

Юрій ХОХА, Олександр ЛЮБЧАК, Мирослава ЯКОВЕНКО

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

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМУ НА ГАЗОГЕНЕРАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

Розглянуто експерименти зі штучного «дозрівання» гумінових кислот, керогену, модельних сумішей органічних сполук та окремих вуглеводнів тривалістю до 4000 год, проведені в широкому діапазоні тисків та температур. Проаналізовано тенденції в зміні складу газів, утворених під час дослідів упродовж певного часу. Встановлено, що в розглянутих експериментах не досягається стан термодинамічної рівноваги; вони показують лише тенденції в змінах твердої, рідкої та газової фаз. Розроблена методика термодинамічного моделювання штучного дозрівання органічних сполук у процесі катагенезу, яка базується на формалізмі Джайнеса. Проведено розрахунок рівноважної концентрації газів у контакті з гуміновою речовиною, залежно від температури. Результати розрахунку добре узгоджуються із тенденціями, показаними експериментальними дослідженнями.

Ключові слова: газогенерація, гумінові кислоти, катагенез, формалізм Джайнеса, рівноважна термодинаміка.

Постановка проблеми. Створення адекватної моделі перетворень, які відбуваються з органічними сполуками природного походження в процесі діагенезу та катагенезу, є надзвичайно важливим кроком у контексті пояснення механізмів та прогнозування масштабів нафто- та газогенезису в осадовій товщі. Проблематика зазначених перетворень входить у завдання органічної геохімії. Останні три десятиліття це відгалуження геохімії продемонструвало значний прогрес, який легко оцінити за кількістю публікацій у рецензованих профільних журналах.

Такий прискорений розвиток пояснюється двома аспектами. По-перше, це активна розробка дієвих гіпотез перетворень (у спеціальній літературі «дозрівання» або «maturation») первинного органічного матеріалу, унаслідок яких утворюються газоподібні та рідкі суміші, що формують поклади нафти, газу та газоконденсату (Tissot, Welte, 1984). По-друге, розвиткові посприяла доступність високоточного претензійного обладнання, такого як ІЧ-спектроскопія з Фур'є-трансформацією та хроматографія із використанням надзвичайно чутливого мас-спектрометричного детектора. З часом сформувалася велика база відомостей щодо змін органічної речовини в геологічних умовах, як функції часу, температури, тиску, умов контакту з породами, редокс-умов та ін.

Мабуть, найважливішим питанням у галузі органічної геохімії, яке стоїть перед дослідниками, є практичне застосування моделей, а саме – визначення здатності порід, насичених органічною речовиною (ОР), у процесі послідовних трансформацій утворювати рідкі та газоподібні вуглеводні. Існує думка, що первинним компонентом для такої деструкції є низка органічних сполук із мінімальною здатністю до біодеградації (Tissot, 1984; Experimental simulation..., 1995; Behar et al., 2010). Кінетика діагенезу, з урахуванням помірних температур та тисків, слабо піддається аналізу із застосуванням наявного аналітичного апарату фізичної хімії, тому зусилля сконцентровані на катагенетичних та метагенетичних перетвореннях.

Історія вивчення проблеми. Різного роду міркування емпіричного характеру, щодо механізмів перетворень ОР у породному масиві, обов'язково мають підтверджуватися дослідями (Wuu-Liang, 1996; Monthioux et al., 1995; Hydrocarbon gas generation..., 2017; Planche, 1996; Influence..., 1995; The effect..., 2009; Price, Wenger, 1992; Domini, 1991; Landais et al., 1994; Stalker et al., 1994). Експериментальним моделюванням процесу перетворення ОР при зміні температури і тиску, характерних для процесу катагенезу, присвячено чимало літератури. Усі експерименти проводять таким способом: зразок досліджуваної речовини вносять у герметичний (інколи відкритий) контейнер із подальшим нагріванням у широкому часовому діапазоні – від десятків хвилин до декількох місяців. У процесі відтворення умов осадової товщі в контейнері, крім збільшення температури, дослідники створювали надлишковий тиск, переважно закачуванням інертного газу аргону. Наприкінці досліді з допомогою методів аналітичної хімії встановлюють зміни хімічної будови твердого зразка та склад газів (рідких компонентів), одержаних при деструкції. Для аналізу твердої фази основним інструментом є метод Rock-Eval, визначення відбивної здатності вітриніту та інфрачервоного спектроскопія, гази аналізують хроматографією, переважно із використанням детектора-катарометра. Бітуми та рідка фаза підлягають переважно хроматографічному дослідженню з мас-спектрометричним встановленням складу продуктів.

Для експериментів найчастіше обирали породу, що містить кероген. Окремі досліді виконані із використанням виділених з природних джерел гіпотетичних протосполук, що беруть участь у нафто- та газогенерації за механізмом деструкції органічної речовини, наприклад, бітумів, гумінових кислот або лігніну. Вилучення проводилося екстракцією різноманітними розчинниками та їхніми сумішами. Найбільш коректним, на нашу думку, для встановлення кінетики та термодинаміки процесів зменшення молекулярної ваги природних нерегулярних полімерів є досліді, що використовують модельні речовини, хімічна будова яких заздалегідь відома з аналітичною точністю (Domini, 1991).

Результати цих дослідів безцінні для створення та верифікації емпіричних методів, заснованих на хімічній кінетиці та термодинаміці. У попередніх роботах (Хоха і ін., 2013; Любчак і ін., 2018) нами запропонований новий підхід для кількісної оцінки змін, які відбуваються з ОР у закритих системах, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги. На відміну від широко відомих теорій типу гідролітичного диспропорціонування (A chemical

and thermodynamic model... , 2009), ми відмовилися від використання модельних структур керогену чи інших гіпотетичних сполук-попередників, а зосередилися на можливостях теорії інформації Клода Шеннона, у формалізації Едвіна Томпсона Джайнеса (E. T. Jaynes). Цей потужний інструмент був популяризований М. Трайбусом (Трайбус, 1970), який послідовно вивів усі термодинамічні функції із застосування положень термодинаміки максимальної ентропії.

Основна причина вибору саме формалізму Джайнеса полягала в початковій невизначеності зі структурою вихідної речовини, яка складає ОР. Загальноновизнано, що ОР не являє собою індивідуальної сполуки із сталим (у певних межах) набором атомарних груп, які можна визначити та квантифікувати традиційними фізико-хімічними методами. Радше, ми маємо справу із сумішшю нерегулярних полімерів, що утворені представниками декількох груп органічних речовин – насамперед, гідрооксикарбоновими ароматичними кислотами, які є базовими структурними одиницями гумінових кислот, лігніну та інших стійких до бактеріальних ферментів полімерів рослинного походження; ароматичними поліконденсованими ядрами, які подекуди включають оксигено-, сульфуро- та нітрогеновмісні гетероцикли, та, звісно, полісахаридами з β -етерним зв'язком між мономерами.

Застосування положень формалізму Джайнеса до хімічної структури органічної сполуки, представленої адитивною моделлю, дозволяє встановити найбільш імовірний 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, які вичерпно описують будову органічної речовини. Вихідні дані для розрахунку – елементний склад ОР (атомарний відсоток Карбону, Гідрогену, Оксигену, Нітрогену та Сульфуру), температура та тиск у системі. Жодних додаткових припущень в обчислення не вноситься. Результат – несуперечливий розподіл цих елементів між атомарними угрупованнями (адитивні складові можна уявити як елементарні цеглинки, з яких можна побудувати будь-яку органічну сполуку), за якого структура має максимальну ентропію та мінімальну енергію Гіббса, отже, є рівноважною.

Слід зауважити, що вихідні полімери, які складають основу ОР, не є сполуками, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги. Це твердження не потребує доведень – якщо б вони були в стані рівноваги, то із зануренням в осадову товщу з ними не відбувалося б жодних суттєвих змін. Якщо, припустимо, у розрахункову систему ввести атомарний відсотковий склад гумінових кислот (як це робитимемо далі) і температуру, що відповідає денній поверхні, то після визначення розподілу атомарних груп ми не побачимо пропорційного відношення структур, характерних для цього класу сполук. Це також є наслідком термодинамічної нерівноважності, характерної для біогенних полімерів.

З іншого боку, будь-яка система прямує до гіпотетичної, кінцевої та недосяжної рівноваги, через безмежну низку квазірівноважних станів, кожен з яких має свій набір потенціалів для адитивних складових. Серед них реалізуються різноманітні структури, характерні для ОР на різних етапах катагенезу. Метод Монте-Карло, використаний для пошуку результату, що

характеризується максимальною ентропією для усієї системи загалом, насправді видає всі можливі рішення, які попередньо слід вважати квазірівноважними. Вони являють собою локальні мінімуми серед рішень системи рівнянь з чотирма невідомими методом Ньютона–Рафсона (тобто в чотиривимірному просторі), які на цьому етапі розрахунків не розглядаються, оскільки шукається абсолютний мінімум. Цілком вірогідно, що серед цих рішень є такі, за якими в рівновазі знаходиться лігнін, гумінові кислоти або інші відомі органічні полімери на початкових стадіях діагенезу.

Уперше метод моделювання змін хімічної будови ОР у стані термодинамічної рівноваги із використанням формалізму Джйнеса був застосований до двох твердих сумішей органічних полімерів: бітумів аргілітів Українських Карпат (менілітових сланців) та вугілля марки «черемхітове» Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну (Хоха і ін., 2013; Любчак і ін., 2018). Діапазон температур в обох дослідях становив 300–600 К, тиск не враховувався з огляду на відсутність у системі газової фази. Саме це становило проблему в інтерпретації результатів розрахунків. Незважаючи на відповідність загальних тенденцій у зміні відносного та абсолютного вмісту окремих адитивних груп відомим лабораторним дослідом (залежно від температури), очевидною була потреба у введенні газової фази в розрахункову систему. До прикладу, Оксиген, за відсутності можливості утворення оксидів вуглецю та води, концентрувався в карбоксильній групі, вміст якої був явно завищеним і не відповідав даним інфрачервоної спектроскопії для керогену, бітумів, вугілля різного ступеня метаморфізації та гумінових кислот. Аналогічно, Сульфур був практично повністю представлений тіоловою (меркаптановою) групою і значно менше – циклічною сіркою, хоча аналіз ОР показує зворотню картину. Причиною цього явища ми вважаємо відсутність сірководню в рівновазі з твердою фазою. Таким чином, наступним етапом розвитку розробленого нами методу є введення в систему газової фази, що моделює газогенерацію в процесі катагенезу ОР.

Мета. Метою цієї роботи є моделювання термодинамічними методами процесу утворення чотирьох найбільш розповсюджених газів, що генеруються в умовах осадової товщі, а саме: CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2S , у рівновазі з гуміновими кислотами, як модельною ОР. Базою для обчислень є формалізм Джйнеса у сполученні з адитивно-груповим методом розрахунку енергії Гіббса утворення органічних речовин авторства ван Кревелена (van Krevelen, Chermín, 1951). Енергії Гіббса газових компонентів для заданих температури визначалися квантово-механічними методами, переважно «гармонічного осцилятора – жорсткого ротатора», за рекомендаціями Сталла (Сталл и др., 1971).

Виклад основного матеріалу. Вхідними даними для обрахунку є елементний склад органічної речовини та температура, для яких визначається рівноважний склад твердої та чотирикомпонентної газової фази. Серед сполук, що пропонуються в якості первинних у газогенерації, наявні гумінові кислоти, які знаходять у торфі, вугіллі низької метаморфізації, сланцевих породах і т. д. Структура гумінових кислот досліджена в багатьох роботах (Yonebayashi, Hattori, 1988; Tsutsuki, Kuwatsuka, 1978; Rice, McCarthy, 1991); встановлено, що вони складаються із з'єднаних карбонільними, алкановими чи етерними містками ароматичних кілець, у яких Гідроген частково заміщений

карбоксильними або гідроксильними групами. Серед інших атомарних груп виявлена достатньо велика кількість спиртового гідроксилу. Також у структурі гумінових кислот наявні уронові кислоти, гексози та амінокислоти. Дослідження проводили як хімічними методами, так і спектральними. За основу для розрахунків обрано елементний склад гумінових кислот, медіана за даними для 410 зразків з усього світу (Rice, McCarthy, 1991), значення наводяться в масових відсотках: С – 55,7; Н – 5,0; О – 35,1; N – 3,3; S – 1,1. Оскільки сума масових відсотків у публікації була понад 100 %, у розрахунку використані дані, приведені до 100 %: С – 55,59; Н – 4,99; О – 35,03; N – 3,29; S – 1,1.

Розподіл температур у зонах різного теплового потоку для земної кори взятих з роботи (Hasterok, Chapman, 2011). Виявлено, що до глибини 20 км геотерми являють собою практично прямі для кожної зони, що розглядалася в роботі. Після опрацювання цієї роботи одержана аналітична форма залежності температури від глибини та теплового потоку (1), яка дає надійні результати в межах глибин 0–20 км та теплового потоку 40–90 мВт/м²:

$$T = H(0,4487q - 3,7217) + 291, \quad (1)$$

де H – глибина, км; T – температура, К; q – тепловий потік, мВт/м².

Адитивно-групова схема визначення енергії Гіббса, за ван Кревеленом, включає структурні одиниці, розбиті на групи: алкани, алкени, алкіни, ароматика та структури, що містять гетероатоми – Сульфур, Оксиген та Нітроген. Усього 44 складові.

Розрахунок являє собою визначення розподілу п'яти елементів (Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Сульфур) по 44 групах атомів та 4 газах так, щоб система володіла максимальною ентропією за мінімальної енергії Гіббса. Аналітично, формалізм Джйнеса, у застосуванні до системи ОР-гази, описується такою послідовністю рівнянь: визначення розподілу елементів будемо проводити на один моль груп атомів (умова нормування системи):

$$\sum_{i=1}^{44} v_i(s) + \sum_{i=45}^{48} v_i(g) = 1. \quad (2)$$

Записуємо систему рівнянь (3), фізичний зміст якої виражає закон збереження маси:

$$\sum_{i=1}^{48} n_{ji} v_i = n_j, j = 1..5. \quad (3)$$

Вираз (4) визначає сумарний ізобарно-ізотермічний потенціал цілої системи:

$$\sum_{i=1}^{44} \Delta G_i v_i(s) + \sum_{i=45}^{48} \Delta G_i v_i(g) = \Delta G. \quad (4)$$

Ентропія системи описується залежністю

$$S = -R \left[\sum_{i=1}^{44} v_i(s) \cdot \ln(v_i(s)) + \sum_{i=45}^{48} v_i(g) \cdot \ln(v_i(g)) \right], \quad (5)$$

яка за умов (2–4) для обраної температури максимізується методом невизначених множників Лагранжа, тобто, вираз (5) повністю визначає розподіл груп атомів.

Мольна частка v для i -ї складової входила в розрахункову систему так:

$$v_i = \exp \left[- \left(\lambda_0 + \lambda_C \cdot n_{Ci} + \lambda_H \cdot n_{Hi} + \lambda_O \cdot n_{Oi} + \right. \right. \\ \left. \left. + \lambda_N \cdot n_{Ni} + \lambda_S \cdot n_{Si} + \frac{\Delta G_i}{RT} \right) \right], \quad \lambda = \frac{\mu}{RT}, \quad (6)$$

де λ – безрозмірний потенціал Планка, нижній індекс відповідає елементу (C, H, O, N, S); μ – хімічний потенціал (Дж/моль), який являє собою енергію Гіббса 1 моля атомів, а λ_0 це:

$$\lambda_0 = \ln \left[- \sum_{i=1}^{48} \left(\lambda_C \cdot n_{Ci} + \lambda_H \cdot n_{Hi} + \lambda_O \cdot n_{Oi} + \right. \right. \\ \left. \left. + \lambda_N \cdot n_{Ni} + \lambda_S \cdot n_{Si} + \frac{\Delta G_i}{RT} \right) \right]. \quad (7)$$

У рівняннях (2–7) прийняті умовні позначення: індекс (s) – тверда фаза; (g) – газова фаза; v_i – мольна частка i -ої групи атомів; n_{ji} – вміст j -го елемента в i -ій групі атомів; n_j – кількість молів j -го елемента, що припадає на 1 моль груп атомів; ΔG_i – енергія Гіббса i -ої групи атомів, Дж/моль; ΔG – загальна енергія Гіббса одного моля груп атомів, Дж/моль; $R = 8,31441$ Дж/(моль \times К) – універсальна газова постійна. Індекс j послідовно приймає значення від 1 до 5, відповідно до елементів C, H, O, N, S.

Відповідність запропонованої моделі реальним геохімічним системам перевірялася за декількома експериментами з піролізу гумінових кислот, екстрагованих зі сланців, керогену та ін. У роботі (Pearson, 1981) детально розглянуто питання газогенерації при піролізі низки складних органічних полімерів: сланців з формації пермського віку Phosphoria Formation, яка займає площу 350 000 км² на заході США, та лігніту (відібраного в Північній Дакоті). Лігніт вважався зразком гумінової органічної речовини, сланці – ліптинітової ОР. Бітуми з органічної речовини сланців вилучали екстракцією хлороформом в апараті Сокслета протягом 36 год. Досліди проведено за трьох температур: 230, 275 та 325 °С, їхня тривалість – від 2 до 5000 год.

Елементний склад зразків (Pearson, 1981)

Зразок	C, %	H, %	N, %
Чорні сланці формації (Phosphoria Formation)	66,88	6,74	2,45
Лігніт	56,12	4,59	0,71

Об'єми газу, утвореного в процесі піролізу, суттєво залежали від часу (рис. 1). Майже завжди паралельно із збільшенням тривалості температурного впливу на органічну речовину зростало й газовиділення. Винятком були досліди із гуміновими кислотами, вилученими з вихідного матеріалу вилучуванням за стандартною схемою із використанням концентрованого розчину NaOH з подальшим осадженням HCl.

За певними виключеннями, співвідношення між вуглеводневими газовими компонентами та оксидом карбону (IV) з часом змінюється, хоча трапляються деякі винятки. У перші години нагрівання понад 90 % газової фази представлено CO₂. Із збільшенням часу піролізу спостерігалася тенденція

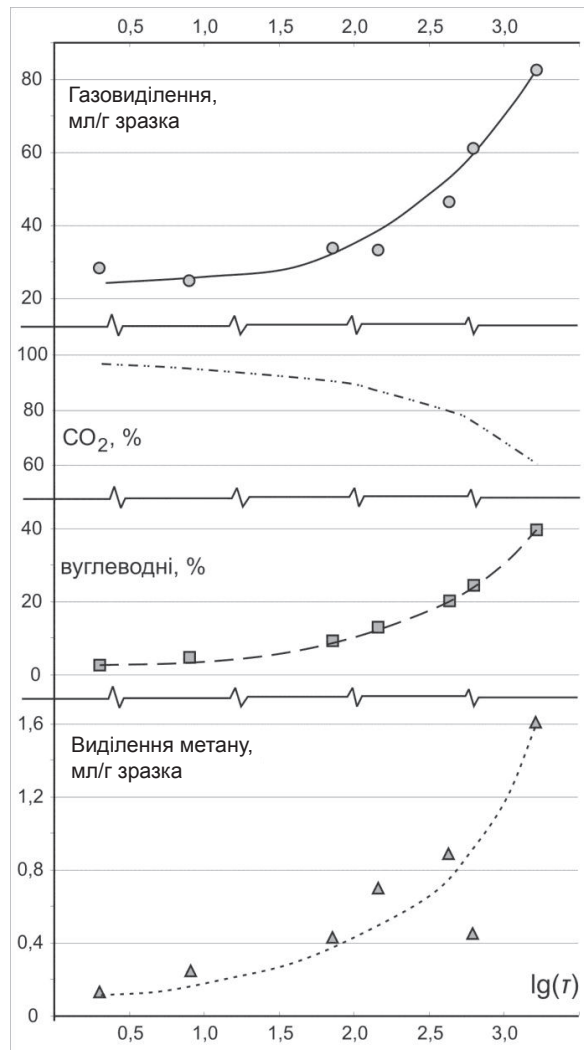


Рис. 1. Характер загального газовиділення, виділення метану та пропорційної зміни відсоткового вмісту вуглекислого газу та вуглеводнів у піролізних газах як функція часу (у логарифмічній шкалі), за даними (Pearson, 1981)

до зростання концентрації вуглеводневих компонентів від метану до пентану включно. Розподіл вуглеводнів метанового ряду підтверджує гіпотезу про послідовне зменшення частки алканів із зростанням їхньої молекулярної маси (кількості вуглецю в ланцюзі).

В іншій публікації (Planche, 1996) піролізу підлягала природна суміш вуглеводнів, місце відбору проби не вказано. У статті лише зазначено, що в середовищі, звідки вилучали зразок, температура становила 195 °С, тиск 100 МПа, глибина 5,5 км. Максимальна тривалість дослідів обмежувалася 3000 год, тиск – 40 МПа на початку дослідів та 47 МПа наприкінці, температура 372 °С.

Зміни у складі піролізних газів та рідкого залишку в досліді (Planche, 1996) дещо відрізняються від піролізу гумінових кислот та керогену. Уже з перших годин нагрівання встановлюється постійна концентрація вуглекислого газу (3,47–3,63 мас. %), яка майже не змінюється упродовж експерименту.

Водночас, очевидним є зростання концентрації газоподібних у нормальних умовах алканів від метану до пентану включно. Розподіл газів за кількістю атомів вуглецю ідентичний першому досліді: він послідовно зменшується із зростанням молекулярної маси в гомологічному ряду. Разом із перетвореннями в газовій фазі, відбувається перерозподіл елементів у рідкій. Зростає ароматичність окремих фракцій, за винятком ізомерів гексану, де зміни ароматичності демонструють складний характер: після зменшення спостерігається зростання та повернення ароматичності на тисячній годині досліді до початкових значень. Під ароматичністю маємо на увазі масове відношення кількості ароматичних структур до аліфатичних із заданою кількістю атомів вуглецю.

Важливим та принциповим недоліком перерахованих робіт є відносно великі температури та мала тривалість дослідів. У всіх роботах піроліз починають щонайменше з 200 °С або 473 К, що відповідає для ділянок земної кори із середнім тепловим потоком 60 мВт/м² для глибини 7,5 км. Дослідники цілком справедливо зазначають, що за умов низьких температур досягнення рівноваги триває надзвичайно довго. Щодо тривалості експерименту, то зрозуміло, що відтворити перетворення, які відбуваються протягом геологічних відтинків часу, у лабораторних умовах абсолютно неможливо. Аналіз результатів експериментів, максимальною тривалістю до 5000 год, вказує на те, що стан рівноваги в жодному не досягнуто і концентрації компонентів продовжують змінюватися. Екстраполяція виглядає ненадійним інструментом для оцінки часу, потрібного для досягнення рівноваги в системі, навіть якщо спиратися виключно на виділення та зміну складу газів. Однак, навіть за умови припинення газовиділення, слід передбачити продовження руху до рівноваги із змінами у твердій та рідкій фазі, швидкість яких, за сучасного розвитку кінетики, заздалегідь передбачити неможливо.

Чинник температури впливає не тільки на швидкість реакції. Імовірність проходження різних типів реакцій, при деградації ОР, залежить не тільки від часу, але й від температури. Енергія активації (E), яка встановлює можливість проходження реакції, є прямою функцією від температури. Зі зростанням температури з'являється можливість проходження реакцій, неможливих за її менших значень. Це суттєво впливає на чистоту експерименту і, фактично, робить неможливим коректне дослідження змін у системі ОР–бітум–гази за температур менших, ніж 250 °С. Таким чином, для моделювання процесів деградації ОР в умовах низьких температур, максимально об'єктивними слід вважати методи термодинаміки.

Результатами розрахунків, проведених за рівняннями (2–5), є розподіл атомів, що складають гумінові кислоти, представлений як функція температури для 44 структурних елементів у твердій фазі та чотирьох газів. Введення газової фази в розрахунок суттєво вплинуло на розподіл атомів між структурними одиницями. На рис. 2 показано відношення маси газових продуктів до маси твердої фази, утвореної з гумінових кислот:

Об'єм генерованого газу цілком природно зростає із збільшенням рівноважної температури, як це показано на рис. 3. Крім того, очевидною є тенденція до сповільнення газовиділення із зростанням температури, воно прямує до асимптоти з імовірним значенням меншим, ніж 0,65 м³/кг.

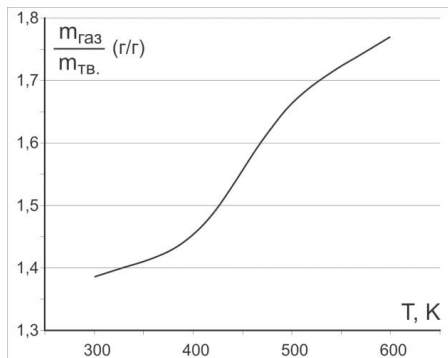


Рис. 2. Відношення маси газів до маси твердої фази

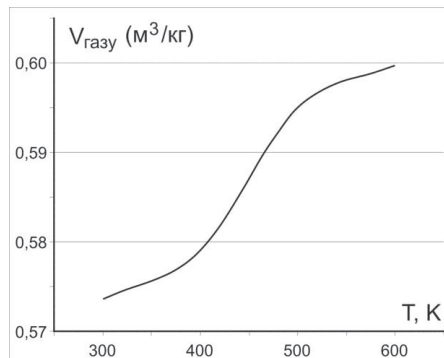


Рис. 3. Газовиділення гумінових кислот як функція рівноважної температури

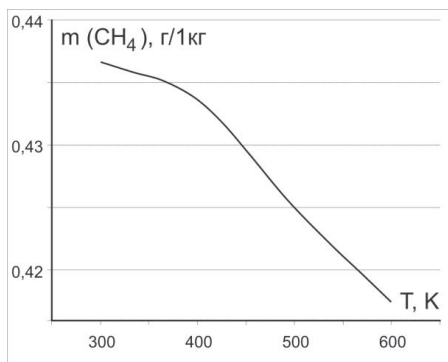


Рис. 4. Виділення метану в рівноважній системі газів–ОР

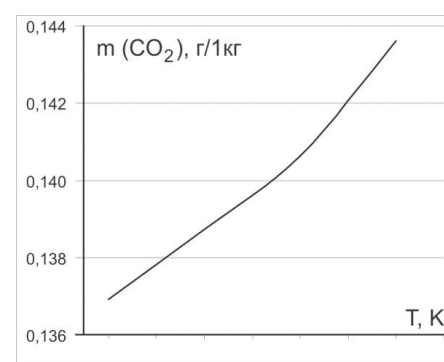


Рис. 5. Виділення вуглекислого газу в рівноважній системі газів–ОР

Обчислений за умови досягнення термодинамічної рівноваги об'єм газу виявився більшим, ніж експериментальний, у 2–2,5 рази. При аналізі дослідів із піролізу керогену та гумінових кислот встановлено, що сумарне газовиділення не перевищувало 0,240 м³/кг, натомість розрахункові значення починаються вже з 0,573 м³/кг (див. рис. 3). Це явище має два пояснення:

1. В експериментах неможливо досягнути рівноважного стану з причин, зазначених вище.

2. У систему для розрахунку закладені лише гумінова кислота і чотири гази. У реальних умовах до них слід додати рідкі компоненти до декану, ароматичні сполуки, гази від етану до пентану, що призведе до змін у перерозподілі атомів серед складових рівноважної системи.

Найбільшими за відсотковим та масовим вмістом компоненти газу були метан та вуглекислий газ. На рис. 4 та 5 показані тенденції до зміни їхнього виділення в грамах на кілограм гумінової кислоти, залежно від температури.

Введення в розрахункову систему вуглекислого газу внесло суттєві зміни в перерозподіл адитивних складових, порівняно із розрахунком лише твердої речовини. Порівняння із роботою (Любчак і ін., 2018) показало, що основним джерелом CO₂ серед адитивних складових, які містять Оксиген, є карбоксильна група, тобто, відбувається процес декарбоксілізації.

Як у масових одиницях, так і в мольних відсотках, у рівноважній системі кількість метану у 2–2,5 рази перевищує кількість CO_2 . Водночас, із зростанням температури, спостерігається незначне збільшення об'ємів вуглекислого газу із одночасним зменшенням метану. Експерименти (див. рис. 1) показують дещо інше відношення, за якого метану на початку досліджуваної системи удесятеро менше, ніж CO_2 . Утім із часом пропорція змінюється і вже через 4000 год відносна кількість метану зрівнюється з вуглекислим газом. Слід чекати, що із часом, ця тенденція триватиме, отже, при досягненні рівноваги метану буде більше, ніж CO_2 , як це показує розрахунок.

Показовим для пояснення впливу температури на склад газів деструкції ОР є аналіз змін, які відбуваються із основними сульфуровмісними групами та єдиним газом, що містить сірку, – сірководнем (рис. 6). Джерелом сірководню беззаперечно є тіолова група, як і передбачається усіма дослідниками. Рисунок 6 демонструє зворотну залежність між концентрацією сірководню та вмістом цієї атомарної групи ($-\text{SH}$).

Загалом, серед структурних одиниць, що містять Сульфур, розрахунок проведено для п'яти: циклічної, сульфідної, тіолової, сульфоксидної та сульфонової. Встановлено, що сульфоксидна та сульфонова групи майже не представлені в структурі ОР. За умови відсутності в системі сірковмісних газів, зі зростанням температури найшвидше збільшується вміст циклічної сірки – у 40 разів (Любчак і ін., 2018).

Результати розрахунку порівнювалися із спектроскопічними дослідженнями форм Сульфуру у викопних вуглеводах (Sulfur..., 2015; Study..., 2014). Дослідами показано, що основною формою знаходження Сульфуру у викопній органічній речовині є циклічна (ароматична). Аліфатичні форми займають другу позицію. Натомість розрахунок показав іншу залежність, у якій суттєво переважає аліфатична група атомів – тіолова (див. рис. 6). Введення сірководню в систему несуттєво змінило пропорції між адитивними сульфуровмісними складовими.

Однозначно визначитися з джерелом метану серед атомарних груп твердої фази важко, адже серед адитивних складових майже всі містять Карбон та Гідроген. Найбільш очевидною, на перший погляд, є метиленова група $-\text{CH}_2$. Дійсно, за малих значень рівноважної температури відносний масовий вміст метиленової групи в системі із газом значно менший, ніж без газу. Проте із зростанням температури ця різниця стрімко зменшується, і вже за температури 600 К вміст метиленової групи у твердій фазі для системи з газом стає більшим, ніж без нього. Тому, на нашу думку, слід чекати найбільшого внеску в метаногенерацію тих структур, які мають найбільший вміст і, одночасно, не включають у свою структуру гетероатоми. Серед них, насамперед, слід розглянути алкани та арени. У контексті перерозподілу атомів серед газової фази та груп, що складають алкани і ароматичні структури, увагу привертає зростання карбонізації твердої фази (рис. 7) та її ароматичності (рис. 8).

У початковому складі вміст Карбону становив 55,6 %. Із зростанням рівноважної температури початкова гумінова речовина втрачає із газом більшу кількість Гідрогену та Оксигену порівняно з Карбоном, вміст якого стабільно зростає і за температури 600 К сягає майже 80,8 %. Це добре корелюється із спостереженнями метаморфізації вугілля, коли із зростанням температури

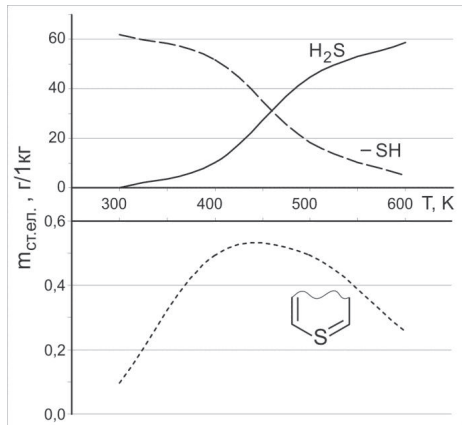


Рис. 6. Зміни в концентрації сульфуровмісних груп та сірководню як функція рівноважної температури

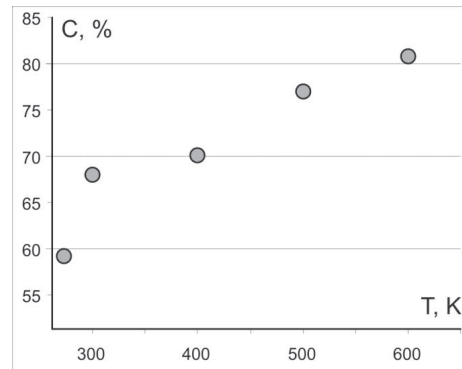


Рис. 7. Карбонізація гумінової кислоти як функція температури (вміст атомів Карбону у твердій фазі)

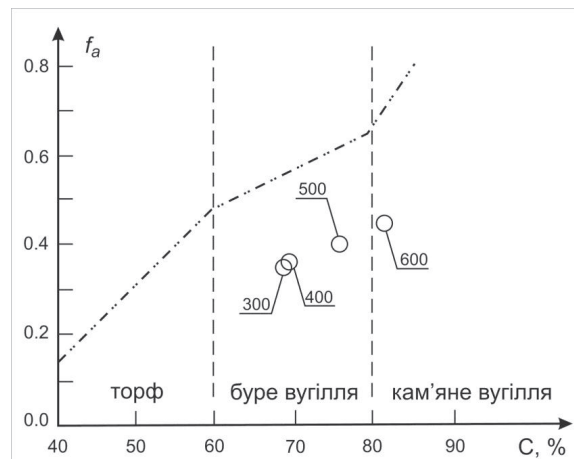


Рис. 8. Залежність ступеня ароматичності гумінових кислот від температури (пунктиром штрих-краска позначено місце коефіцієнтів ароматичності на різних стадіях катагенезу вугілля)

збільшується вміст вуглецю від торфу до антрациту. Останньою стадією слід вважати графітізацію, коли вміст Карбону сягає значень, близьких до 100 %.

Відомості, що наведені на рис. 8, показують, що із зростанням температури відбувається процес циклізації вуглеводневого компонента, оскільки зростає ступінь ароматичності f_a . Ступінь ароматичності являє собою відношення числа атомів Карбону в ароматичних кільцях до їхнього загального числа. Для порівняння на рис. 8 показані ступені ароматичності однорідних у фаціальному складі гумолітів, залежно від вмісту Карбону, тобто – від карбонізації (Лазаров, Ангелова, 1990). Цей розрахунок добре узгоджується з попередніми дослідженнями (Хоха і ін., 2013; Любчак і ін., 2018) та експериментами із аналізу складу органічної частини бурого вугілля в процесі його

піролізу (Insight..., 2014). Аналогічні дані отримані методами ІЧ-спектрометрії із розкладанням у ряд Фур'є (Structural characteristics..., 2014).

Висновки. Введення газів у систему для розрахунку змін складу геохімічної системи, яка містить у ролі протосполуки гумінової кислоти, покращило результати, порівняно із системами без газів. Одержані дані з розподілу атомів серед структурних елементів та газової фази є несуперечливими; вони кількісно і якісно подібні до результатів експериментів з піролізу гумінових кислот, керогену різних типів та модельних сумішей і речовин. Таким чином, можна стверджувати, що використання формалізму Джайнеса можна успішно застосувати для встановлення структурних змін твердої фази та об'ємів газовиділення і складу газів, які генеруються ОР при зміні геологічних умов – зануренні та піднятті, що супроводжується корекцією термобаричних умов. Введення в систему додаткових компонентів, насамперед – алканових вуглеводнів до C₅ включно, імовірно дозволить покращити точність моделювання.

Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. – София : Изд-во Болгар. АН, 1990. – 231 с.

Любчак О. В., Хоха Ю. В., Яковенко М. Б. Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів східних Карпат за формалізмом Джайнеса // Вісн. Харків. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. Геологія. Географія. Екологія. – 2018. – № 49. – С. 15–23.

Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М. : Мир, 1971. – 807 с.

Трайбус М. Термостатика и термодинамика. – М. : Энергия, 1970. – 504 с.

Хоха Ю., Любчак О., 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.

A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks / H. Helgeson, L. Richard, W. McKenzie et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – N 73 (3). – P. 594–695.

Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and modelling // Organic Geochemistry. – 2010. – N 41. – P. 1235–1247.

Domini F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? // Organic Geochemistry. – 1991. – N 5 (17). – P. 619–634.

Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen / F. Behar, M. Vandenbroucke, S. C. Teermann et al. // Chemical Geology. – 1995. – N 126. – P. 247–260.

Hasterok D., Chapman D. S. Heat production and geotherms for the continental lithosphere // Earth and Planetary Science Letters. – 2011. – N 307. – P. 59–70.

Influence of Pressure and the Presence of Water on the Evolution of the Residual Kerogen during Confined, Hydrous, and High-pressure Hydrous Pyrolysis of Woodford Shale / R. Michels, P. Landais, R. P. Philp, B. E. Torkelson // Energy & Fuels. – 1995. – N 9. – P. 204–215.

Insights into the functional group transformation of a chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments / Lin X., Wang C., Ideta K. et al. // Fuel. – 2014. – N 118. – P. 257–264.

van Krevelen D., Chermin H. Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions // Chemical Engineering Science. – 1951. – N 1 (2). – P. 66–80.

- Landais P., Michels R., Elie M.* . Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? // *Organic Geochemistry*. – 1994. – N 22. – P. 617–630.
- Monthioux M., Landais P., Monin J.-C.* Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia // *Organic Geochemistry*. – 1985. – N 4 (8). – P. 275–292.
- Pearson D. B., III.* Experimental simulation of thermal maturation in sedimentary organic matter (vol. I and II) : Diss. [Електр. ресурс] / Rice University. – Houston, 1981. – Режим доступу : <https://scholarship.rice.edu/handle/1911/15638>
- Planche H.* Finite time thermodynamics and the quasi-stability of closed-systems of natural hydrocarbon mixtures // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – N 22 (60). – P. 4447–4465.
- Price L. C., Wenger L. M.* The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis // *Organic Geochemistry*. – 1992. – N 19. – P. 141–159.
- Rice J., MacCarthy P.* Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // *Organic Geochemistry*. – 1991. – N 5 (17). – P. 635–648.
- Stalker L., Farrimond P., Larter S.* Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO₂ precursors) during kerogen maturation // *Organic Geochemistry*. – 1994. – N 3–5 (22). – P. 477–486.
- Structural characteristics of coal functional groups using quantum chemistry for quantification of infrared spectra* / H. Xin, D. Wang, X. Qi et al. // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – N 118. – P. 287–295.
- Study on occurrence of sulfur in different group components of Xinyu clean coking coal* / Z. Qin, H. Zhang, D. Dai et al. // *Journ. of Fuel Chemistry and Technology*. – 2014. – N 42 (11). – P. 1286–1294.
- Sulfur and nitrogen in the high-sulfur coals of the Late Paleozoic from China* / W. Li, Y. Tang, Q. Zhao, Q. Wei // *Fuel*. – 2015. – N 155. – P. 115–121.
- The effect of water pressure on hydrocarbon generation reactions: some inferences from laboratory experiments* / A. D. Carrl, C. E. Snape, W. Meredith et al. // *Petroleum Geoscience*. – 2009. – N 15. – P. 17–26.
- Tissot B. P., Welte D. H.* *Petroleum Formation and Occurrence*. – Springer-Verlag, 1984. – 720 p.
- Tsutsuki K., Kuwatsuka S.* Chemical studies on soil humic acids // *Soil Science and Plant Nutrition*. – 1978. – N 24 (4). – P. 547–560.
- Wuu-Liang H.* Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index // *Organic Geochemistry*. – 1996. – N 2 (24). – P. 233–241.
- Yonebayashi K., Hattori T.* Chemical and biological studies on environmental humic acids // *Soil Science and Plant Nutrition*. – 1988. – N 34 (4). – P. 571–584.
- Zixiang W.* Hydrocarbon gas generation from pyrolysis of extracts and residues of low maturity solid bitumens from the Sichuan Basin, China / W. Zixiang, W. Yongli, W. Baoxiang et al. // *Organic Geochemistry*. – 2017. – N 103. – P. 51–62.

Стаття надійшла
19.10.2018

**Yuri KHOKHA, Oleksandr LYUBCHAK,
Myroslava YAKOVENKO**

**EFFECT OF TEMPERATURE FLOW
ON GAS-GENERATING POTENTIAL
OF HUMIC ACIDS OF ORGANIC MATTER**

Experiments on artificial "maturation" of humic acids, kerogen, model compounds of organic compounds and individual hydrocarbons up to 4000 hours carried out in a wide range of pressures and temperatures were considered. An analysis of trends in the change in the composition of gases over time, which was formed during experiments, was carried out. It is concluded that in the considered experiments the state of thermodynamic equilibrium is not achieved; they only show tendencies in the changes of the solid, liquid and gas phase. A method for simulating artificial maturation of organic compounds in the process of catagenesis, based on the Jaynes formalism, was developed. An equilibrium concentration of gases in contact with a humic substance depending on temperature is calculated. The results of the calculation are in good correspondence with the trends shown by experimental studies.