015; д – Behar, Vandembroucke, 1987

які складають основу природного газу та нафти. Для найбільшої фракції вихопних вуглеводнів – алканів, співвідношення Н/С прямує до 200 (із розрахунку на 100 атомів Карбону) із зростанням молекулярної маси, а ароматичні складові нафти характеризуються значеннями Н/С близько 100. Крім того, слід урахувати можливість утворення води, кожна молекула якої збіднює речовину керогену на два атоми Гідрогену. Втрата Оксигену вочевидь спричинена утворенням оксидів вуглецю, переважно CO_2 та води.

Одночасно відбуваються зміни зі структурами, що містять Нітроген і Сульфур. Так, за результатами аналітичних досліджень (Kelemen et al., 2007; Ungerer et al., 2015) та молекулярного моделювання (Ungerer et al., 2015), у процесі ката- та на початку метазенезу в хімічній структурі керогену II типу цілком закономірно зростає частка ароматичного Карбону, разом із збільшенням кількості атомів Карбону в поліароматичних кластерах, показаних на рис. 2. Водночас суттєво зменшується частка ароматичних атомів Карбону, поєднаних із замісниками, та одночасно збільшується їхня частина, яка знаходиться в протонованому стані (C^+).

У функціональних групах та циклічних структурах, що містять гетероатоми, також відбувається перерозподіл елементів при трансформації керогену II типу від стадії А до Г: Нітроген втрачається в піридиновому циклі і зростає в пірольному, втрачається аміногрупа, зменшується вміст аліфатично сполученого Сульфуру та зростає його концентрація в ароматичних структурах. Детальна інформація наведена в табл. 1.

Т а б л и ц я 1. Склад та структурні особливості керогену II типу (Ungerer et al., 2015; Kelemen et al., 2007)

Параметр	Стадія перетворення (див. рис. 1)			
	А	Б	В	Г
* Н/С	117	111	89	56
* О/С	9,7	5,9	5	4,7
* N/С	2,9	2	2,1	2,1
* S/С	1,4	1,2	0,6	1
** Карбон в ароматичних структурах, середнє у %	40 (40–40)	46,5 (43–50)	54 (54–54)	76 (72–80)
** Оксиген у зв'язках С–О (на 100 атомів С)	6 (5–7)	4,1 (4,2–4)	4,2 (3,5–5)	3,3 (4,7–2)
N у піролі (мол. %)	52	59	65	62
Нітроген у піридині (мол. %)	27	19	18	15
*** Ароматичний S (мол. %)	46	56	54	80
*** Аліфатичний S (мол. %)	54	44	46	20

* на сто атомів Карбону;

** усереднені дані, у дужках наводяться результати визначення параметра рентгенівською фотоелектронною спектроскопією (XPS) та ^{13}C ЯМР (NMR);

*** результати наводяться виключно для органічного Сульфуру.

Зазначені у табл. 1 зміни при катагенезі та ранньому метагенезі керогену II типу знаходять своє відображення в модельних структурах, складених як емпіричним шляхом, так і утворених внаслідок моделювання методами молекулярної динаміки. До прикладу, за розрахунками, проведеними з допомогою загальновідомого пакету для моделювання засобами класичної молекулярної динаміки LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) зміна структури керогену II від стадії А до Д візуалізується так (Zhao et al., 2017; Ungerer et al., 2015) (рис. 3).

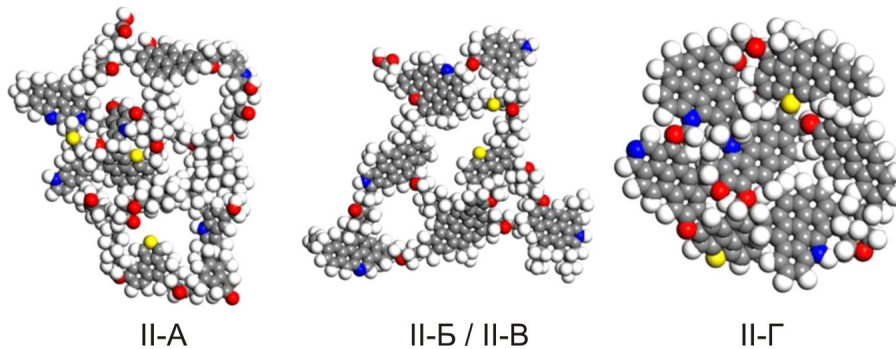


Рис. 3. Модельні структури керогену II типу на різних стадіях трансформації (Zhao et al., 2017, Ungerer et al., 2015)

Як показали наші попередні публікації, для моделювання структури твердої органічної речовини, яка знаходиться в рівновазі з вуглеводневими та неорганічними сполуками в умовах осадової товщі, крім емпіричних методів та молекулярної динаміки, можна застосувати методи рівноважної термодинаміки, які спираються на використання формалізму Джейнса (Хоха та ін., 2018; Любчак та ін., 2018).

Мета роботи – з допомогою методів рівноважної термодинаміки, на основі формалізму Джейнса визначити склад керогену II типу, який знаходиться в рівновазі з неорганічними компонентами – оксидом вуглецю (CO_2), водою, сірководнем, аміаком та вуглеводнями від метану до пентану включно, із врахуванням ізомерних модифікацій бутану та пентану.

Виклад основного матеріалу. Розрахунок складу геохімічної системи кероген/флюїдна фаза, за формалізмом Джейнса, зводиться до визначення оптимального розподілу п'яти елементів (Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Сульфур) серед 44 адитивних складових твердої фази (у цій статті – керогену II типу) та інших індивідуальних речовин, які входять у систему (CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , *i*- C_4H_{10} , *n*- C_4H_{10} , *i*- C_5H_{12} , *neo*- C_5H_{12} , *n*- C_5H_{12}). Рішення шукають максимізацією ентропії, вибираючи з набору квазірівноважних проміжних рішень таке, що характеризується мінімальною енергією Гіббса. Умовою нормування є тотожність одиниці суми мольних часток компонентів системи, а цільова функція описується так:

$$\sum_{i=1}^{44} v_i(s) + \sum_{i=45}^{56} v_i(g) = 1, \quad S = -R \left[\sum_{i=1}^{44} v_i(s) \cdot \ln(v_i(s)) + \sum_{i=45}^{56} v_i(g) \cdot \ln(v_i(g)) \right]. \quad (1)$$

При цьому закон збереження маси та сумарна енергія Гіббса системи аналітично визначаються такими залежностями:

$$\sum_{i=1}^{56} n_{ji} v_i = n_j, j = C, H, O, N, S, \quad \sum_{i=1}^{44} \Delta G_i v_i(s) + \sum_{i=45}^{56} \Delta G_i v_i(g) = \Delta G. \quad (2)$$

У рівняннях 1–2 прийняті такі умовні позначення: індекс (*s*) – тверда фаза; (*g*) – газова або рідка фаза; v_i – мольна частка *i*-ї групи атомів; n_{ji} – вміст *j*-го елемента в *i*-й групі атомів; n_j – кількість молів *j*-го елемента, що припадає на 1 моль груп атомів; ΔG_i – енергія Гіббса *i*-ї групи атомів, Дж/моль; ΔG – загальна енергія Гіббса одного моля груп атомів, Дж/моль; $R = 8,31441$ Дж/(моль × К) – універсальна газова постійна.

Детально процес розрахунку складних систем, які містять органічну речовину заздалегідь невідомого складу, наведено в (Хоха та ін., 2018; Любчак та ін., 2018). Вхідними даними для розрахунку є елементний склад керогену II типу, температура та тиск, у яких знаходиться система, та енергії Гіббса утворення для решти складових системи. Визначення енергії Гіббса утворення індивідуальних речовин у термобаричних умовах осадової товщі проводилося за методикою, наведеною в (Хоха та ін., 2019) із використанням можливостей бібліотеки CoolProp (Bell et al., 2014). До переліку енергій Гіббса утворення з (Хоха та ін., 2019) додано відомості про аміак, які враховують тиски та температури для глибин до 20 км в трьох зонах з різними тепловими потоками: 40, 75 та 100 мВт/м² (рис. 4).

Елементний склад керогену II типу для розрахунків було одержано усередненням літературних даних (табл. 2).

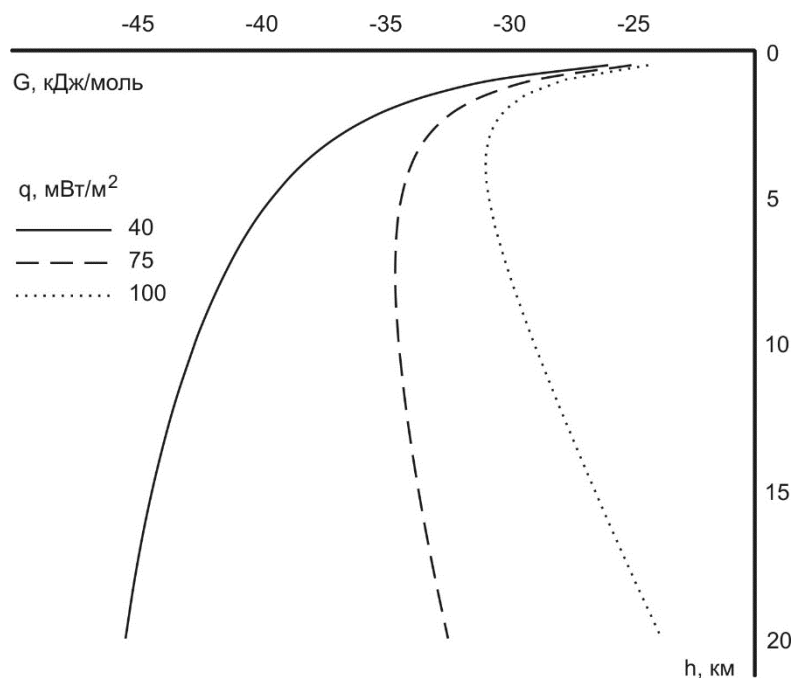


Рис. 4. Енергія Гіббса утворення аміаку як функція глибини *h* і теплового потоку *q*

Т а б л и ц я 2. Елементний склад керогену II типу (атомарні співвідношення)

Джерело	C	H	O	N	S
Ungerer et al., 2015	234	263	15	5	2
Helgeson et al., 2009	406	528	19	–	–
Тиссо, Вельте, 1981	484	484	21	11	0
Behar, Vandenbroucke, 1987	1285	1606	114	15	23

Результатами розрахунків стали мольні частки компонентів системи, у тому числі адитивних груп, з яких складено кероген. За аналогією з попередніми публікаціями (Хоха та ін., 2018, Любчак та ін., 2018) для уявлення про структуру керогену в стані термодинамічної рівноваги використано широко відому адитивно-групову схему, запропоновану ван Кревеленом (van Krevelen, Chermín, 1951). Ми визначили склад системи ОР–кероген для трьох теплових потоків: 40, 75 та 100 мВт/м² у межах глибин 1–20 км. Для визначення тисків і температур, які реалізуються в зазначених межах глибин у ділянках із різними значеннями теплового потоку, застосовані рівняння апроксимації з (Хоха та ін., 2019). У табл. 3 для прикладу наведено склад газової фази в рівновазі з керогеном для ділянок земної кори з тепловим потоком 40 мВт/м².

Привертає увагу співвідношення кислих газів до лужних (сума CO₂ та H₂S до NH₃), як показано на рис. 5. Із передумов первинної міграції органічно/неорганічного флюїду (Тиссо, Вельте, 1981) має спостерігатися рух від більш щільних порід (материнських) у породи-провідники, які характеризуються

Т а б л и ц я 3. Склад газової фази (мол. %) у рівновазі із керогеном II типу, тепловий потік 40 мВт/м²

H, км	CO ₂	H ₂ O	H ₂ S	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
1	9,64	0,03	0,00	9,56	80,75	0,02	2,22×10 ⁻⁰⁴	5,59×10 ⁻⁰⁵	4,50×10 ⁻⁰⁶
2	9,57	0,18	0,01	9,57	80,51	0,16	6,23×10 ⁻⁰³	3,04×10 ⁻⁰³	5,62×10 ⁻⁰⁴
3	9,51	0,31	0,02	9,57	80,30	0,26	1,40×10 ⁻⁰²	8,02×10 ⁻⁰³	1,81×10 ⁻⁰³
4	9,37	0,59	0,04	9,57	80,09	0,31	1,69×10 ⁻⁰²	8,88×10 ⁻⁰³	1,93×10 ⁻⁰³
5	9,34	1,48	0,06	9,99	83,23	0,27	1,12×10 ⁻⁰²	4,05×10 ⁻⁰³	6,32×10 ⁻⁰⁴
6	8,16	2,99	0,08	9,56	78,98	0,22	7,34×10 ⁻⁰³	1,93×10 ⁻⁰³	2,29×10 ⁻⁰⁴
7	6,82	5,66	0,10	9,56	77,67	0,19	5,08×10 ⁻⁰³	1,00×10 ⁻⁰³	9,21×10 ⁻⁰⁵
8	5,90	7,49	0,12	9,55	76,75	0,17	4,09×10 ⁻⁰³	6,55×10 ⁻⁰⁴	5,09×10 ⁻⁰⁵
9	4,69	9,91	0,15	9,55	75,57	0,13	2,30×10 ⁻⁰³	2,54×10 ⁻⁰⁴	1,40×10 ⁻⁰⁵
10	3,71	11,85	0,17	9,55	74,60	0,11	1,57×10 ⁻⁰³	1,32×10 ⁻⁰⁴	5,77×10 ⁻⁰⁶
12	2,19	14,88	0,23	9,54	73,07	0,09	8,71×10 ⁻⁰⁴	4,74×10 ⁻⁰⁵	1,41×10 ⁻⁰⁶
14	1,14	16,97	0,28	9,53	72,01	0,07	5,03×10 ⁻⁰⁴	1,84×10 ⁻⁰⁵	3,85×10 ⁻⁰⁷
16	0,69	17,86	0,33	9,53	71,53	0,06	3,86×10 ⁻⁰⁴	1,10×10 ⁻⁰⁵	1,89×10 ⁻⁰⁷
18	0,32	18,60	0,37	9,53	71,14	0,05	2,24×10 ⁻⁰⁴	4,42×10 ⁻⁰⁶	5,43×10 ⁻⁰⁸
20	0,17	18,89	0,41	9,52	70,96	0,04	1,51×10 ⁻⁰⁴	2,25×10 ⁻⁰⁶	2,15×10 ⁻⁰⁸

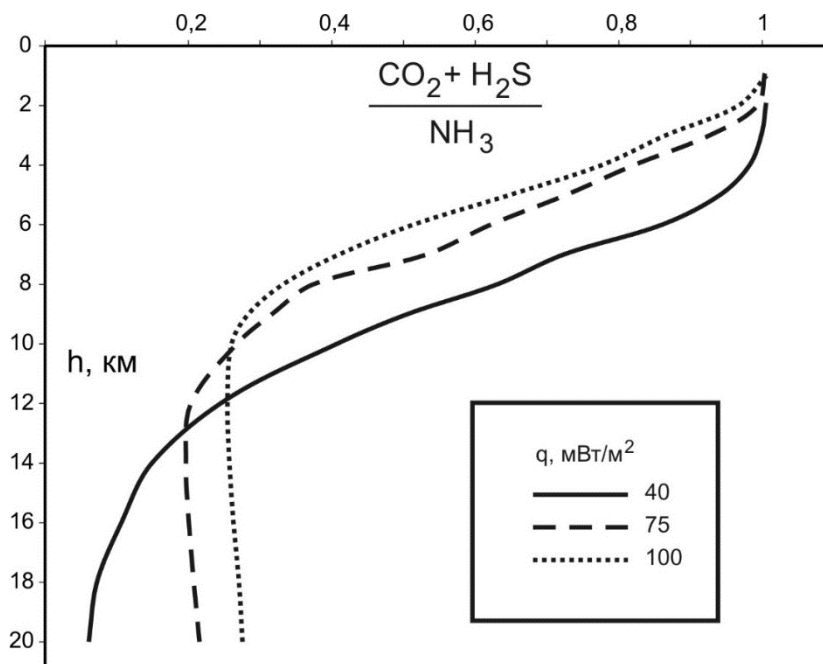


Рис. 5. Співвідношення кислих газів до лужних у рівновазі з керогеном II типу як функція глибини

очевидно меншою щільністю. Для того, щоб це припущення реалізовувалося в умовах осадової товщі, необхідно передбачити шляхи руйнації карбонатного цементу материнських порід, що неодмінно спричинює зростання їхньої проникності та реалізації вищезазначеної умови первинної міграції.

Кислотність флюїду (див. рис. 5) може надати відомості щодо хімізму цієї руйнації, а саме переходу карбонатів у розчинні гідрокарбонати під впливом вуглекислого газу у водному середовищі. Вплив гідросульфідного йона SH^- на карбонатні породи складніший, утім загальна протонізація системи сприятиме розчиненню карбонатного цементу та переходу первинної нафти в породи провідники або колектори.

Із рис. 5 можна висунути припущення про поведінку вуглеводневої системи кероген/гази при потенційній взаємодії з глибинним флюїдом, який також містить вуглекислий газ, сірководень та аміак. Оскільки система з часом рухатиметься до стану рівноваги, то вуглеводні почнуть реагувати з надлишковими газами. Тому ми вважаємо, що декарбоксилізація, яку спостерігають на початкових стадіях категенезу, може замінитися карбоксилізацією навіть на глибших стадіях перетворення ОР. Прикладом такої реакції може бути синтез типу Кольбе-Шмітта, коли за температури, що перевищує 100°C , та помірних тисків (у лабораторних дослідках – від атмосферного до 15 МПа) вуглекислий газ вбудовується в ароматичні структури (Lindsey, Jeskey, 1957) з утворенням відповідних ароматичних кислот.

Проте слід зазначити, що реагувати з вуглекислим газом буде не стільки твердий матеріал керогену, скільки рідкі вуглеводні. Таким чином у рідкій вуглеводневій фазі можуть з'являтися карбонові кислоти, характерні для

молодої нафти. Крім того, при досягненні рівноваги в структуру високомолекулярних органічних складових може вбудовуватися Сульфур із утворенням тіолової або тіофенової групи, як у високосірчистих нафтах.

Цікавою є тенденція обернено пропорційної зміни мольної частки вуглекислого газу та води із зануренням породи, що містить ОР. На відміну від сірководню та аміаку, ці компоненти відчутно реагують на зміну тиску та температури рівноваги (рис. 6).

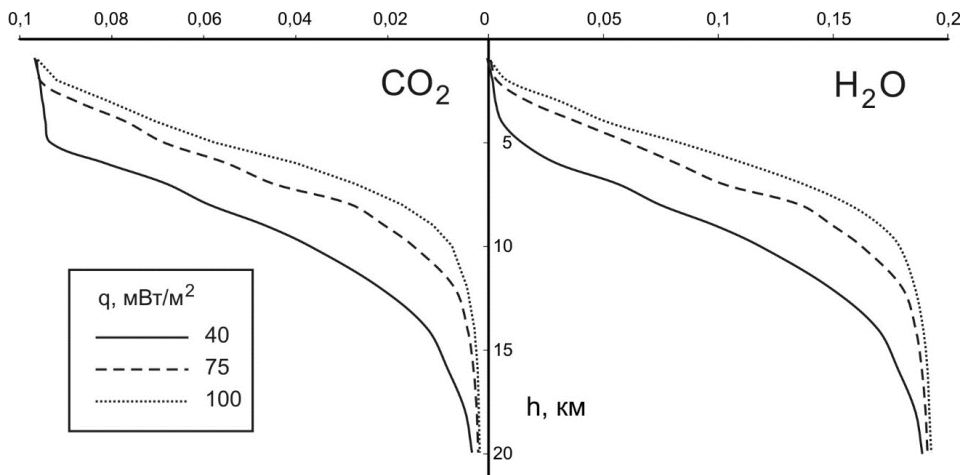
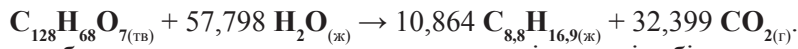


Рис. 6. Вміст води та вуглекислого газу (у мольних частках) у флюїді при контакті з керогеном II типу залежності від рівноважної глибини

Нетривіальним висновком з рис. 6 є зменшення темпів утворення CO_2 із зростанням інтенсивності теплового потоку. Ми, слідом за більшістю дослідників (Тиссо, Вельте, 1981; Durand, 1980; Vandenbroucke, Largeau, 2007), вважаємо, що генерування керогеном вуглекислого газу в безкисневих умовах є, насамперед, наслідком декарбоксілізації первинного органічного матеріалу. На глибших стадіях перетворення в генеруванні CO_2 , імовірно, бере участь також Оксиген етерної, естерної та гідроксильної груп.

Причиною цього явища ми вважаємо недостатньо вивчений вплив тиску на рівновагу в складних системах типу кероген/флюїд. Низка дослідів, проведених уже на початку 20-го сторіччя, показували можливість декарбоксілізації аліфатичних кислот з утворенням суміші алканів, алкенів та вуглекислого газу із домішками мінеральних сполук. Переважно це стосується ОР ліпідної природи, яка теоретично генерує нормальні алкани (Тиссо, Вельте, 1981). Утім більшість цих дослідів являли собою піроліз за нормального тиску або з надлишковим тиском у межах тисячі барів (100 МПа). Піроліз керогену II типу в межах температур 250–500 °C (Behar et al., 1992), так само, як і для інших типів керогену (Behar et al., 2010), чітко показує, що із зростанням температури збільшуються виходи вуглекислого газу. Проте вплив тиску та наявності води можуть суттєво вплинути на склад флюїду, що генерується керогеном, як це передбачається, наприклад, теорією гідролітичного

диспропорціювання, яка у формальному викладенні за (Helgeson et al., 2009) уявляється так:



Якщо брати до уваги вищенаведену залежність, то із збільшенням глибини перетворення керогену в первинній системі (за умови її закритості) буде зменшуватися кількість H_2O пропорційно до зростання частки CO_2 . Якщо це рівноважний процес, то подібне твердження буде справедливим лише для малих глибин, у межах «нафтового вікна». Із зануренням, як показує наш розрахунок, буде спостерігатися зсув рівноваги в бік утворення H_2O , із суттєвим зменшенням кількості CO_2 у газовій фазі.

Генерування води керогеном у процесі його деградаційних змін вивчено недостатньо; можна стверджувати, що експериментатори систематично ігнорують дегідратацію. Проте, як засвідчує проведене моделювання, дегідратація первинної ОР є важливим процесом у підтриманні рівноваги системи. За температур, що реалізуються на глибинах, більших за 5 км, у широкому діапазоні теплових потоків, спостерігається різке зростання мольної частки води в загальному складі флюїду, себто активна дегідратація керогену. Одночасно зменшується частка вуглекислого газу. Експериментально підтвердити ці розрахунки важко, адже стан термодинамічної рівноваги вимагає проведення досліду протягом відрізка часу, близького до безмежності. Однак після детального розгляду цього питання, моделювання іншими способами, наприклад, методами молекулярної динаміки, та оцінки тенденцій у змінах складу флюїду в досліді із штучного «дозрівання» (піролізу), за умови підтвердження наших обчислень, можна використати критерій відношення частки вуглекислого газу до води як показник умов та глибин генерування природних вуглеводнів.

Утворення сірководню з керогену при зміні рівноважних умов, подібно до співвідношення води та вуглекислого газу, може надавати інформацію щодо умов, у яких відбувався катагенез органічної речовини. Загалом, для всіх розглянутих теплових потоків спостерігається така залежність: частка сірководню із заглибленням, тобто зростанням тиску і температури, планомірно збільшується (табл. 4).

Т а б л и ц я 4. Рівноважна концентрація H_2S у контакті з керогеном II типу, залежно від теплового потоку

Глибина, км	Вміст H_2S (мольна частка) $\times 10^{-3}$		
	40 мВт/м ²	75 мВт/м ²	100 мВт/м ²
1	0,00	0,02	0,02
2	0,03	0,08	0,13
4	0,10	0,41	0,88
6	0,21	1,10	2,34
8	0,33	1,98	3,80
10	0,46	2,85	4,86
12	0,60	3,59	5,57
14	0,73	4,17	6,03
16	0,85	4,61	6,34
20	0,97	4,95	6,57

Відомості з табл. 4 цілком корелюються з дослідями зі штучного «дозрівання» високосірчистого керогену II типу (Tomic et al., 1995). Експерименти засвідчили, що із зростанням температури та з часом вміст сірководню в системі зростає одночасно із зменшенням вмісту Сульфуру в інших продуктах піролізу, за винятком твердої фази керогену, де концентрація Сульфуру є практично сталою величиною. Монотонне зростання концентрації сірководню в рівновазі з керогеном II типу можна пояснити відщепленням тіолової групи та заміною сульфідних містків на алканові, як це впливає з аналізу рис. 7.

Водночас перетворення, що відбуваються у твердій фазі керогену, є складнішими (див. рис. 7). На відміну від тіолової групи та сульфідного містка, тіофенова група керогену демонструє інший, складніший характер змін залежно від термобаричних умов рівноваги. Із зануренням для всіх умов прогрітості спостерігається така закономірність: суттєве зростання вмісту ароматичного Сульфуру (насамперед, тіофенового) змінюється сповільненням та поступовим зменшенням. Пік вмісту ароматичного Сульфуру залежить від теплового потоку – із його зростанням він переміщується ближче до поверхні, наприклад, для потоку 100 мВт/м² максимум тіофенового Сульфуру знаходиться на глибині 8,5 км, тоді як для 75 мВт/м² – 16 км.

З урахуванням глибин, на яких досліджувалися зміни в складі керогену II типу, можна прийняти, що концентрацією ароматичного Сульфуру керує температура, яка закономірно збільшується із зростанням глибини, а сама група збільшує свій вміст у міру зростання ступеня перетворення керогену. Цей висновок певним чином узгоджується з експериментальними дослідженнями структури керогену II типу на різних стадіях перетворення. Так, у роботі (Kelemen et al., 2007) детально досліджена концентрація сульфуровмісних груп у керогенах II та III типу із використанням сучасної прецизійної техніки S-XANES (Sulfur X-ray Absorption Near Edge Structure) – поглинання рентгенівських променів біля крайової структури, також відоме як крайова

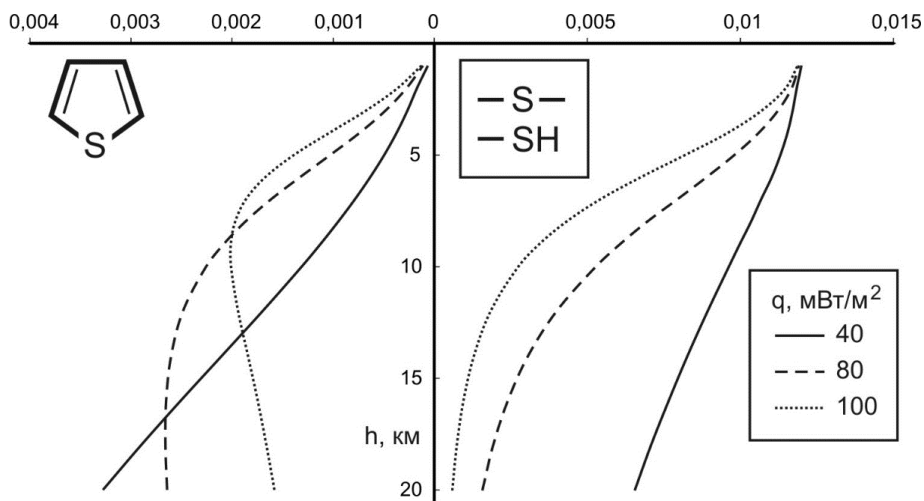


Рис. 7. Зміна мольної частки сірки, що знаходиться в різних атомарних групах керогену II типу, залежно від рівноважної глибини

структура тонкого поглинання рентгенівських променів (табл. 5). Крім того, наявні численні роботи із вивчення структури керогену загалом та груп, що містять Сульфур, зокрема методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії, ядерно-магнітного резонансу тощо.

У табл. 5 під аббревіатурою S-XANES I мається на увазі визначення вмісту сульфуровмісних груп методом S-XANES Third Derivative Spectrum, а S-XANES II – S-XANES K-Edge Spectrum. У двох зразках літерами А, В, С та D показана стадія катагенезу від «незрілого» до «пост-зрілого». Як у проведеному розрахунку, так і в досліді (див. табл. 1 та 5), спостерігається монотонне зменшення вмісту аліфатичних форм Сульфуру. Так само зміни в ароматичних сульфуровмісних групах мають неоднозначний характер і залежать від зразка в досліді та рівноважних умов у розрахунках. Зауважимо, що молекулярне моделювання (Ungerer et al., 2015) показує інші тенденції в зміні концентрації сульфуровмісних груп, які більш відмінні від експерименту, порівняно із термодинамічним моделюванням.

Як показує розрахунок, у стані термодинамічної рівноваги цілком очікувано основна частка твердої фази, за винятком нечисленних гетероатомних груп, представлена ароматичним Карбоном (рис. 8).

Т а б л и ц я 5. Вміст сульфуровмісних груп (мольні %) у керогені II залежно від стадії катагенезу

Зразок	Аліфатичні групи		Ароматичні групи	
	S-XANES I	S-XANES II	S-XANES I	S-XANES II
I-A	22	29	21	24
I-B	10	20	16	19
I-C	8	15	12	16
I-D	7	11	15	21
II-A	43	28	42	51
II-B	25	19	59	62
II-C	11	13	79	71

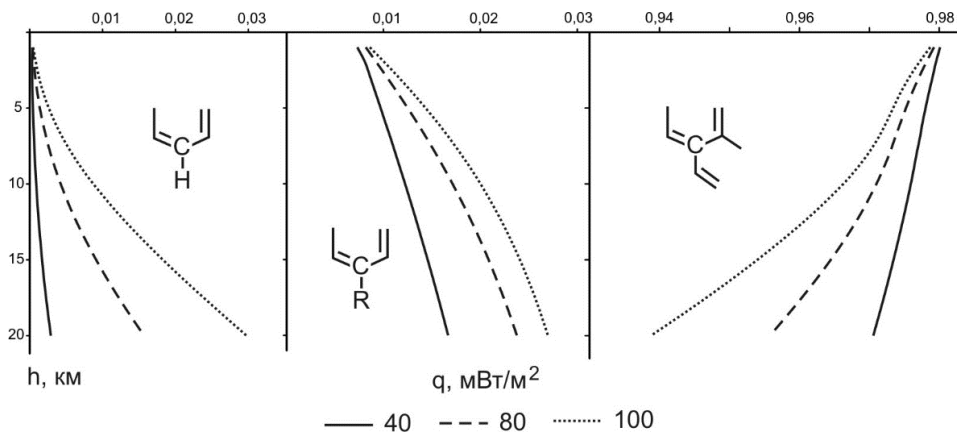


Рис. 8. Вміст адитивних групових, які складають ароматичні структури керогену II типу, у мольних долях на тверду фазу

Тенденція до ароматизації та карбонізації керогенів загалом та II типу зокрема відзначена всіма дослідниками цього питання. Екстраполяція цієї тенденції в часову безкінечність призвела до появи терміну «метаново-графітна смерть» (Planche, 1996). Дані з табл. 1 показують, як при катагенезі керогену II типу відсотковий вміст ароматичного Карбону зростає від 40 до практично 80 %. Ідентичні дані наводяться у (Kelemen et al., 2007), де вміст ароматичного Карбону на найглибших стадіях катагенезу навіть перевищує 80 %. Паралельно з ароматизацією, у дослідях спостерігається зростання кількості атомів Карбону в ароматичних кластерах, які візуалізовано на рис. 2, 3 та в табл. 1.

Загалом розрахунок добре збігається із тенденціями, окресленими в досліді. Відхиленням можна вважати зменшення вмісту третинного ароматичного Карбону із зростанням температури в міру заглиблення, як показано на рис. 8. З урахуванням фазового стану на перерозподіл атомів Карбону між адитивними ароматичними складовими впливатиме лише температура, яка зростає із зануренням ОР разом із осадовими породами. Слід було чекати, що весь Карбон надійде в третинну або вторинну структуру, які характеризуються відсутністю Гідрогену, проте розрахунок показує інший напрямок перетворень. Це явище потребує додаткового аналізу.

Обчислення вмісту вуглеводневих газів від метану до пентану (з ізомерами включно) у рівновазі з керогеном II типу засвідчило складний характер змін, які відбуваються із зануренням породи та зі змінами теплового потоку, який впливає на ОР (рис. 9). Розподіл енергій Гіббса утворення окремих вуглеводнів, розрахований у (Хоха та ін., 2019), безпосередньо впливає на концентрації цих компонентів, обчислених за формулами (1–2).

Дані, наведені на рис. 9, підтверджують справедливості емпіричного правила Ніконова (Никонов, 1961), за яким вуглеводневі гази є сукупністю взаємопов'язаних та розташованих у визначеній послідовності представників гомологічного ряду алканів. При цьому із зростанням кількості Карбонів у ланцюзі частка індивідуальної сполуки в природному газі зменшується.

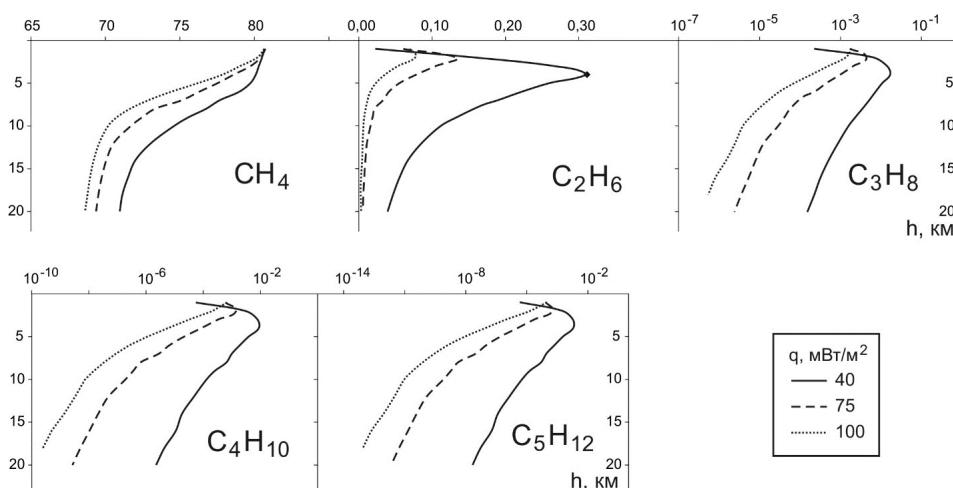


Рис. 9. Зміна концентрацій вуглеводневих компонентів у контакті з керогеном II типу (у стані термодинамічної рівноваги)

Із рис. 9 можна дійти висновку про характер перерозподілу Карбону між газами в контакті з керогеном при зміні теплового потоку та із зануренням осадової товщі. Найбільшу частку у вуглеводневій компоненті газу становить метан. Ідентичні результати показують численні дослідження з піролізу керогену та розрахунки іншими термодинамічними методами, наприклад (Хоха, 2014). Далі, із зростанням кількості атомів Карбону в молекулі, концентрація компонентів зменшується. Характерною особливістю змін у концентрації вуглеводнів, важчих за метан, є наявність концентраційного максимуму, який проявляється для всіх теплових режимів, але краще виражений у зонах з малим тепловим потоком (40 мВт/м²).

Локалізація цього максимуму коливається в межах глибин від 2 до 4 км і зростає із зменшенням теплового потоку. Із збільшенням глибини збільшення температури стає базовим фактором, який впливає на систему кероген–газ та призводить до деструкції високомолекулярних компонентів, тому концентрація важких вуглеводнів зменшується. Така тенденція добре корелюється із гіпотезою «нафтового вікна», де зона генерування важких вуглеводнів нафти в процесі катагенезу керогену знаходиться в межах 2–4 км, а на глибинах, більших за 6 км, основною складовою газу є метан.

Висновки:

1. Результати розрахунків, проведених за рівняннями (1–2), демонструють тенденції, які не суперечать експериментам з вивчення структури та змін у керогені II типу із зростанням ступеня катагенезу.

2. Кероген може бути не лише донором атомів для газової компоненти, але і їхнім акцептором за умови контакту із високоенергетичним флюїдним потоком.

3. Визначення сульфуровмісних груп термодинамічним моделюванням надає надійніші результати, порівняно із методами молекулярної динаміки.

4. Розрахунки показують, що концепція «метаново-графітної смерті», яка передбачає існування в стані термодинамічної рівноваги в системі ОР–газ лише метану та Карбону є помилковою; склад такої системи включає в себе гетероатомні групи у твердій фазі, різні адитивні складові ароматичних структур та набір газів, як органічних, так і неорганічних, а розподілом елементів у цій системі загалом керують тиск та температура в складний спосіб.

5. Характер змін концентрацій вуглеводневих газів у рівновазі з керогеном II типу свідчить про несуперечливість гіпотези «нафтового вікна» постулатам рівноважної термодинаміки.

6. Вплив теплового потоку суттєвий для всіх обчислень, найкращі умови для синтезу органічних сполук, важчих за метан, знаходяться в зонах із найменшим його значенням у межах глибин 2–4 км.

Любчак, О. В., Хоха, Ю. В., Яковенко, М. Б. (2018). Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів східних карпат за формалізмом Джейнса. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, сер. «Геологія. Географія. Екологія»*, 49, 83–94.

Никонов, В. Н. (1961). Тяжелые углеводороды и их соотношение в газах нефтяных и газовых залежей. *Геология нефти и газа*, 8, 15–21.

Тиссо, Б., Вельте, Д. (1981). *Образование и распространение нефти*. Москва: Мир.

Хоха, Ю. В. (2014). *Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності*. Київ: Наукова думка.

- Хоха, Ю. В., Любчак, О. В., Яковенко, М. Б. (2018). Вплив температурного режиму на газогенераційний потенціал гумінових кислот органічної речовини. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4 (176–177), 49–63.
- Хоха, Ю. В., Любчак, О. В., Яковенко, М. Б. (2019). Енергія Гіббса утворення компонентів природного газу в осадових товщах. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 2 (179), 37–47.
- Behar, F., & Vandenbroucke, M. (1987). Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, 11, 15–24.
- Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., & Vandenbroucke, M. (1992). Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Organic Geochemistry*, 19 (1–3), 173–189.
- 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, 1235–1247.
- Bell, I. H., Wronski, J., Quoilin, S., & Lemort, V. (2014). Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (6), 2498–2508.
- Durand, B. (1980). Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In B. Durand (Ed.), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (pp. 13–34). Paris: Editions Technip.
- Forsman, J. P., & Hunt, J. M. (1958). Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15, 170–182.
- Helgeson, H., Richard, L., McKenzie, W., Norton, D., & Schmitt, A. (2009). A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (3), 594–695.
- Kelemen, S. R., Afeworki, M., Gorbaty, M. L., Sansone, M., Kwiatek, P. J., Walters, C. C., ... Behar, F. (2007). Direct Characterization of Kerogen by X-ray and SolidState ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Methods. *Energy Fuels*, 21 (3), 1548–1561.
- Lindsey, A. S., & Jeskey, H. (1957). The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chemical Reviews*, 57 (4), 583–620.
- Planche, H. (1996). Finite time thermodynamics and the quasi-stability of closed-systems of natural hydrocarbon mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22 (60), 4447–4465.
- Stuermer, D. H., Peters, K. E., & Kaplan, I. R. (1978). Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42 (7), 989–997.
- Tomic, J., Behar, F., Vandenbroucke, M., & Tang, Y. (1995). Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur. *Organic Geochemistry*, 23 (7), 647–660.
- Ungerer, P., Collell, J., & Yiannourakou, M. (2015). Molecular Modeling of the Volumetric and Thermodynamic Properties of Kerogen: Influence of Organic Type and Maturity. *Energy Fuels*, 29 (1), 91–105.
- Van Krevelen, D. W., & Chermin, H. A. G. (1951). Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions. *Chemical Engineering Science*, 1 (2), 66–80.
- Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38, 719–833
- Zhao, T., Li, X., Zhao, H., Li, M. (2017). Molecular simulation of adsorption and thermodynamic properties on type II kerogen: Influence of maturity and moisture content. *Fuel*, 190 (15), 198–207.

Стаття надійшла:
06.08.2019

Yuri KHOKHA, Oleksandr LYUBCHAK, Myroslava YAKOVENKO

THERMODYNAMICS OF TYPE II KEROGEN TRANSFORMATION

The article reviews the chemical structure of type II kerogen. The changes that occur with the structure of type II kerogen as it passes through the stages of catagenesis from immature to post-mature are evaluated. Structural models of type II kerogen at different stages of catagenesis are presented: both obtained empirically after studying the structure by physical and chemical methods and the results of modelling by molecular dynamics method.

Methods of equilibrium thermodynamics are used to calculate the composition of the kerogen–gas system for crust sections in the range of 1–20 km with a heat flux of 40 to 100 mW/m². The composition of kerogen/fluid geochemical system is calculated using the E. T. Jaynes formalism. It boils down to determining the optimal distribution of 5 elements (C, H, O, N, S) among the 44 additive constituents of the solid phase (i. e., type II kerogen) and other individual components that are included in the system (CO₂, H₂O, H₂S, NH₃, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₅H₁₂, *neo*-C₅H₁₂, *n*-C₅H₁₂).

Comparison with the experiments showed that the results of the calculations do not contradict the experiments, with study the structure and changes in type II kerogen with increasing degree of catagenesis. In the analysis of changes in the concentrations of water, carbon dioxide and hydrogen sulfide, it is founded that kerogen could be not only a donor of atoms for gas components, but also their acceptor in contact with a high-energy fluid stream. It is shown that the determination of sulfur-containing atomic groups of kerogen by thermodynamic modelling yields gives more reliable results than molecular dynamics methods.

Established is that the concept of “methane-graphite death”, which takes place in the state of thermodynamic equilibrium in the transformation of organic matter, is erroneous. The calculation shows that the composition of the kerogen–gas system, in addition to methane and carbon, includes solid-phase heteroatom groups, various additive components of aromatic structures and gases, both organic and inorganic. The distribution of elements between the additive components of kerogen and gases in this system controls the pressure and temperature in a complex way. The nature of changes in hydrocarbon gas concentrations in equilibrium with type II kerogen indicates the presence of an “oil window” in low-warmed zones within 2–4 km depths.

Keywords: type II kerogen, catagenesis, “oil window”, equilibrium thermodynamics, Jaynes formalism.