

## **ГЕОХІМІЯ ПЕРЕТВОРЕНЬ КЕРОГЕНУ III ТИПУ В ПРОЦЕСІ ЗАНУРЕННЯ ПОРІД ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**

**Ю. В. Хоха\*, М. Б. Яковенко, О. В. Любчак**

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України; 79060, м. Львів, вул. Наукова, 3-а;  
e-mail: k h o h a \_ y u r y @ u k r . n e t*

*Розглянуто процеси, що супроводжують перетворення органічної речовини (ОР), яка складає основу керогенів різного типу, характеризуються неймовірною складністю та прогнозованим різноманіттям. Наведені стислі відомості про основні реакції, що відбуваються із компонентами біоти після проходження біодеградаційного бар'єру: спочатку – деструкції внаслідок гідролізу, а потім – різних типів конденсації. Показано, що складність процесів деградації органічної речовини не дозволяє розробити адекватну модель її перетворень після седиментації лише на базі розуміння кінетики окремих реакцій та груп реакцій. Ми вважаємо, що для опису таких складних систем найкращим чином пристосований аналітичний апарат рівноважної термодинаміки. Із застосуванням термодинамічної моделі на базі формалізму Джейнса ми розраховували зміни органічної речовини керогену III-A типу в контакт з органічними та неорганічними газами в процесі занурення порід. Результатами обчислень є молярні частки 44 адитивних складових, які описують тверду фазу керогену III для кожної глибини до 20 км включно, та органічних і неорганічних індивідуальних речовин. Встановлено, що консолідуючий вплив тиску є вагомим фактором впливу на склад геохімічної системи, що включає кероген III типу, у діапазоні глибин 6-13 км, в той самий час із подальшим зануренням переважає деструктивний фактор температури. За ентропією встановлено, що діапазон глибин від 6 до 15 км з максимумом 7,5 км можна вважати найбільш придатним для формування вуглеводневого флюїду. Запропоновані та розраховані в цій роботі коефіцієнти розгалуженості для твердої (керогену III типу) та газо-флюїдної фази підтверджують експериментальні роботи з оцінки спрямованості процесів трансформації керогену із зануренням, а встановлений термодинамічним моделюванням газогенеративний потенціал керогену монотонно зменшується із заглибленням, що також відповідає уявленням про його еволюцію. Встановлено складний характер рівноваги між конституційною водою та керогеном, залежно від теплового потоку та глибини. Для аналізу цієї рівноваги запропоновано просту константу рівноваги дегідратації, яка узагальнює перетворення води в матриці керогенів.*

**Ключові слова:** рівноважна термодинаміка, формалізм Джейнса, кероген III типу, дегідратація, нафтогазоносність.

*Рассмотрены процессы, сопровождающие преобразование органического вещества (ОВ), составляющего основу керогенов разного типа и характеризующегося невероятной сложностью и прогнозируемым многообразием. Приведены краткие сведения об основных реакции, происходящих с компонентами биоты после прохождения биодеградационного барьера: сначала – деструкции вследствие гидролиза, а затем – различных типов конденсации. Показано, что сложность процессов деградации органического вещества не позволяет разработать адекватную модель ее преобразований после осаднения только на базе понимания кинетики отдельных реакций и групп реакций. Мы считаем, что для описания таких сложных систем наилучшим образом приспособлен аналитический аппарат равновесной термодинамики. С применением термодинамической модели на базе формализма Джейнса мы рассчитали изменения органического вещества керогена III-A типа в контакте с органическими и неорганическими газами в процессе погружения пород. Результатами вычислений является молярные доли 44 аддитивных составляющих, которые описывают твердую фазу керогена III для каждой глубины до 20 км включительно, и органических и неорганических индивидуальных веществ. Установлено, что консолидирующее влияние давления является весомым фактором, влияющим на состав геохимической системы, включающей кероген III типа, в диапазоне глубин 6-13 км, в то же время, с последующим погружением преобладает деструктивный фактор температуры. По анализу энтропии установлено, что диапазон глубин от 6 до 15 км с максимумом 7,5 км можно считать наиболее подходящим для формирования углеводородного флюида. Предложенные и рассчитанные в этой работе коэффициенты разветвленности для твердой (кероген III типа) и газо-флюидной фаз подтверждают экспериментальные работы по оценке направленности процессов трансформации керогена по мере погружения, а установленный термодинамическим моделированием газогенеративный потенциал керогена монотонно уменьшается по мере углубления, что также соответствует представлениям об его эволюции. Установлен сложный характер равновесия между конституционной водой и керогеном, в зависимости*

от теплового потока и глубины. Для анализа этого равновесия предложена простая константа равновесия дегидратации, которая обобщает преобразования воды в матриксе керогена.

Ключевые слова: равновесная термодинамика, формализм Джейнса, кероген III типа, дегидратация, нефтегазоносность.

*The publication considers the processes that accompany the transformation of organic matter (OM), which is the basis of kerogens different types, are characterized by incredible complexity and predictable diversity. Here is a summary of the basic reactions that occur with the components of the biota after passing the biodegradation barrier: first destruction due to hydrolysis, and then - different types of condensation. It is shown that the complexity of the processes of organic matter degradation does not allow to develop an adequate model of its transformations after sedimentation only on the basis of understanding the kinetics of individual reactions and groups of reactions. We believe that the analytical apparatus of equilibrium thermodynamics is best suited for such descriptions of these complex systems. Using a thermodynamic model based on Jayne's formalism, we calculated the changes in the organic matter of type III-A kerogen in contact with organic and inorganic gases during the rocks dipping. The results of the calculations are the molar fractions of 44 additive components, which describe the solid phase of kerogen III for each depth up to 20 km inclusive, and organic and inorganic individual substances. It is established that the consolidating effect of pressure is an important factor influencing the composition of the geochemical system, including type III kerogen, in the depth range of 6-13 km, at the same time with subsequent dipping, the destructive temperature factor prevails. Entropy has shown that the depth range from 6 to 15 km with a maximum of 7.5 km can be considered the most suitable for the formation of hydrocarbon fluid. The branching coefficients proposed in this work for solid (type III kerogen) and gas-fluid phases confirm experimental works on estimating the direction of kerogen transformation processes with immersion. The complex nature of the balance between constitutional water and kerogen, depending on the heat flux and depth, has been established. To analyze this equilibrium, a simple equilibrium constant of dehydration is proposed, which generalizes the conversion of water in the kerogen matrix.*

Key words: equilibrium thermodynamics, Jaynes formalism, type III kerogen, dehydration, oil and gas potential.

## Вступ

Процеси, що супроводжують постдіагенетичне перетворення органічної речовини (ОР), яка складає основу керогенів різного типу, характеризуються неймовірною складністю та прогнозованим різноманіттям. Наукова література пропонує концептуально різні напрями, у які скеровані ці процеси. З одного боку розглядається деструкція високомолекулярних компонентів на кшталт полісахаридів внаслідок гідролізу, із подальшим відновленням киснево-вмісних груп та ароматизацією. Відомо, однак, що ароматизація за помірного теплового навантаження відбувається й в окисному середовищі, особливо за умови наявності оксидів перехідних металів у якості переносника електрону.

В окрему групу виділяють гідроліз естерів гліцерину із утворенням жирних кислот [1]. Без цієї реакції важко пояснити в рамках панівної теорії органічного походження викопних вуглеводнів наявність вагомої фракції алканів у родовищах викопних вуглеводнів. Винятком є метан, позаяк він може утворюватися як метаболіт метаногенеруючих мікроорганізмів, так і внаслідок відщеплення метильної групи із утворенням в субстраті ненасичених зв'язків, характерних для поліароматичних ядер керогену.

З іншого боку, розглядають і реакції конденсації із зростанням молекулярної маси отриманого продукту. Популярною в органічній геохімії є реакція Майяра, що відбувається

між амінокислотами та цукрами-відновниками та призводить до утворення низки складних, у тому числі ароматичних структур, забарвлених у темно-коричневий колір, за що отримали назву меланоїдини [2, 3]. Ця реакція є життєво необхідною ланкою в органічній геохімії для пояснення механізму утворення керогену, гумінових та фульвових кислот з початкових прекурсорів – цукрів та вільних амінокислот. Зауважимо, що поширеність цієї реакції на природне середовище викликає певні сумніви – вільні амінокислоти складають вкрай малу фракцію (до 4%) від загальних амінокислот, яких і без того невелика кількість як в морських та і наземних обстановках.

Утворення керогену та гумінів також пояснюють окислювальною конденсацією фенолів. Оскільки феноли складають до 30% ґрунтових гумінових кислот [4], конденсація продуктів їх окислення – хінонів, була запропонована як один з основних механізмів гуміфікації в ґрунтах. Водночас, азотовмісні сполуки, наприклад амінокислоти, що надходять з біодеградації протеїнів, можуть вступати у окисну полімеризацію фенолів та утворювати складні ароматичні азотовмісні структури [5].

Крім того, дослідники пропонують низку інших реакцій, що супроводжують постдіагенетичні перетворення – окисне зшивання поліненасичених жирних кислот [6], естерифікацію між жирними кислотами та фенолами [7] тощо.

Весь комплекс перелічених вище реакцій відбувається фактично водночас, супроводжується впливом неорганічного матриксу та залежить від окисно-відновного потенціалу середовища. Така складність процесу не дозволяє виробити адекватної моделі перетворень ОР в постдіагенезі на базі розуміння кінетики окремих реакцій та груп реакцій.

Ми вважаємо, що для таких опису таких складних систем найкращим чином пристосований аналітичний апарат рівноважної термодинаміки [8]. Раніше апарат термодинаміки використовувався для опису перетворень речовини в широких межах умов – від осадових товщ до верхньої мантії Землі. Ймовірність утворення тих чи інших сполук визначається за їх термодинамічним потенціалом за вибраних умов, а розрахунок цього потенціалу для термодинаміки формально не складає великої проблеми [9].

Серед засобів, якими володіє термодинаміка, особливу увагу привертають методи, засновані на використанні математичного апарату, який надає можливість визначитись з числовими значеннями функцій системи, для повного розрахунку яких за класичною моделлю не вистачає даних. Власне, у випадку процесів постдіагенетичних перетворень ОР ми маємо справу саме з такою системою – серед вхідних даних нам доступні лише усереднений склад ОР по атомах або функціональних групах та термобаричні умови, в яких відбуваються трансформації. Водночас, на виході необхідно тримати відомості про продукти трансформації та зміни структури ОР після перерозподілу атомів між функціональними групами.

У 1957 році Е. Т. Джейнс [10] зробив висновки, що методи статистичної механіки, які є базисом рівноважної термодинаміки, являють собою окремих випадок загальної методики попередження помилок за Шенноном, та розробив методіку, яка отримала назву «формалізм Джейнса». За Шенноном для системи визначають функцію ймовірності на основі заданих середніх значень, та розраховують окремі ймовірності, в ролі яких у нашому розрахунку виступають мольні частки компонентів, з яких складається система. Якщо застосувати положення формалізму Джейнса до системи кероген/гази, а сам кероген уявити у вигляді суми адитивних складових, то за результатом розрахунку можна встановити найбільш ймовірний розподіл атомарних груп у стані термодинамічної рівноваги для пари “тиск-температура”.

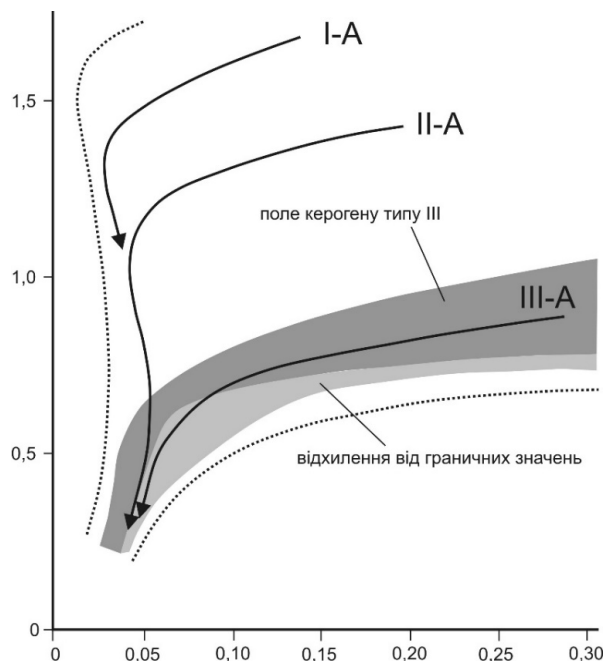
**Мета дослідження:** із застосуванням термодинамічної моделі на базі формалізму Джейнса

прослідкувати зміни органічної речовини керогену III-A типу в контакті з органічними та неорганічними газами в процесі занурення організовміщуючих порід.

### Предмет дослідження

Для моделювання нами обраний кероген III типу з мінімальною «зрілістю», який позначено III-A. Цей тип керогену характеризується відносно малими значеннями атомарного відношення Н/С, яке переважно менше за 1, та високими значеннями відношення О/С, яке подекуди сягає 0,3. Причиною такого елементного складу керогену II типу є особливості будови його продуцентів – вищих наземних рослин. Вони містять значну кількість поліароматичних фенольних структур, які відіграють роль каркасу, прикликаного компенсувати вплив гравітаційної сили, малопомітної у водному середовищі, за рахунок компенсації силою Архімеда.

В деяких випадках ОР керогену III типу на стадії діагенезу та початкових стадіях катагенезу проходить шлях глибокої трансформації в окисному середовищі верхніх сантиметрів ґрунту, після чого повторно седиментується у вигляді ґрунтового гуміну та частинок типу інертентиту [1]. Саме з цієї причини деякі зразки керогену III типу виходять за границі, передбачені для цього типу діаграмою ван Кревелена, як показано на рис. 1.



**Рисунок 1 – Діаграма ван Кревелена для III типу керогену (адаптовано з Тиссо, 1981)**

Відповідно до первинного матеріалу, кероген типу III складено переважно з поліароматичних ядер, поєднаних етерними, але не естер-

ними зв'язками. Ароматичні ядра містять численні карбоксильні, гідроксильні, кетонів та метоксильні групи, на утворення яких розподіляється значна частка кисню. Крім того, в структурі цього керогену виявлені аліфатичні довголанцюгові структури, які успадковані від ліпідів різної природи – тригліцеридів жирних кислот, ефірів вищих спиртів та жирних кислот (воску) тощо.

Цей тип ОР часто зустрічається в дельтових умовах і характеризується високим ступенем трансформації первинної речовини внаслідок впливу окисних умов під час транспортування рослинного матеріалу [11]. Лише найстійкіші хімічні складові наземної рослинності досягають області седиментації, і, потрапивши туди, у дельтових умовах вони швидко перекиваються осадовими породами. За таких обставин слід припустити мінімальний вплив бактеріальної деструкції на ОР. Алканові структури, ймовірно, становлять невелику частину керогену III типу, що не дуже добре корелюється із високопарафіновими сполуками, які генеруються цим типом III кероген порівняно з продуктами, що утворюються з керогену II типу.

Геохімічні дослідження промислових родовищ нафти, проведені в дельтових районах за останні десятиліття, показали, що розсіяна ОР, складена з керогену типу III, незалежно від того, пов'язана вона з гуміновим вугіллям чи ні, подібна до типу II, та являє собою однорідний і хімічно чітко визначений тип ОР, на відміну від керогену I типу [11].

Кероген III типу поширений в потужних осадових товщах континентальних окраїн та складає вагомий частку керогену нафтогазоносних басейнів України. Наприклад, за аналізом просторового поширення типів керогену в межах Дніпровсько-Донецької западини [12], який здійснено на підставі даних термічного перетворення порід та піролізу методом "Rock-Eval" встановлено, що в досліджених зразках керна переважає кероген III типу, який, відповідно до існуючих класифікацій, утворений переважно із решток наземної рослинності та в палеоумовах континентальних окраїн і дельт.

Значну поширеність має кероген III типу в межах Південного нафтогазоносного регіону. Органічна речовина продуктивної майкопської світи за даними [13, 14] відповідає керогену III типу, має високий газо- і низький нафтоматеринський потенціал, насичена паліноморфами та складається як з органічного фітопланктону, так і з алохтоної частини представленої спорами і пилом хвойних і вітринізованими

частками рослинних тканин, а у верхній частині розрізу з'являється інертиніт.

Натомість, в межах Західного нафтогазоносного регіону України цей тип керогену зустрічається нечасто, переважно як компонент суміші з керогеном II типу (наприклад, в породах шипотської і спаської світ, які широко поширені в межах Зовнішніх Карпат) і, будучи збагаченими розсіяною органічною речовиною, викликають значний інтерес, з точки зору їхнього нафтогенераційного потенціалу [15].

### Методика

Як зазначалось вище, для обрахунків нами використаний апарат формалізму Джейнса, застосування положень якого дозволяє встановити найбільш ймовірний розподіл атомарних груп та компонентів довільної системи у стані термодинамічної рівноваги для обраних термобаричних умов. Суть розрахунків полягає у встановленні випадковими числами початкових значень потенціалів кожного з елементів системи (C, H, O, N, S) та розрахунок мольних часток адитивних складових керогену, визначених за [16], та газів, що знаходяться з ним у рівновазі, методом максимізації ентропії. Такий розрахунок проводиться від 5000 до 10000 разів, після чого з одержаних результатів обирається такий, що характеризується найменшим значенням енергії Гіббса. В такий спосіб ми реалізуємо метод Монте-Карло для багатокомпонентної системи, що знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Застосування цього методу на практиці потребує інформації про хімічний потенціал компонентів системи. Для його визначення потрібна інформація про енергію Гіббса утворення кожної зі сполук, що складають систему. Цей потенціал при стандартному тиску може бути розрахований квантово-хімічними методами. Якщо тиск відрізняється від стандартного, необхідно використати рівняння стану, яке врахує його консолідуючий вплив на сили міжмолекулярної взаємодії.

Для кожного з газоподібних компонентів системи обрано надійне рівняння стану, рекомендоване NIST. Якщо межі застосування рівняння стану менші, ніж тиск або температура розрахунку, то нами проводилась екстраполяція згідно рекомендацій NIST. Детальний опис та алгоритм застосування положень формалізму Джейнса для розрахунку геохімічних систем, наведений у [17].

Вихідними даними для розрахунків є елементний склад керогену III типу, а також температура і тиск, за яких відбувається його

трансформація. Передбачається, що тривалість такої трансформації є достатньою для досягнення термодинамічної рівноваги, тобто час прямує до безмежності, а термобаричні умови є незмінними. Елементний склад отримано усередненням з декількох досліджень [1, 18, 19] (Ungerer, 2015; Behar, 2008; Тиссо, 1981) із урахуванням даних (Helgeson, 2009). На розрахунок надходив такий склад (у мас. %): С – 73,77, Н – 5,64, О – 17,45, N – 2,16, S – 0,98. Для проведення обчислень авторами складено програмне забезпечення у вигляді макросів MS Excel, а для розрахунку термодинамічних функцій компонентів системи у рідкій та газоподібній фазі застосоване програмне забезпечення з відкрити кодом CoolProp [20].

Пари температур та тисків, які відповідають зонам земної кори з різними тепловими потоками (обрано 40, 75 та 100 мВт/м<sup>2</sup>), відібрано за методикою та складеним емпіричним рівнянням, які детально описано у [17].

### Результати

Результатами обчислень є молярні частки 44 адитивних складових, які описують тверду фазу керогену III для кожної глибини до 20 км включно, та органічних і неорганічних індивідуальних речовин, а саме: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, 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>, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Крім мольних часток, сумою яких перевірялась точність та достовірність розрахунку, нами оцінювались важливі кумуляційні параметри всієї системи – загальна ентропія, енергія Гіббса, ентальпія, потенціали Планка для кожної атомарної складової. Приклад результату розрахунку для ділянки земної кори з тепловим потоком в 75 мВт/м<sup>2</sup> наведено в таблиці 1 (неорганічні компоненти та функції системи) та таблиці 2 (вуглеводневі компоненти та аміак), а мольні частки 44-х адитивних складових (радикалів) твердої фази не показано.

На рис. 2 показана залежність значень загальної ентропії системи кероген III типу – флюїд для всіх теплових потоків, як функція глибини:

З огляду на важливість кількісної оцінки ентропії, яка є функцією стану системи разом із ізобарно-ізотермічним потенціалом, для обраної моделі формалізму слід проаналізувати зміни її характеру з глибиною для всього діапазону умов, що реалізуються в розглянутому діапазоні глибин. Зауважимо, що обрані граничні межі теплових потоків 40-100 мВт/м<sup>2</sup> достатні для опису всіх нафтогазових регіонів України.

Тиск та температура у формалізмі Джейнса характеризують зовнішнє середовище; ми їх

розглядаємо у якості консолідуючого та деструктивного фактору відповідно. Тобто, якщо фактор тиску переважає фактор температури, то відбувається нарощування вуглеводневого ланцюга і, навпаки, надмірний вплив температури призводить до зменшення молекулярної маси індивідуальних компонентів системи згідно з принципом ле Шательє – Брауна.

З рис. 2 випливає, що залежно від теплового потоку консолідуючий вплив тиску на обрану систему в межах глибин 6-13 км переважає руйнівний фактор температури, отже на цих глибинах слід очікувати максимальний вміст важких органічних сполук. Подальше занурення порід, що вміщують ОР, на глибину більшу за 13 км призводить до термічної деструкції синтезованих вище за розрізом високомолекулярних вуглеводнів і може мати вирішальний вплив на генераційний потенціал регіонів з потужними шарами органогенних відкладів.

Відповідно до аналізу рис. 2 діапазон глибин від 6 до 15 км з максимумом 7,5 км можна вважати найбільш придатною для формування вуглеводнів з ОР керогену III типу. Є певні відмінності в залежності ентропії системи від глибини для різних теплових потоків. Для найменшого (40 мВт/м<sup>2</sup>) не спостерігається інверсії ентропії, характерної для 75 та 100 мВт/м<sup>2</sup>, принаймні в межах розглянутих глибин (тобто осадових товщ). Слід припустити наявність гіпотетичної кривої інверсії, яка показана на рис. 2 пунктирною лінією разом із передбачуваною асимптотою, що відокремлює ділянки нарощування ланцюгу від його деструкції.

Для порівняння розрахунків із фактичними даними по родовищах викопних вуглеводнів є оцінка різноманіття ізомерних форм насичених вуглеводнів. Ми пропонуємо для оцінки здатності системи до утворення ізомерних форм алканів використати введений у цій роботі коефіцієнт розгалуження *r*, який обчислюється за формулою:

$$r = \frac{\sum_{i=2}^5 (i-1)v_i}{\sum_2^5 v_i}, \quad (1)$$

де *v* – мольна частка *i*-го компоненту. Під компонентом розуміємо індивідуальний алкан, а *i* – кількість розгалужень (у метані – 0, етан – 1, пропан – 2 і т.д.). Наприклад, коефіцієнт розгалуження для алканових радикалів в структурі керогену III типу, визначений за (1) графічно як функція глибини для всіх теплових потоків, виглядає як на рис. 3.

**Таблиця 1 – Результати розрахунку складу системи кероген III типу – газу для ділянки земної кори з тепловим потоком 75 мВт/м<sup>2</sup> (термодинамічні функції та неорганічні газу)**

h	S	G	H	λ <sub>C</sub>	λ <sub>H</sub>	λ <sub>O</sub>	λ <sub>N</sub>	λ <sub>S</sub>	μ(CO <sub>2</sub> )	μ(H <sub>2</sub> O)	μ(H <sub>2</sub> S)
1	7,92	-31897	-29404	-12,3	8,2	80,7	-14,0	4,6	8,6·10 <sup>-02</sup>	2,4·10 <sup>-04</sup>	9,8·10 <sup>-06</sup>
2	8,02	-32084	-29371	-10,9	7,9	75,5	-11,8	4,7	8,5·10 <sup>-02</sup>	1,8·10 <sup>-03</sup>	4,2·10 <sup>-05</sup>
3	8,20	-31814	-28844	-9,7	7,5	70,9	-10,2	4,9	8,1·10 <sup>-02</sup>	8,0·10 <sup>-03</sup>	1,1·10 <sup>-04</sup>
4	8,40	-31226	-27987	-8,6	7,2	66,8	-8,9	5,2	7,5·10 <sup>-02</sup>	1,9·10 <sup>-02</sup>	2,2·10 <sup>-04</sup>
5	8,53	-30585	-27096	-7,7	6,9	63,1	-7,8	5,5	6,9·10 <sup>-02</sup>	2,9·10 <sup>-02</sup>	3,8·10 <sup>-04</sup>
6	8,62	-29859	-26128	-6,9	6,6	59,9	-6,9	5,7	6,3·10 <sup>-02</sup>	4,0·10 <sup>-02</sup>	5,8·10 <sup>-04</sup>
7	8,68	-28737	-24777	-6,0	6,4	57,0	-5,9	6,2	5,1·10 <sup>-02</sup>	6,1·10 <sup>-02</sup>	7,8·10 <sup>-04</sup>
8	8,67	-27773	-23613	-5,4	6,1	54,4	-5,2	6,4	4,2·10 <sup>-02</sup>	7,6·10 <sup>-02</sup>	9,9·10 <sup>-04</sup>
9	8,65	-26978	-22623	-4,9	5,9	52,1	-4,6	6,6	3,6·10 <sup>-02</sup>	8,6·10 <sup>-02</sup>	1,2·10 <sup>-03</sup>
10	8,54	-25955	-21450	-4,3	5,7	50,0	-3,9	6,9	2,6·10 <sup>-02</sup>	1,0·10 <sup>-01</sup>	1,4·10 <sup>-03</sup>
12	8,31	-24207	-19433	-3,3	5,4	46,5	-2,8	7,5	1,2·10 <sup>-02</sup>	1,3·10 <sup>-01</sup>	1,6·10 <sup>-03</sup>
14	8,20	-22901	-17806	-2,5	5,1	43,5	-2,0	7,9	6,2·10 <sup>-03</sup>	1,4·10 <sup>-01</sup>	1,9·10 <sup>-03</sup>
16	8,16	-21774	-16317	-1,9	4,8	41,0	-1,2	8,2	3,1·10 <sup>-03</sup>	1,4·10 <sup>-01</sup>	2,1·10 <sup>-03</sup>
18	8,19	-20753	-14889	-1,4	4,5	38,8	-0,6	8,5	1,8·10 <sup>-03</sup>	1,4·10 <sup>-01</sup>	2,2·10 <sup>-03</sup>
20	8,23	-19741	-13460	-0,8	4,3	37,0	0,0	8,8	8,8·10 <sup>-04</sup>	1,5·10 <sup>-01</sup>	2,3·10 <sup>-03</sup>

В таблиці 1 результати наведені в таких розмірностях: глибина **h** – км, ентропія **S** – кДж/(моль·К), енергія Гіббса **G** – кДж/моль, ентальпія **H** – кДж/моль, потенціали Планка елементів (**λ**), та мольні частки (**μ**) не мають розмірності.

**Таблиця 2 – Результати розрахунку складу системи кероген III типу – газу для ділянки земної кори з тепловим потоком 75 мВт/м<sup>2</sup> (вуглеводневі газу та аміак)**

h	Мольна частка μ								
	(C <sub>1</sub> )	(C <sub>2</sub> )	(C <sub>3</sub> )	(n-C <sub>4</sub> )	(i-C <sub>4</sub> )	(n-C <sub>5</sub> )	(i-C <sub>5</sub> )	(neo-C <sub>5</sub> )	(NH <sub>3</sub> )
1	2,0·10 <sup>-01</sup>	2,5·10 <sup>-04</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,8·10 <sup>-06</sup>	4,9·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-07</sup>	9,5·10 <sup>-07</sup>	4,7·10 <sup>-07</sup>	2,4·10 <sup>-02</sup>
2	2,0·10 <sup>-01</sup>	3,3·10 <sup>-04</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,0·10 <sup>-06</sup>	2,3·10 <sup>-06</sup>	3,9·10 <sup>-08</sup>	2,9·10 <sup>-07</sup>	1,1·10 <sup>-07</sup>	2,4·10 <sup>-02</sup>
3	2,0·10 <sup>-01</sup>	2,6·10 <sup>-04</sup>	5,2·10 <sup>-06</sup>	2,9·10 <sup>-07</sup>	5,5·10 <sup>-07</sup>	6,4·10 <sup>-09</sup>	4,1·10 <sup>-08</sup>	1,3·10 <sup>-08</sup>	2,4·10 <sup>-02</sup>
4	1,9·10 <sup>-01</sup>	1,8·10 <sup>-04</sup>	2,1·10 <sup>-06</sup>	6,6·10 <sup>-08</sup>	1,1·10 <sup>-07</sup>	8,5·10 <sup>-10</sup>	4,7·10 <sup>-09</sup>	1,2·10 <sup>-09</sup>	2,4·10 <sup>-02</sup>
5	1,8·10 <sup>-01</sup>	1,3·10 <sup>-04</sup>	9,7·10 <sup>-07</sup>	1,8·10 <sup>-08</sup>	2,6·10 <sup>-08</sup>	1,5·10 <sup>-10</sup>	7,2·10 <sup>-10</sup>	1,6·10 <sup>-10</sup>	2,4·10 <sup>-02</sup>
6	1,7·10 <sup>-01</sup>	9,4·10 <sup>-05</sup>	5,2·10 <sup>-07</sup>	6,6·10 <sup>-09</sup>	8,4·10 <sup>-09</sup>	3,7·10 <sup>-11</sup>	1,6·10 <sup>-10</sup>	3,1·10 <sup>-11</sup>	2,3·10 <sup>-02</sup>
7	1,6·10 <sup>-01</sup>	5,4·10 <sup>-05</sup>	1,7·10 <sup>-07</sup>	1,2·10 <sup>-09</sup>	1,4·10 <sup>-09</sup>	3,9·10 <sup>-12</sup>	1,5·10 <sup>-11</sup>	2,6·10 <sup>-12</sup>	2,3·10 <sup>-02</sup>
8	1,5·10 <sup>-01</sup>	3,9·10 <sup>-05</sup>	8,8·10 <sup>-08</sup>	4,3·10 <sup>-10</sup>	4,4·10 <sup>-10</sup>	9,8·10 <sup>-13</sup>	3,5·10 <sup>-12</sup>	5,3·10 <sup>-13</sup>	2,3·10 <sup>-02</sup>
9	1,4·10 <sup>-01</sup>	3,2·10 <sup>-05</sup>	6,2·10 <sup>-08</sup>	2,4·10 <sup>-10</sup>	2,3·10 <sup>-10</sup>	4,6·10 <sup>-13</sup>	1,5·10 <sup>-12</sup>	2,0·10 <sup>-13</sup>	2,2·10 <sup>-02</sup>
10	1,3·10 <sup>-01</sup>	2,2·10 <sup>-05</sup>	3,0·10 <sup>-08</sup>	8,3·10 <sup>-11</sup>	7,2·10 <sup>-11</sup>	1,1·10 <sup>-13</sup>	3,4·10 <sup>-13</sup>	4,1·10 <sup>-14</sup>	2,2·10 <sup>-02</sup>
12	1,1·10 <sup>-01</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	9,3·10 <sup>-09</sup>	1,4·10 <sup>-11</sup>	1,0·10 <sup>-11</sup>	1,0·10 <sup>-14</sup>	2,7·10 <sup>-14</sup>	2,8·10 <sup>-15</sup>	2,1·10 <sup>-02</sup>
14	1,1·10 <sup>-01</sup>	8,4·10 <sup>-06</sup>	4,6·10 <sup>-09</sup>	4,5·10 <sup>-12</sup>	3,0·10 <sup>-12</sup>	2,3·10 <sup>-15</sup>	5,6·10 <sup>-15</sup>	4,9·10 <sup>-16</sup>	2,1·10 <sup>-02</sup>
16	1,0·10 <sup>-01</sup>	6,4·10 <sup>-06</sup>	2,6·10 <sup>-09</sup>	1,8·10 <sup>-12</sup>	1,1·10 <sup>-12</sup>	6,9·10 <sup>-16</sup>	1,5·10 <sup>-15</sup>	1,2·10 <sup>-16</sup>	2,1·10 <sup>-02</sup>
18	1,0·10 <sup>-01</sup>	5,5·10 <sup>-06</sup>	1,9·10 <sup>-09</sup>	1,1·10 <sup>-12</sup>	6,0·10 <sup>-13</sup>	3,5·10 <sup>-16</sup>	7,0·10 <sup>-16</sup>	4,9·10 <sup>-17</sup>	2,1·10 <sup>-02</sup>
20	9,8·10 <sup>-02</sup>	4,2·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-09</sup>	4,7·10 <sup>-13</sup>	2,3·10 <sup>-13</sup>	1,1·10 <sup>-16</sup>	2,0·10 <sup>-16</sup>	1,3·10 <sup>-17</sup>	2,1·10 <sup>-02</sup>

Як свідчить аналіз рис. 3, зі збільшенням глибини значення **r** монотонно зростає (за винятком ділянок мінімальної прогрітості, де на найглибших горизонтах спостерігається його незначне зменшення). Зростання **r** відповідає збільшенню кількості розгалужених форм алканів над нормальними (нерозгалуженими). Ми вважаємо, що збільшення значення **r** свідчить про фосилізацію первинної ОР і підтверджує загальнотеоретичні міркування про спрямова-

ність процесів трансформації керогену із зануренням, що опосередковано доводиться чисельними дослідженнями з його піролізу [4].

Водночас, тенденції зміни **r** у газорідинно-му флюїді, який знаходиться у термодинамічній рівновазі із керогеном, представленому у модельній системі рядом від метану до пентанів включно, вказують на зворотний процес, коли із зануренням коефіцієнт розгалуження швидко зменшується, як показано на рис. 4.

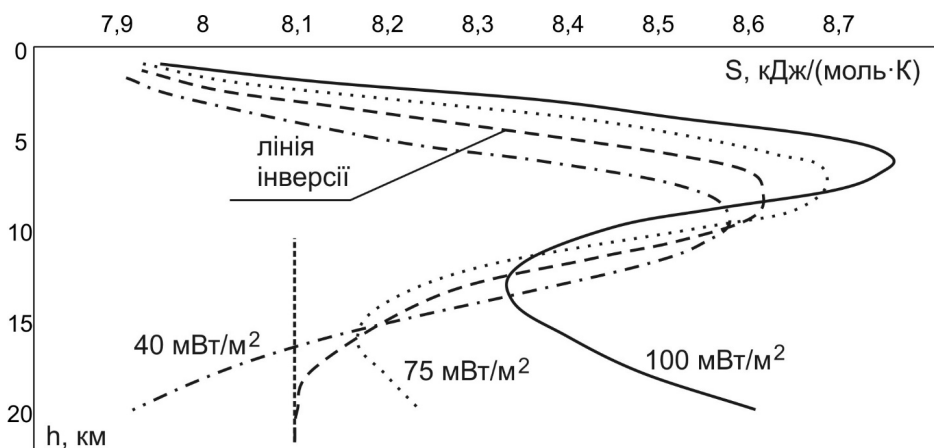


Рисунок 2 – Загальна ентропія системи кероген III типу – флюїд як функція глибини

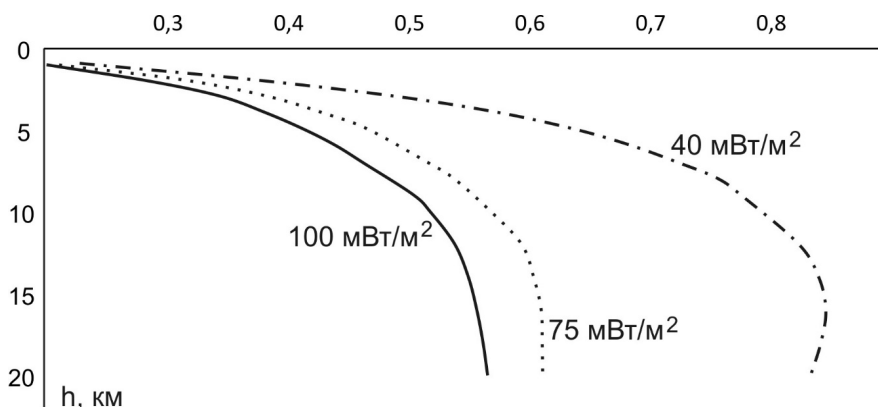


Рисунок 3 – Коефіцієнт розгалуження для твердої фази

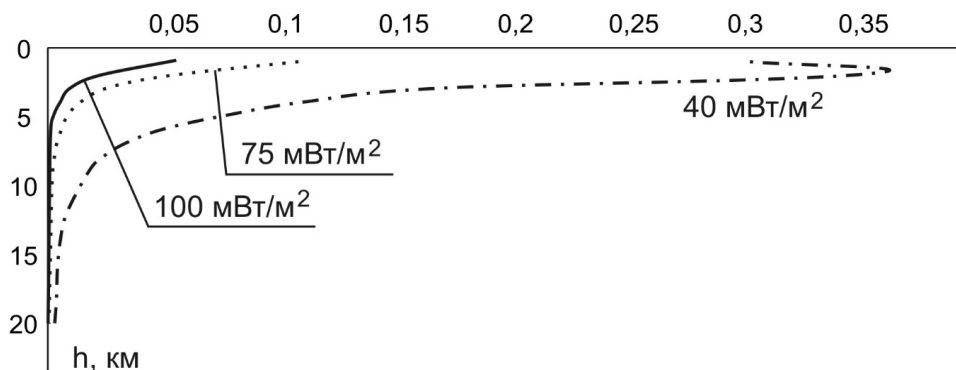


Рисунок 4 – Коефіцієнт розгалуження для газорідного флюїду

Поведінка алканів, яка ілюструється кривими на рис. 4, свідчить, вочевидь, про активний процес деполімеризації, який відбувається із зануренням внаслідок переважання фактору температури над тиском, як це припускалось вище. Винятком є ділянки найменшої прогрітості, де спостерігається незначна, але чітка інверсія в ділянці помірних глибин із максимумом 2 км.

Важливим параметром, який визначає цінність та ймовірність знаходження у нафтоматеринських породах родовищ вуглеводнів, є здатність ОР в процесі трансформацій виділяти газ. Газогенеративну здатність ОР ( $\Gamma_z$ ) визначаємо

у  $\text{нм}^3/\text{кг}$  органічної безводної маси керогену, та розраховуємо за формулою:

$$\Gamma_z = \frac{V_m \cdot \sum_{i=1}^{12} v(i.k.)_i}{\sum_{i=1}^{44} M_i v(\text{рад.})_i}, \quad (2)$$

де  $v$  – мольна частка компоненту,  
 $M_i$  – молярна маса  $i$ -го компоненту, в  $\text{г/моль}$ ,  
 $V_m$  – об'єм моля речовини у газовому стані (прийнято  $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ),  
 $i.k.$  – індекс, що відповідає індивідуальному компоненту системи,

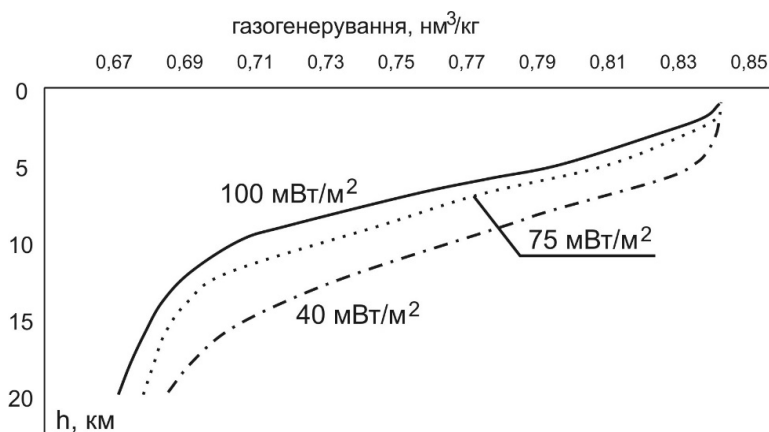


Рисунок 5 – Газогенеративний потенціал керогену III типу (за формулою 2) як функція глибини

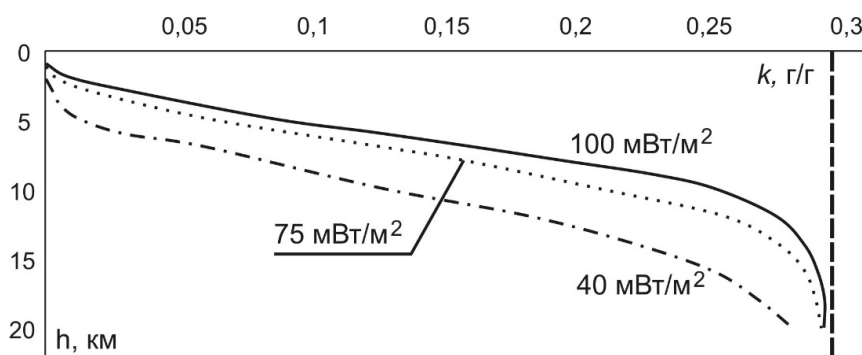


Рисунок 6 – Співвідношення маси води до керогену III типу як функція глибини та теплового потоку

*рад.* – індекс, що вказує на радикал з адитивної моделі за ван Кревеленом.

Результати визначення газогенеративної здатності керогену III типу для всіх теплових потоків за формулою (2) наведено на рис. 5.

З рис. 5 очевидно, що для всіх теплових потоків із заглибленням спостерігається незначне, але виражене зменшення газогенеративної здатності керогену III типу. Цей процес відповідає уявленню про «зрілість» керогену [4], зі зростанням якої відбувається карбонізація, втрата водню та, відповідно, зменшення здатності до продукування газоподібних вуглеводнів.

Як зазначено в наших попередніх роботах [21], моделювання трансформації ОР формалізмом Джейнса дає можливість достовірно визначати кількість води, яка знаходиться у рівновазі із флюїдами та твердою фазою. За отриманими у вищенаведених розрахунках даними визначено відношення маси води до керогену:

В початковому стані системи, який описується елементним складом та термобаричними умовами, нами не передбачається окремого введення мольної частки води. Тобто обчислюється склад системи, яка спочатку являє собою лише безводний кероген III типу, що безмеж-

ний час перебуває в замкненій системі за певних тиску та температури. Вода, кількість якої обчислена за розробленою моделлю, є продуктом деструкції керогену III типу, тобто не йдеться про «мокрый» піроліз або гідролітичне диспропорціонування за Хелгесоном [22].

Подібно до алюмосилікатних порід із зачуренням ОР виділяє воду, але цей процес, як свідчить рис. 6, не є нескінченним, і при вичерпанні ресурсу водню генерування води речовиною керогену III типу припиняється за відношення вода/кероген  $\approx 0,3$ . Цілком логічно, що при більшому тепловому потоці в породних масивах відбувається швидша дегідратація ОР.

Для кількісного опису процесу генерування води матриксом керогену ми пропонуємо використати константу рівноваги дегідратації ( $Kd$ ), яку визначаємо так:

$$Kd = \frac{v_{H_2O} \cdot v_{-CH_3}}{v_{CH_4} (v_{-OH} + v_{-COOH})}, \quad (3)$$

де  $v$  – мольна частка компонента, а наявність в індексі символу «-» (наприклад,  $-CH_3$ ) вказує на адитивну складову керогену III типу. Ця константа описує складний хімічний процес, в якому прекурсорами утворення води є базові киснево-вмісні радикали (гідроксильна та кар-



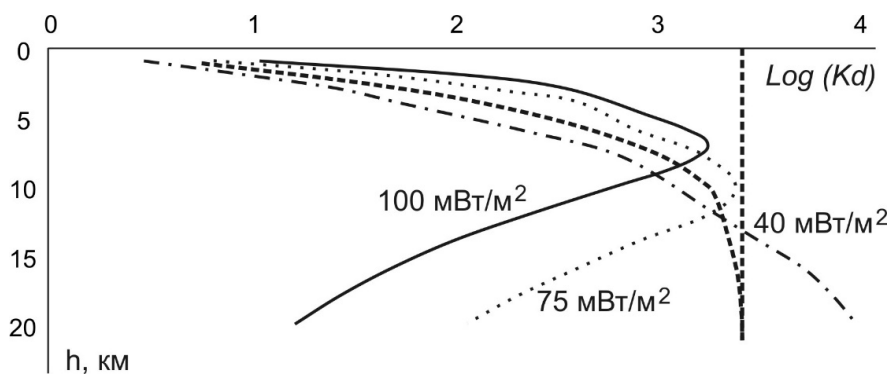


Рисунок 7 – Константа реакції дегідратації керогену як функція глибини

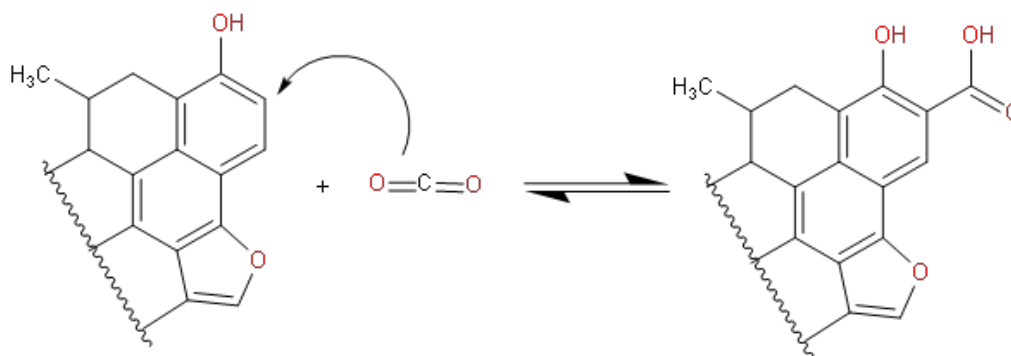


Рисунок 8 – Схема приєднання CO<sub>2</sub> до матриксу керогену із утворенням карбоксильної групи

боксильна групи), які за обраних термобаричних умов відщеплюються від макромолекули керогену із захопленням додаткового водню, джерелом якого є метан. Другим продуктом цієї реакції є метильна група (відповідно відбувається метилювання керогенового матриксу). Графічно залежність десятичного логарифму константи реакції дегідратації від глибини для розглянутих теплових потоків наведена на рис. 7.

На відміну від валового виділення води (рис. 6), константа реакції дегідратації демонструє складну залежність від глибини та теплового потоку. Загалом наявна тенденція до зростання значення  $Kd$  в діапазоні 6-10 км для всіх теплових потоків, що означає переважання процесу виділення води над її хімічним зв'язуванням. Після досягнення максимуму дегідратації при достатньому тепловому потоці відбувається зворотний процес, який пояснюється значним зростанням хімічної активності води на великих глибинах [8] та полягає у перерозподілі водню та кисню між іншими компонентами системи, як флюїдним так і твердою фазою. Винятком є слабкопрогріті зони, для яких подібна інверсія не спостерігалась. На рис. 6 також наведена штрихова лінія інверсії, яка обмежена асимптотою із значенням  $Kd \approx 2500$  ( $\text{Log } Kd = 2,4$ ).

В літературі, присвяченій хімізму перетворень ОР на пост-седиментаційному етапі, розглядаються 4 основні реакції із нарощуванням молекулярної маси продукту, що описані у вступній частині – реакція Маяра, поліконденсація фенолів, окисне зшивання поліненасичених жирних кислот та естерифікація між жирними кислотами та фенолами. Ще один тип реакцій, який може призвести до зростання молекулярної маси продукту трансформації керогену III типу, є синтез за Кольбе-Шміттом. Суть реакції полягає у зворотному приєднанні молекули CO<sub>2</sub> до матриксу керогену із утворенням карбоксильної групи [23], як показано на рис. 8.

Для опису процесу карбоксилізації-декарбоксилізації керогену III типу вуглекислим газом в процесі катагенезу нами обчислена константа рівноваги  $Kk$  за формулою 4:

$$Kk = \frac{v_{-COOH} \cdot v_{Ar}}{v_{CO_2} \cdot v_{Ar-H}}, \quad (4)$$

де  $v$  – мольна частка компоненту, а індекси відповідають:  $-COOH$  – карбоксильна група керогену,  $Ar$  – вуглець в ароматичному кільці, сполучений з радикалом, відмінним від водню, але не третинний,  $Ar-H$  – вуглець в ароматичному кільці сполучений з воднем, CO<sub>2</sub> – вільний вуглекислий газ (див. табл. 1).

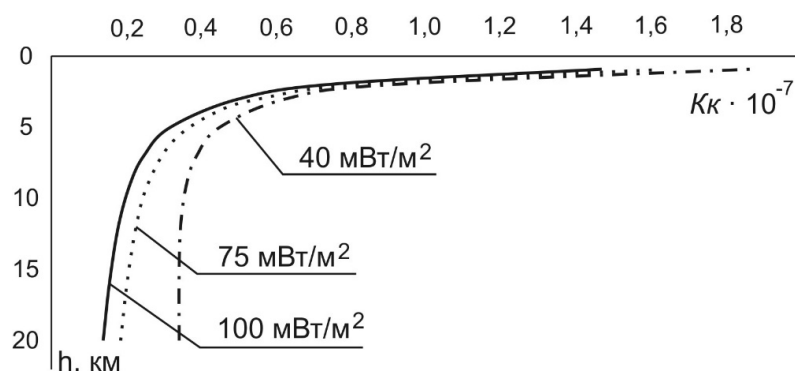


Рисунок 9 – Константа рівноваги реакції Кольбе-Шмітта як функція глибини

За результатами обчислень побудовано графік залежності  $Kk$  від глибини та теплового потоку, який подано на рис. 9.

З рис. 9 випливає, що в межах глибин до 5 км для системи “кероген III типу – газ” характерною є реакція декарбоксілізації із утворенням вільного вуглекислого газу. Із зростанням глибини вплив тиску стає вагомим, темпи декарбоксілізації сповільнюються, а для ділянок найменшої прогрітості спостерігається слабо виражений зворотний процес карбоксілізації. Малі значення константи  $Kk$  свідчать про незначний внесок реакції Кольбе-Шмітта у нарощування молекулярної маси органічної речовини керогену III типу в пост-седиментаційних процесах.

### Висновки

Методи термодинамічного моделювання, засновані на формалізмі Джейнса, дають можливість кількісно визначати компоненти складних систем типу тверда речовина/флюїд для випадків, коли твердою речовиною є кероген III типу, а флюїдом – суміш вуглеводневих та неорганічних сполук, які знаходяться в рідкому, газоподібному та надкритичному стані, залежно від термобаричних умов, якими керує глибина залягання.

Аналіз змін загальної ентропії системи з глибиною засвідчив, що консолідуючий вплив тиску є вагомим фактором, що впливає на склад геохімічної системи, що включає кероген III типу, у діапазоні глибин 6-13 км, в той самий час із подальшим зануренням переважає деструктивний фактор температури. За ентропією встановлено, що діапазон глибин від 6 до 15 км з максимумом 7,5 км можна вважати найбільш придатною для формування вуглеводневого флюїду з керогену III типу.

Запропоновані та розраховані в цій роботі коефіцієнти розгалуженості для твердої (керогену III типу) та газо-флюїдної фази підтверджують експериментальні роботи з оцінки

спрямованості процесів трансформації керогену із зануренням органівміщуючих порід, а встановлений термодинамічним моделюванням газогенеративний потенціал керогену монотонно зменшується із заглибленням, що також відповідає уявленню про його еволюцію.

Встановлений складний характер рівноваги між конституційною водою та керогеном, залежно від теплового потоку та глибини. Для аналізу цієї рівноваги запропонована проста константа рівноваги дегідратації, яка узагальнює перетворення води в матриці керогенів на прикладі їхнього III типу. Обчислена константа рівноваги реакції Кольбе-Шмітта показала, що незалежно від теплового потоку, із зростанням глибини темпи декарбоксілізації керогену зменшуються внаслідок зсуву рівноваги вліво, а сам внесок цієї реакції у перетворення керогену є незначним, з огляду на її порядок.

### Література

1. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. Москва: Мир, 1981.
2. Yamamoto S., Ishiwatari R. A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances–II. Protein-based melanoidin model. *Organic Geochemistry*. 1989. No 14(5). P. 479-489.
3. Larter S.R., Douglas A.G. Melanoidins – kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980. No 44 (12). P. 2087-2095.
4. Vandembroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 2007. No 38 (5). P. 719–833.
5. Stevenson F.J., Butler J.H. Chemistry of humic acids and related pigments. *Organic geochemistry*. 1969. P. 534-557. Springer, Berlin, Heidelberg.
6. Harvey G.R., Boran D.A., Chesal L.A., Tokar J.M. The structure of marine fulvic and

humic acids. *Marine Chemistry*. 1983. No 12. P. 119–132.

7. Schnitzer M. Humic substances: chemistry and reactions. *Developments in soil science*. 1978. Vol. 8. P. 1-64. Elsevier.

8. Чекалюк Э. Б. Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. Киев: Наукова думка, 1971.

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

10. Jaynes E. T. Information theory and statistical mechanics. *Physical review*. 1957. No 106(4). P. 620.

11. Vandenbroucke M. Kerogen: from types to models of chemical structure. *Oil & gas science and technology*. 2003. No 58(2). P. 243-269.

12. Зеленко Ю. М., Дзюба О. В., Карпенко О. М. Просторове поширення типів керогену на основі обробки даних методу піролізу зразків в межах Дніпровсько-Донецької западини. *Геоінформатика*. 2016. № 3 (59). С. 20-24.

13. Павлюк М. І. Геодинамічна еволюція та нафтогазоносність Азово-Чорноморського і Баренцевоморського периконтинентальних шельфів. Львів: ТзОВ "ПРОМАН", 2014.

14. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Київ: Ніка-Центр, 2014.

15. Колтун Ю. В. Еволюція чорносланцевих товщ та генерація вуглеводнів в межах давньої континентальної окраїни Тетису (Українські Карпати та суміжні території). *Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України*. 2008. № 1. С. 87-92.

16. Любчак О.В., Хоха Ю.В., Яковенко М.Б. Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів Східних Карпат за формалізмом Джейнса. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, серія "Геологія. Географія. Екологія"*. 2018. № 49. С. 83-94.

17. Khokha Yu. V., Yakovenko M. B., Lyubchak O.V. Entropy maximization method in thermodynamic modelling of organic matter evolution at geodynamic regime changing. *Geodynamics*. 2020. No 2 (29). P. 79-88.

18. Ungerer P., Collell J., Yiannourakou M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity. *Energy & Fuels*. 2015. No 29 (1). P. 91-105.

19. Behar F., Lorant F., Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. *Organic Geochemistry*. 2008. No 39(1). P. 1-22.

20. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemort V. Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. No 53(6). P. 2498-2508.

21. Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. Термодинаміка трансформації керогену II типу. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 3 (180). С. 25–40.

22. Helgeson H.C., Richard L., McKenzie W.F., Norton D.L., Schmitt A. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. No 73(3). P. 594-695.

23. Lindsey A.S., Jeskey H. The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chemical Reviews*. 1957. No 57 (4). P. 583-620.

### References

1. Tisso B., Velte D. *Образование и распространение нефти*. Москва: Mir, 1981. [in Russian]

2. Yamamoto S., Ishiwatari R. A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances—II. Protein-based melanoidin model. *Organic Geochemistry*. 1989. No 14(5). P. 479-489.

3. Larter S.R., Douglas A.G. Melanoidins – kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980. No 44 (12). P. 2087-2095.

4. Vandenbroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 2007. No 38 (5). P. 719–833.

5. Stevenson F.J., Butler J.H. Chemistry of humic acids and related pigments. *Organic geochemistry*. 1969. P. 534-557. Springer, Berlin, Heidelberg.

6. Harvey G.R., Boran D.A., Chesal L.A., Tokar J.M. The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*. 1983. No 12. P. 119–132.

7. Schnitzer M. Humic substances: chemistry and reactions. *Developments in soil science*. 1978. Vol. 8. P. 1-64. Elsevier.

8. Xhekaliuk E. B. Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. Киев: Наукова думка, 1971. [in Russian]

9. Khokha Yu. V. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності. Київ: Наукова думка, 2014. [in Ukrainian]

10. Jaynes E. T. Information theory and statistical mechanics. *Physical review*. 1957. No 106(4). P. 620.
11. Vandenbroucke M. Kerogen: from types to models of chemical structure. *Oil & gas science and technology*. 2003. No 58(2). P. 243-269.
12. Zelenko Yu. M., Dziuba O. V., Karpenko O. M. Prostorove poshyrennia typiv kerogenu na osnovi obrobky danykh metodu pirolizu zrazkiv v mezhakh Dniprovsko-Donetskoï zapadyny. *Geoinformatyka*. 2016. No 3 (59). P. 20-24. [in Ukrainian]
13. Pavliuk M. I. Geodynamichna evoliutsiia ta naftogazonosnist Azovo-Chornomorskogo i Bererntsevomorskogo perykontynentalnykh shelfiv. Lviv: PROMAN, 2014. [in Ukrainian]
14. Netradytsiini dzherela vuglevodniv Ukrainy. Kyiv: Nika-Tsentr, 2014. [in Ukrainian]
15. Koltun Yu. V. Eevoliutsiia chorno-slantsevykh tovshch ta generatsiia vuglevodniv v mezhakh davlioi kontynentalnoi okrainy Tetisu (Ukrainski Karpaty ta sumizhni terytorii). *Zbirnyk naukovykh prats Instytutu geologichnykh nauk NAN Ukrainy*. 2008. No 1. P. 87-92. [in Ukrainian]
16. Liubchak O.V., Khokha Yu.V., Yakovenko M.B. Spivvidnoshennia strukturnykh elementiv vuglevodnevoi skladovoi argilitiv Shkhidnykh Karpat za formalizmom Jeinsa. *Visnyk Kharkivskogo natsionalnogo universytetu imeni V.N.Karazina, seriia "Geologiya. Geografiia. Ekologiya"*. 2018. No 49. P. 83-94. [in Ukrainian]
17. Khokha Yu. V., Yakovenko M. B., Lyubchak O.V. Entropy maximization method in thermodynamic modelling of organic matter evolution at geodynamic regime changing. *Geodynamics*. 2020. No 2 (29). P. 79-88.
18. Ungerer P., Collett J., Yiannourakou M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity. *Energy & Fuels*. 2015. No 29 (1). P. 91-105.
19. Behar F., Lorant F., Lewan M. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. *Organic Geochemistry*. 2008. No 39(1). P. 1-22.
20. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemort V. Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. No 53(6). P. 2498-2508.
21. Khokha Yu., Liubchak O., Yakovenko M. Termodynamika transformatsii kerogenu II typu. *Geologiya i geokhimiia goriuchykh kopalyn*. 2019. No 3 (180). P. 25-40. [in Ukrainian]
22. Helgeson H.C., Richard L., McKenzie W.F., Norton D.L., Schmitt A. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. No 73(3). P. 594-695.
23. Lindsey A.S., Jeskey H. The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chemical Reviews*. 1957. No 57 (4). P. 583-620.