

<https://doi.org/10.15407/ggcm2026.201.051>

УДК 552.57:552.578

Юрій ХОХА<sup>a</sup>, Олександр ЛЮБЧАК<sup>b</sup>, Мирослава ЯКОВЕНКО<sup>c</sup>

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,

<sup>a</sup> e-mail: khoha\_yury@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>;

<sup>b</sup> e-mail: oleksandr.lyubchak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>;

<sup>c</sup> e-mail: myroslavakoshil@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>

### ОБЧИСЛЕННЯ МЕТАНОГЕНЕРАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ВИКОПНОЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

Оцінювання здатності викопної органічної речовини до генерування метану є важливим завданням нафтогазової геохімії, оскільки метан становить значну частку природного газу, газоконденсату та присутній у розчиненій формі в нафті. У роботі обґрунтовано спрощений підхід до кількісного опису утворення  $\text{CH}_4$  у системі «тверда органічна матриця – флюїд», який поєднує структурну оцінку запасу метильних фрагментів  $-\text{CH}_3$  у матриці керогену/вугілля/торфу та кінетичний контроль виходу метану. Показано, що термодинамічні моделі рівноваги коректно визначають верхню межу потенційного виходу метану, однак у природних умовах процес є переважно кінетично контрольованим; тому доцільним є введення інтегрального кінетичного параметра – характеристичного часу  $\tau$ , який визначають з початкового нахилу кінетичної кривої  $\text{CH}_4(t)$ . Запропоновано узагальнену стехіометрично коректну кінетичну схему для радикального утворення  $\text{CH}_4$ , введено коефіцієнт реакційної доступності метильного пулу  $\alpha \leq 1$  та описано експериментально-аналітичний протокол для визначення метаногенераційної здатності. Методологія сумісна з сучасними підходами (FTIR із деконволюцією смуг, кількісний твердофазний  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР, піроліз-GC/GC-MS, Rock-Eval) і придатна для порівняльних досліджень органічної речовини різного походження та ступеня зрілості.

*Ключові слова:* органічна речовина, кероген, метан, метаногенерація, кінетика, FTIR,  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР, програмований піроліз.

**Постановка проблеми.** Оцінка здатності викопної органічної речовини (ВОР) з моменту захоронення та початку катагенезу генерувати гази, насамперед вуглеводневі, є важливою та актуальною з практичної точки зору, позаяк надає дослідникові інформацію про перспективи товщ, з яких отриманий органічний матеріал, до генерування горючих газів. Ця цінність є не тільки геологічною та промисловою, але й екологічною, оскільки деякі види ландшафтів продукують парниковий метан у значних кількостях, і квантифікація кінетики такої метаногенерації може бути потенційно затребуваною.

Складні фізико-хімічні перетворення органічної речовини в процесі еволюції змінюють її структуру в напрямку досягнення мінімального значення енергії Гіббса, що впливає з фундаментальних уявлень термодинаміки.

Водночас для практичних оцінок «генераційного потенціалу» критичною є не лише термодинамічна межа, але й кінетичний шлях до неї: у басейновому моделюванні та лабораторній піролізній геохімії широко застосовують кінетичні описи як розподіли енергій активації та паралельні реакції першого порядку, що відображає гетерогенність реакційних центрів ВОР (Sweeney & Burnham, 1990).

**Аналіз актуальних досліджень.** Термодинамічні обчислення, що базуються на методах максимізації ентропії або мінімізації енергії Гіббса, за наявності достатньої кількості вхідних даних та за умови складання адекватної моделі, можуть надати відомості про метаногенераційний потенціал органічної речовини, як це було показано в наших ранніх роботах (Хоха та ін., 2020). Проте використання такого моделювання потребує чималих зусиль, складного програмного забезпечення та докладних відомостей щодо складу органічної речовини як для обчислення, так і для верифікації його результатів.

У міжнародній практиці оцінка здатності ВОР до газогенерації спирається на поєднання класичних уявлень про типи керогену та стадії катагенезу/метагенезу (як рамки інтерпретації); експериментальної піролізної кінетики (закриті/відкриті системи, ізотермічні та програмовані режими); та кількісної структурної спектроскопії для валідації «запасу» реакційних фрагментів (Tissot & Welte, 2013). Зокрема, метод піролізу Rock-Eval стандартизував процедуру аналітичних замірів та підвищив достовірність геохімічних індикаторів, що зробило його надійним та широко вживаним інструментом оцінки генераційного потенціалу та термальної зрілості ВОР (Behar et al., 2001).

FTIR-спектроскопія з апроксимацією та піковим розділенням перекривних смуг (розкладанням на складові) є оперативним методом для кількісної оцінки співвідношення  $-CH_3/-CH_2$  та ступеня ароматизації в процесі вуглефікації (Ibarra et al., 1996).

Кількісний  $^{13}C$  MAS ЯМР (зокрема підхід multiple cross polarization, multiCP) забезпечує надійне інтегрування аліфатичних і функціональних груп у твердих органічних матрицях (Johnson & Schmidt-Rohr, 2014).

У контексті цього спрощення слід звернути увагу на те, що геологічна метаногенерація здебільшого кінетично контрольована, а не рівноважна. Фактично, термодинаміка задає гранично можливий вихід метану, а кінетика показує швидкість наближення до цієї стелі.

Основне методичне обмеження детальних моделей пов'язане з їхньою параметричною «важкістю»: для коректної термодинамічної/кінетичної реконструкції потрібні або докладні молекулярні моделі ВОР, або великі масиви піролізних даних, отриманих у різних режимах.

У багатьох прикладних задачах (локальна оцінка перспективності товщ, порівняльний аналіз зразків, експрес-скринінг) доступною є лише обмежена інформація: вміст метану, загальний органічний вуглець/елементний склад і один-два спектроскопічні показники. Тому доцільним є мінімально-параметричний опис, який не суперечить радикальній природі термолізу ВОР

та допускає експериментальне визначення параметрів за скорочених часових вікон (Lai et al., 2017).

**Мета статті.** Метою цієї роботи є розроблення мінімально-параметричного підходу до кількісного опису метаногенерації ВОР у системі «тверда органічна матриця – флюїд», який спирається на вимірювані величини та зберігає хімічний зміст радикально-ланцюгових перетворень, а також спрощення докладної моделі рівноважної системи «органічна речовина (тверда)/флюїди (в контакті)» до моделі «речовина – метан» в умовах обмеженої інформації про будову органічної речовини.

**Виклад основного матеріалу.** Вибір саме метану як єдиного для обчислень зумовлений його значним поширенням. Крім того, ми припускаємо, що генерування етану внаслідок еволюційних процесів в органічному матриксі може полягати в реакції двох метильних радикалів, а не тільки в реорганізації довголанцюгових аліфатичних фрагментів. Водночас метан та етан становлять понад 90 % органічної частини природного газу, отже, це спрощення має сенс у якості первинної оцінки здатності органічної речовини до продукування метану.

Моделні структури розсіяної органічної речовини, до прикладу керогену (Хоха та ін., 2019), показують, що найбільш імовірним «кандидатом» на генерування метану є метильний радикал, натомість наявність окремих етильних, пропільних та інших алкільних радикалів є скоріше винятком, ніж правилом. З цього факту припускаємо часткову вторинність фракції C3+, компоненти якої певною мірою утворюються внаслідок взаємодії легких компонентів (насамперед метану) з матриксом органічної речовини.

Як зазначено вище та показано попередніми дослідженнями, хімічні перетворення, що супроводжують еволюцію органічної речовини, спрямовують кероген у стан рівноваги, проявляються генеруванням суміші газів, основним вуглеводневим компонентом якого є метан.

Подібно до радіоактивного розкладу (це не абсолютна аналогія, а лише вказівка на практичну односпрямованість процесу), виділення метану з керогену в умовах осадової товщі є майже незворотним процесом, хоча окремі роботи свідчать, що за наявності каталізатора у водному середовищі або за умов екстремального тиску може відбуватися процес консолідації низькомолекулярних сполук з утворенням вуглеводнів, важчих за метан (Kenney et al., 2002; Khokha et al., 2020).

Передбачається, що метан утворюється через відщеплення метильної групи атомів шляхом генерування вільного радикалу метилу (CH<sub>3</sub>) з подальшим захопленням зв'язаного водню із органічного матриксу (Храмов & Любчак, 2009).

У моделі піролізу керогену встановлено, що розщеплення аліфатичних ланцюгів відбувається за радикальним ланцюговим механізмом: кінцеві метильні групи відриваються і, рекомбінуючи з воднем, утворюють молекули метану (Вергельська, 2016). Одночасно кисневмісні фрагменти (гідроксильні, ефірні містки), приєднуючи водень, перетворюються на воду. Отже, метан генерується переважно через відрив і відновлення метильних радикалів, а також через глибоке розщеплення насичених вуглеводневих фрагментів. В органічній речовині з великою часткою ароматичних структур метан

може виникати і шляхом деметилізації ароматичних кілець – коли бокові метильні групи відриваються від ароматичного ядра, утворюючи метан і більш конденсовану ароматичну рештку. Унаслідок цього процесу відбувається невинна ароматизація органічної речовини, що доводять експериментальні дані досліджень структури керогену (Хоха та ін., 2019).

Сучасні огляди механізмів піролізу керогену узгоджуються з радикально-ланцюговою природою процесу: зі зростанням температури з'являються водневі радикали, відбувається розщеплення аліфатичних фрагментів, а кінцеві метильні групи є прямим джерелом  $\text{CH}_4$  через приєднання Н-радикалу/атома.

**Результати та обговорення.** Враховуючи вищенаведене, можна скласти диференціальне рівняння:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k[\text{CH}_3][\text{H}], \quad (1)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції деметанізації ( $1/(\text{моль} \times \text{с})$ ), а квадратні дужки позначають кількість відповідного компонента (моль);  $[\text{H}]$  – загальна кількість (моль) хімічно зв'язаного водню в органічній речовині за виключенням водню гідроксильної ( $-\text{OH}$ ) та карбоксильної ( $-\text{COOH}$ ) груп. Ми виключаємо ці  $[\text{H}]$ , тому що в базовій моделі вважаємо їхній внесок у радикальне  $[\text{H}]$ -перенесення другорядним, а в кисневмісних матрицях це може бути джерелом похибки.

Це обмеження випливає з того, що розглянутий процес деметанізації має переважно вільнорадикальний характер і запускається гомолітичним розривом зв'язків в органічній матриці з утворенням вуглеводневих радикалів. Утворення  $\text{CH}_4$  у такому випадку відбувається шляхом приєднання/відриву Н-атома метильним радикалом (або спорідненими радикальними фрагментами) від донорів водню в системі.

Участь протона з функціональних груп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) як  $\text{H}^+$  стає суттєвою лише за умов, що сприяють іонним (гетеролітичним) стадіям і стабілізації заряджених проміжних частинок (висока полярність середовища, сильна кислотність/лужність, висока іонна сила, каталіз центрами Льюїса). Такі умови можуть реалізуватися за:

- контакту органічної речовини з окиснювальними агентами та/або киснем (з урахуванням того, що кисень може як ініціювати радикальні ланцюги, так і зв'язувати радикали в пероксильні форми);
- контакту зі сполуками перехідних металів у високих ступенях окиснення ( $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$  тощо) та мінеральними поверхнями;
- присутності сильних окисників (наприклад, нітратів у відповідних умовах; персульфатів/пероксидних систем);
- наявності самородної сірки та/або сірковмісних центрів, здатних до радикального перенесення;
- контакту із сильнокислими або сильнолужними розчинами з високою іонною силою (особливо за наявності води);
- дії іонізуючого випромінювання (через генерацію активних частинок, зокрема при радіолізі води).

Враховання наведених вище умов призведе до значного ускладнення кінетичного рівняння (1). Тому за основу ми беремо спрощений варіант, а подальший розрахунок зведений до гомолітичної реакції.

Загальний розв'язок диференційного рівняння (1) має вигляд:

$$[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0 + \frac{[\text{CH}_3]_0[\text{H}]_0}{A} (1 - e^{-kAt}), \quad (2)$$

де нижній індекс 0 вказує на те, що речовини беруться в початковий момент часу ( $t = 0$ ),  $t$  – час (секунда). Значення постійної  $A$  розраховується таким чином:

$$A = [\text{H}]_0 - 4[\text{CH}_3]_0.$$

Незважаючи на те, що рівняння (1) має загальний розв'язок (2), використання останнього пов'язане з деякими труднощами. Суть у тому, що використані в (2) початкові умови мають значення, які відрізняються між собою принаймні на два порядки. Константа реакції утворення метану ( $k$ ) залишається невизначеною. У літературі трапляються різні оцінки енергії активації ( $E_a$ ) для відщеплення метильного радикалу в процесі метаногенерації.

Гумусові матеріали (вугілля, торф) зазвичай характеризуються більш широким спектром  $E_a$ . Перші порції «легкого» газу (метан, діоксид вуглецю) можуть вивільнятися навіть за порівняно низької температури при дуже тривалому нагріванні – до прикладу, у низькорозвинених вугіллях деякий метан може з'являтися вже за температури 80–100 °C (Wei et al., 2022), – але основні, найбільш енергоємні реакції відбуваються в діапазоні 150–200+ °C. Сапропелеві керогени (алгального типу) мають вузький кінетичний спектр: більшість розкладу припадає на відносно вузький інтервал температур, з нижчим середнім  $E_a$ . Приміром, для керогену типу I середня ефективна  $E_a \sim 220$  кДж/моль, натомість для гумусового типу III – ближче до  $\sim 250$  кДж/моль (Galimov, 1988). Кінетика вторинного крекінгу нафти до метану теж має свої особливості: експериментально визначено, що крекінг важких фракцій сирої нафти до газу потребує  $E_a \sim 76$  ккал/моль, а легших фракцій –  $\sim 86$  ккал/моль (Henry & Lewan, 1999). Ці значення дещо вищі за типові  $E_a$  первинного газу з керогену, що відображає додаткову стійкість уже сформованих вуглеводнів до подальшого розпаду. Аналіз публікацій показує дуже широкий діапазон експериментально визначених енергій активацій, що унеможлиблює їхнє використання в практиці.

Водночас час, за який можна провести кінетичні дослідження з метою визначення константи ( $k$ ), може бути неприйнятно великим (Жеребецька та ін., 2011). З метою подолання наведених труднощів загальний розв'язок було трансформовано в залежність (3):

$$[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0 + [\text{CH}_3]_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (3)$$

У рівнянні (3) використані позначення (1, 2). З цього рівняння випливає, що якби перетворення органічної речовини зводилося лише до метаногенерації, то вираз у дужках визначав би ступінь перетворення органічної речовини (у цьому контексті для керогену використовується термін «зрілість»). Характеристичний час ( $\tau$ ) має розмірність часу ( $t$ ) та визначається як відношення початкової кількості метильних груп атомів у структурі органічної речовини до значення похідної по часу від кількості метильних груп за умови  $t = 0$ . Цей час визначається таким чином:

$$\tau = \frac{[\text{CH}_3]_0}{[\text{CH}_3]'_0}. \quad (4)$$

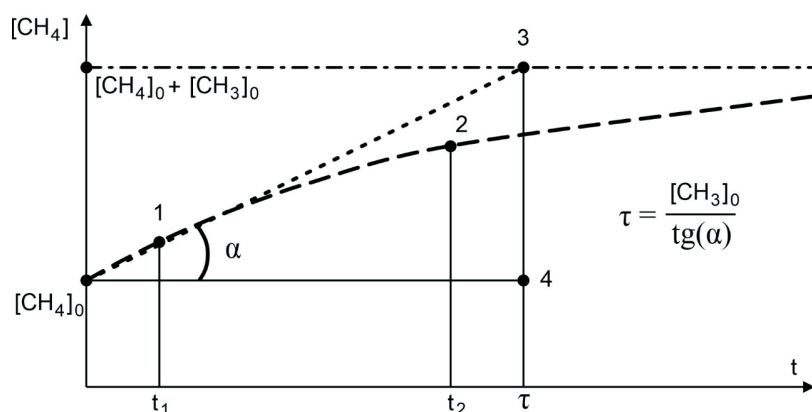


Схема графічного визначення характеристичного часу ( $\tau$ ) метаногенерації

Графічний спосіб визначення значення  $\tau$  наведено на рисунку, який ілюструє метод оцінки характеристичного часу ( $\tau$ ), що використовується для спрощеного розрахунку кінетики утворення метану. На осі ординат відкладена кількість метану  $[\text{CH}_4]$  від початкової до максимально можливої, а на осі абсцис – час ( $t$ ). За допомогою прямої лінії, яка є дотичною до кривої кінетики в початковий момент часу ( $t = 0$ ), визначається відрізок на осі часу, який відповідає характеристичному часу ( $\tau$ ). Рисунок не містить числових значень, але зазначимо, що  $t_2$  значно більший за  $t_1$ , і різниця між ними зростає разом зі збільшенням  $\tau$ .

Використання рівнянь (2, 3) потребує попереднього визначення початкової кількості метану за допомогою газової хроматографії та початкового вмісту метильної групи в структурі керогену.

Якщо визначення кількості метану фізично зв'язаного або абсорбованого в органічній речовині не становить жодних проблем у широкому діапазоні концентрацій, то аналіз кількості метильних радикалів у структурі цієї ж речовини потребує складних аналітичних методик. У геохімії органічної речовини словосполучення «метильний радикал» ми вживаємо тут і далі в структурному сенсі – як метильний фрагмент ( $-\text{CH}_3$ ), зв'язаний у макромолекулярній матриці керогену, вугілля, торфу або ґрунтової органічної речовини. Власне вільний радикал  $\text{CH}_3\cdot$  є короткоживучим проміжним продуктом термомолізу і в природних твердих матрицях зазвичай не накопичується; його коректніше розглядати як проміжну форму. Отже, «кількісне визначення метильного радикалу» на практиці означає оцінку вмісту структурних  $-\text{CH}_3$  (або їхньої реакційноздатної частки), а також кінетичний зв'язок між запахом  $-\text{CH}_3$  і виходом метану.

Для визначення кількості структурних метильних одиниць можна застосувати низку методів. Ми розглянули та виокремили найбільш придатні.

1. *Фур'є-ІЧ спектроскопія (FTIR)*. Дослідження зводиться до інтегрування смуг  $-\text{CH}_3$  та оцінки індексу  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ . За нашим баченням, FTIR – найоперативніший інструмент для кількісної оцінки аліфатичних фрагментів в органічній речовині. Для  $-\text{CH}_3$  характерні смуги валентних коливань C–H: близько  $2960 \text{ cm}^{-1}$  (асиметричне розтягування  $-\text{CH}_3$ ) та  $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$  (симетричне  $-\text{CH}_3$ ), а також деформаційні коливання поблизу  $1450$  і  $1375 \text{ cm}^{-1}$ .

У природних зразках ці смуги частково перекриваються внеском  $-\text{CH}_2-$  ( $\approx 2920$  і  $\approx 2850$   $\text{cm}^{-1}$ ), тому для кількісної роботи зазвичай застосовують деконволюцію (криве узгодження) та інтегрування площ, а не «висоту піків» (Ibarra et al., 1996).

На практиці, після отримання спектрів FTIR, провести кількісну оцінку вмісту метильного радикалу можна в трьох типових режимах:

– відносний – індекс  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  (до прикладу, площа  $2960$   $\text{cm}^{-1}$ /площа  $2920$   $\text{cm}^{-1}$  після деконволюції (за Гаусом або Лоренцом) як міра розгалуження/кінцевих груп аліфатичного пулу;

– нормований – інтенсивність/площа  $-\text{CH}_3$ , нормована на внутрішній стандарт спектра (до прикладу, ароматичний  $\text{C}=\text{C}$   $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ ), щоб зменшити вплив товщини таблетки/контакту ATR на результат дослідження;

– калібрований – прив'язка FTIR-індексів до незалежної «абсолютної» міри (елементний склад + кількісний  $^{13}\text{C}$  ЯМР), після чого FTIR можна використовувати як швидкий кількісний метод аналізу органічного матеріалу на абсолютний вміст метильної групи.

2. Твердофазний  $^{13}\text{C}$  ЯМР (MAS) – полягає в безпосередньому кількісному визначенні метильного вуглецю. Твердофазний  $^{13}\text{C}$  ЯМР з магічним кутом обертання (MAS) – один із найнадійніших методів прямого визначення частки метильного вуглецю в нерозчинній органічній речовині (кероген, вугілля, гумінові речовини). Метильний вуглець аліфатичних фрагментів зазвичай інтегрують у діапазоні  $\sim 0$ – $22$  ppm, натомість метоксильний вуглець ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ), особливо актуальний для ґрунтів/торфу, – у діапазоні приблизно  $55$ – $60$  ppm. У найпростішій постановці кількість метильних фрагментів можна перевести в «моль/г» через частку метильного вуглецю  $f(\text{CH}_3-\text{C})$  та масову частку вуглецю  $C_{\text{tot}}$  (за елементним аналізом):

$$n(\text{CH}_3), \text{ моль/г} = (C_{\text{tot}}/12) \times f(\text{CH}_3-\text{C}),$$

оскільки один метильний фрагмент містить один атом вуглецю (моль метильних груп  $\approx$  моль метильного вуглецю).

Визначальним у цьому дослідженні є режим отримання кількісного спектра. Класичний шлях до отримання надійних результатів – пряме збудження (DP/MAS) з довгими паузами релаксації. Сучасна методика *multiple cross polarization* (multiCP) спеціально розроблена для того, щоб давати кількісні  $^{13}\text{C}$  MAS-спектри органічних матеріалів за значно меншого часу експерименту та зі зменшеними систематичними спотвореннями, характерними для звичайного CP/MAS. Для керогенів показано, що коректність кількісного інтегрування потребує уваги до зрілості/парамагнітних домішок і до умов експерименту; надійність/обмеження кількісного  $^{13}\text{C}$  ЯМР саме для керогенів спеціально аналізували (Johnson & Schmidt-Rohr, 2014).

Окрім вищенаведених прямих методів, слід запропонувати комбіновані підходи, які органічно поєднують декілька методів фізико-хімічного аналізу структури органічної речовини, до прикладу, поєднання FTIR, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) та ЯМР. XPS добре розрізняє класи зв'язків ( $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$  проти  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ), але не розділяє  $-\text{CH}_3$  і  $-\text{CH}_2-$  – усередині  $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ . Тому XPS не є способом визначення кількості метильних груп, однак корисний як незалежний контроль ступеня окиснення та поверхневої хімії. Ми вважаємо, що для структурної характеристики викопної органічної

речовини ефективними є саме комплекси методів (FTIR, XPS, твердофазний  $^{13}\text{C}$  ЯМР, мас-спектрометрія тощо).

Поряд з вищеописаними методами можна розглядати і непрямі «продукт-орієнтовані» методи, у яких метан є інтегральним індикатором реакційноздатних метильних груп. Серед таких методів найважливішими і широко вживаними є піроліз-GC/GC-MS та програмований піроліз (Rock-Eval), які здатні здійснювати кількісний облік метану, що утворюється в процесі температурної деструкції зразка. Суть методів полягає в тому, що термоліз органічної речовини призводить до генерування газів ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  тощо). Кількісне визначення метану в газовій фазі (GC або MS) є найбільш прямим способом оцінити частку метильних груп (вочевидь це і буде реакційноздатна частка), що перейшла в метан.

У стандартизованому програмованому піролізі (Rock-Eval) параметри виходу вуглеводнів/газів застосовують для оцінки генераційної здатності ВОР. Опис можливостей Rock-Eval та його інтерпретаційних параметрів наведено в методичній роботі (Behar et al., 2001). Для задачі визначення кількості метильного радикалу ( $-\text{CH}_3$ ) Rock-Eval є корисним як масовий і кінетичний контроль  $\text{CH}_4$  (та супутніх газів), але початковий запас  $-\text{CH}_3$  доцільно аналізувати незалежно прямими методами (FTIR або  $^{13}\text{C}$  ЯМР).

При аналізі ґрунтів і торфу принципово важливо, що метильний вуглець може бути сконцентрований не лише в аліфатичних ланцюгах ( $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ ), але й у метоксильних групах ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ), пов'язаних з лігніновими/фенольними фрагментами. Тому оптимальна комбінація методів для цього матеріалу така:

- FTIR: індекс  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  як характеристика аліфатичних метаногенераційних структур;
- $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР: інтегрування 0–22 ppm (аліфатичний  $-\text{CH}_3-\text{C}$ ) окремо від 55–60 ppm ( $\text{O}-\text{CH}_3-\text{C}$ );
- хімічне визначення  $\text{O}-\text{CH}_3$  для валідації (коли потрібна абсолютність).

Як хімічний метод визначення метоксильних груп дослідниками запропоновано низку перевірених надійних методів. Класичний приклад хімічного підходу – метод Vieböck-Brecher з модифікацією Pregl-Roth (Kuwatsuka et al., 1978).

Визначення надійного значення константи  $k$  потребує проведення додаткового дослідження протягом часу, за який вміст метану збільшиться хоча б на декілька відсотків. Враховуючи те, що ми маємо справу з дослідженням процесів у геологічному масштабі часу, експеримент може тривати тисячі років. Тому, незважаючи на те, що формула (2) є точним рішенням рівняння (1), її неможливо використати для аналізу метаногенерації керогену. Натомість застосування формул (3) та (4) дає змогу значно скоротити час досліджень.

Загалом методичний підхід, застосування якого призводить до появи аналітичних виразів (3), (4), разом з графічним методом можна використовувати не тільки для розрахунку метаногенерації керогену, але й для вивчення інших повільних геохімічних незворотних процесів. Єдине обмеження стосується точності використаних аналітичних методів.

**Висновки.** У роботі обґрунтовано підхід до кількісного опису метаногенераційної здатності твердих органічних матриць на основі поєднання структурної оцінки запасу метильних фрагментів  $-\text{CH}_3$  і кінетичного контролю

виходу метану  $\text{CH}_4$ . Ключовою є теза, що деметанізація в типовому діапазоні розглянутих геохімічних умов має переважно вільнорадикальний характер і запускається гомолітичними перетвореннями матриці. За такого механізму утворення метану коректно інтерпретується як радикальне приєднання/відрив Н-атома (не обов'язково протона  $\text{H}^+$ ), натомість участь протонних (гетеролітичних) стадій є спеціальним випадком, який потребує окремих, чітко окреслених умов (висока полярність середовища, сильна кислотність/лужність, висока іонна сила, каталіз центрами Льюїса, вода/порова волога тощо). Це розведення механізмів усуває неоднозначність щодо ролі водню функціональних груп і робить модель хімічно стійкою: у базовій постановці рахуються ті джерела водню та ті стадії, які узгоджуються з радикальним шляхом.

Запропонована схема зводить складну багатокomпонентну систему до керованого мінімуму параметрів без втрати фізичного змісту: термодинаміка задає верхню межу (потенціал утворення метану за даних умов), тоді як кінетика описує швидкість наближення до цієї межі. Кінетичний параметр (характерний час  $\tau$  або константа швидкості) набуває чіткої інтерпретації як інтегральної міри «доступності» реакційних центрів і швидкості радикальних перетворень у конкретній матриці. Додатково введення поняття реакційної частки метильного пулу (ефективності,  $\alpha \leq 1$ ) усуває мовчазне ототожнення запасу  $-\text{CH}_3$  із максимумом генерування  $\text{CH}_4$  і дозволяє прямо врахувати, що частина метильних фрагментів може бути структурно екранована, стабілізована або ж надходити на утворення альтернативних продуктів піролізу.

Ключовим є те, що кількісна оцінка метильних фрагментів у твердих природних матрицях має виконуватися прямими структурними методами з явним контролем їхньої кількості: FTIR (із деконволюцією та інтегруванням смуг  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  як відносних або каліброваних індексів) і/або твердофазний  $^{13}\text{C}$  ЯМР (із кількісним інтегруванням сигналів метильного вуглецю та узгодженням із елементним аналізом). Натомість вихід метану та форма кінетичної кривої визначаються методами газового аналізу (GC/GC-MS, програмований піроліз тощо). Таке розділення «субстрату» ( $-\text{CH}_3$  як структурний резерв) і «продукту» ( $\text{CH}_4$  як інтегральний результат) забезпечує відтворюваність, дає змогу порівнювати різні зразки – кероген, вугілля різного рангу, торф, ґрунтовий органічний матрикс.

Запропонована модель має межі застосовності та чинники, які потребують окремого контролю. Роль кисню атмосферного повітря, іонів/оксидів перехідних металів, мінеральних поверхонь, води, а також іонізуючого випромінювання має розглядатися як фактори, здатні ініціювати або прискорювати радикальні ланцюги, змінювати баланс між радикальним утворенням метану і надходженням радикалів у побічні продукти (зокрема окиснені форми) та модифікувати доступність реакційних  $-\text{CH}_3$  та радикальних центрів. Для кисневмісних органічних матриць (особливо ґрунтових і торфових) принципово важливим є розділення аліфатичних  $-\text{CH}_3$  та метоксильних  $\text{O}-\text{CH}_3$  у структурному аналізі.

Отже, метаногенераційну здатність викопної органічної речовини доцільно оцінювати як поєднання кількісно визначеного структурного резерву метильних фрагментів, частки цього резерву, що реально перетворюється на метан, та кінетичного параметра, який описує темп процесу. Такий підхід є

методично виправданим, сумісним із сучасними аналітичними практиками і придатним для подальшого розвитку: від порівняльних досліджень зразків різного генезису/рангу до побудови прогностичних моделей.

- Вергельська, Н. В. (2016). *Теоретичні основи перервно-неперервного формування вугільно-вуглеводневих формацій* [Автореф. дис. д-ра геол. наук, НАН України, Інститут геологічних наук]. Київ.
- Жеребецька, Л., Хоха, Ю., Любчак, О., & Храмов, В. (2011). Механізм генерації метану з органічної частини вугілля. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 1–2(154–155), 56–57.
- Хоха, Ю., Любчак, О., & Яковенко, М. (2019). Термодинаміка трансформації керогену П типу. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3(180), 25–40. <https://doi.org/10.15407/ggcm2019.03.025>
- Хоха, Ю. В., Павлюк, М. І., Яковенко, М. Б., & Любчак, О. В. (2020). Термодинамічна реконструкція режимів еволюції органічної речовини Дніпровсько-Донецької западини. *Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України*, 13, 3–13. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2020.215156>
- Храмов, В., & Любчак, О. (2009). Механізм генерації метану в поровому просторі вугілля. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4(148–149), 44–54.
- Behar, F., Beaumont, V., & Penteado, H. L. de B. (2001). Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), 111–134. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001013>
- Galimov, E. M. (1988). Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chemical Geology*, 71(1–3), 77–95. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90107-6)
- Henry, A. A., & Lewan, M. D. (1999). *Comparison of kinetic-model predictions of deep gas generation* (No. 99-326). U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr99326>
- Ibarra, J. V., Muñoz, E., & Moliner, R. (1996). FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*, 24(6–7), 725–735. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(96\)00063-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00063-0)
- Johnson, R. L., & Schmidt-Rohr, K. (2014). Quantitative solid-state <sup>13</sup>C NMR with signal enhancement by multiple cross polarization. *Journal of Magnetic Resonance*, 239, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2013.11.009>
- Kenney, J. F., Kutcherov, V. A., Bendeliani, N. A., & Alekseev, V. A. (2002). The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(17), 10976–10981. <https://doi.org/10.1073/pnas.172376899>
- Khokha, Yu. V., Yakovenko, M. B., & Lyubchak, O. V. (2020). Entropy maximization method in thermodynamic modelling of organic matter evolution at geodynamic regime changing. *Geodynamics*, 2(29), 79–88. <https://doi.org/10.23939/jgd2020.02.079>
- Kuwatsuka, S., Tsutsuki, K., & Kumada, K. (1978). Chemical studies on soil humic acids: 1. Elementary composition of humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, 24(3), 337–347. <https://doi.org/10.1080/00380768.1978.10433113>
- Lai, D., Zhan, J. H., Tian, Y., Gao, S., & Xu, G. (2017). Mechanism of kerogen pyrolysis in terms of chemical structure transformation. *Fuel*, 199, 504–511. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.013>
- Sweeney, J. J., & Burnham, A. K. (1990). Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, 74(10), 1559–1570. <https://doi.org/10.1306/0C9B251F-1710-11D7-8645000102C1865D>

- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (2013). *Petroleum formation and occurrence*. Springer Science & Business Media.
- Wei, L., Yin, J., Li, J., Zhang, K., Li, C., & Cheng, X. (2022). Mechanism and controlling factors on methane yields catalytically generated from low-mature source rocks at low temperatures (60–140 °C) in laboratory and sedimentary basins. *Frontiers in Earth Science*, 10, 889302. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.889302>

Надійшла до редакції: 25.01.2026 р.

Прийнята до друку: 20.02.2026 р.

Опублікована: 21.04.2026 р.

**Yurii KHOKHA<sup>a</sup>, Oleksandr LYUBCHAK<sup>b</sup>, Myroslava YAKOVENKO<sup>c</sup>**

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals  
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,

<sup>a</sup> e-mail: khoha\_yury@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>;

<sup>b</sup> e-mail: oleksandr.lyubchak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>;

<sup>c</sup> e-mail: myroslavakoshil@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>

## **ESTIMATION OF THE METHANE-GENERATING CAPACITY OF FOSSIL ORGANIC MATTER**

The methane-generative capacity of fossil organic matter (FOM) controls both the resource potential of sedimentary successions (natural gas) and the environmental implications of CH<sub>4</sub> generation and migration. While equilibrium thermodynamic models provide an upper bound for methane yield, methane generation in geological settings is predominantly kinetic-controlled, and comprehensive equilibrium/kinetic reconstructions often require detailed structural inputs that are unavailable in routine practice.

*Aim.* To develop a minimal-parameter, chemically consistent framework for quantifying methane generation from FOM in the “solid organic matrix–fluid” system using measurable quantities and a kinetics-centered descriptor applicable under limited structural information.

*Approach and methods.* Methane formation is treated as a radical-controlled demethanation process, formalized by the rate expression  $d[\text{CH}_4]/dt = k[\text{CH}_3][\text{H}]$ . Here [CH<sub>3</sub>] denotes the amount of structural methyl fragments (–CH<sub>3</sub>) bound within the macromolecular matrix (kerogen/coal/peat), whereas [H] represents the pool of chemically bound donor hydrogen, excluding –OH and –COOH hydrogen in the baseline formulation. Conditions under which protonic (heterolytic) stages may become significant (high polarity, pore water, strong acidity/alkalinity, Lewis-acid catalysis, oxidants, transition metals, mineral surfaces, irradiation) are outlined, and it is shown that explicitly accounting for such pathways would substantially complicate the kinetic equation set. An analytical solution is discussed together with a practical reduction to an exponential law,  $[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0 + [\text{CH}_3]_0 (1 - e^{-t/\tau})$ , where the characteristic time  $\tau$  is defined from the initial slope of the methane accumulation curve CH<sub>4</sub>(*t*) and can be estimated graphically via the tangent at *t* = 0. The paper specifies an experimental–analytical workflow to determine [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> by gas chromatography and to quantify the –CH<sub>3</sub> reservoir using direct structural methods: FTIR spectroscopy (integration of –CH<sub>3</sub>/–CH<sub>2</sub> bands with spectral approximation and peak separation of overlapping features) and quantitative solid-state <sup>13</sup>C MAS NMR (integration of methyl carbon at 0–22 ppm, with explicit separation of methoxyl O–CH<sub>3</sub> at 55–60 ppm when peat/soils are considered). Product-oriented techniques (pyrolysis GC/GC-MS and Rock-Eval) are discussed as complementary controls of CH<sub>4</sub> release during thermal decomposition.

*Key results and interpretation.* The proposed framework reduces methane-generative capacity to two experimentally anchored descriptors: the structural reservoir of methyl fragments and the kinetic parameter  $\tau$ , interpreted as an integral measure of reactive-site accessibility and the overall rate of radical transformations in a given matrix. Using  $\tau$  enables laboratory characterization within shortened observation windows, bypassing the impracticality of directly determining  $k$  on geological time scales, and provides a consistent basis for comparing samples of different origin and maturity. The applicability domain is delineated, emphasizing external factors capable of shifting mechanisms and kinetics ( $O_2$ , water, mineral/metal catalysis, oxidants, irradiation), and the necessity to discriminate aliphatic  $-CH_3$  from methoxyl  $O-CH_3$  in oxygen-rich matrices is highlighted.

*Conclusion and significance.* The study delivers an analytically transparent and experimentally verifiable route to quantify methane-generative capacity of FOM as the coupled outcome of a measurable  $-CH_3$  structural reserve and the characteristic time  $\tau$ . The approach is suitable for comparative assessments across kerogen, coal, peat and soil organic matrices and provides a methodological foundation for further predictive modelling.

*Keywords:* organic matter, kerogen, methane, methane generation, kinetics, FTIR,  $^{13}C$  MAS NMR, programmed pyrolysis.