

УДК 550.84:552.58

**Олександр Володимирович Любчак,**

к. геол. н., ст. наук. співроб., Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
вул. Наукова, 3-а, м. Львів, 79060, Україна,  
e-mail: [lubchak1973@ukr.net](mailto:lubchak1973@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>;

**Мирослав Іванович Павлюк,**

академік НАН України, д. геол.-мін. н, проф., директор,  
Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
e-mail: [pavlyuk.myroslav@gmail.com](mailto:pavlyuk.myroslav@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-8741-0624>;

**Юрій Володимирович Хоха,**

к. геол. н., ст. досл., ст. наук. співроб., Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
e-mail: [khoha\\_yury@ukr.net](mailto:khoha_yury@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>;

**Мирослава Богданівна Яковенко,**

к. геол. н., ст. досл., учений секретар, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
e-mail: [myroslavakoshil@ukr.net](mailto:myroslavakoshil@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>

## МОДЕЛЮВАННЯ ТРАНСФОРМАЦІЇ КЕРОГЕНУ І ТА ІІІ ТИПІВ МЕТОДОМ МАКСИМІЗАЦІЇ ЕНТРОПІЇ

У статті за допомогою засобів термодинамічного моделювання, заснованих на формалізмі Джейнса, встановлені тренди трансформації геохімічної системи, яка складається з керогену I-A та III-A типу та індивідуальних компонентів. Наведені характеристики керогену I та III типів та подано відомості щодо їхнього поширення в межах основних нафтогазоносних регіонів України. Проведена оцінка основних реакцій конденсації, що супроводжують перетворення речовини, яка пододала біодеградаційний бар'єр та показана їхня надзвичайна складність та, як наслідок, неможливість достовірного розрахунку кінетичних параметрів. Показані результати розрахунку загальної ентропії та енергії Гіббса всієї системи. Аналіз змін загальної ентропії системи з глибиною засвідчив, що консолідуючий вплив тиску є вагомим фактором, що впливає на склад геохімічної системи у діапазоні глибин 6-13 км. Складний характер залежності загальної ентропії системи від глибини демонструє наявність особливих зон трансформації для глибин 6 та 12 км. Аналіз динаміки зміни енергії Гіббса за глибиною свідчить про наявність ділянки, яка відповідає дефініції «нафтового вікна», в межах глибин 4-7 км, ця зона зміщується залежно від теплового потоку. В роботі введено коефіцієнт, який віддзеркалює різноманіття ізомерних форм алканів. Аналіз його залежності від глибини свідчить про різнонаправленість процесів ізомеризації для геополімеру та індивідуальних компонентів геохімічної системи. Також, у роботі введена константа рівноваги дегідратації, яка віддзеркалює складний процес дегідратації керогену із зануренням із одночасним процесом метилювання ароматичної складової літобазису. Обчислення газогенеративного потенціалу засвідчило, що найбільш продуктивним є кероген I типу, найменше – III типу, що підтверджується експериментальними даними. Проведено обчислення константи рівноваги реакції Кольбе-Шмітта. Її аналіз засвідчив, 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.

**Ключові слова:** органічна речовина, кероген I та III типів, рівноважна термодинаміка, формалізм Джейнса, газогенеративний потенціал, нафтогазоносність, нафтогазоносні регіони України.

**А. В. Любчак, М. І. Павлюк, Ю. В. Хоха, М. Б. Яковенко. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ КЕРОГЕНА I И III ТИПОВ МЕТОДОМ МАКСИМИЗАЦИИ ЭНТРОПИИ.** В статье с помощью средств термодинамического моделирования, основанных на формализме Джейнса, показаны тренды трансформации геохимической системы, состоящей из керогена I-A и III-A типа и индивидуальных компонентов. Приведены основные свойства керогена I и III типов и представлены сведения об их распространенности в пределах основных нефтегазоносных регионов Украины. Проведена оценка основных реакций конденсации, сопровождающих преобразование вещества, преодолевшего биодеградационный барьер и показана их чрезвычайная сложность и, как следствие, невозможность достоверного расчета кинетических параметров. Представлены результаты расчета общей энтропии и энергии Гиббса всей системы. Анализ изменений общей энтропии системы с глубиной показал, что консолидирующий вклад давления является весомым фактором, влияющим на состав геохимической системы в диапазоне глубин 6-13 км. Сложный характер зависимости общей энтропии системы от глубины демонстрирует наличие особых зон трансформации для глубин 6 и 12 км. Анализ динамики изменения энергии Гиббса с глубиной свидетельствует о наличии участка, который отвечает определению «нефтяного окна», в пределах глубин 4-7 км, эта зона смещается в зависимости от теплового потока. В работе введенный коэффициент, который отражает многообразие изомерных форм алканов. Анализ его зависимости от глубины свидетельствует о разнонаправленности процессов изомеризации для геополимера и индивидуальных компонентов геохимической системы. Также в работе введена константа равновесия дегидратации, которая отражает сложный процесс дегидратации керогена с погружением и с одновременным процессом метилирования ароматической составляющей литобазиса. Вычисления газогенеративного потенциала показали, что наиболее продуктивным является кероген I типа, наименее - III типа, что подтверждается экспериментальными данными. Проведены вычисления константы равновесия реакции Кольбе-Шмитта. Ее анализ показал, что независимо от теплового потока, с ростом глубины темпы декарбокисилизации керогена уменьшаются вследствие смещения равновесия влево, а сам вклад этой реакции в преобразование керогена незначителен.

**Ключевые слова:** органическое вещество, кероген I и III типов, равновесная термодинамика, формализм Джейнса, газогенерационный потенциал, нефтегазоносность, нефтегазоносные регионы Украины.

**Постановка проблеми.** Хімічні трансформації, які супроводжують перетворення залишків біоти, що пройшли біодеградаційний бар'єр, характеризуються прогнозованою складністю та

різноманіттям. Загальні уявлення про напрямки та черговість цих трансформацій, кінцевим результатом яких є утворення низки геополімерів, полягають у послідовності деструктивних подій на початку процесу та конденсації наприкінці [1, 2]. Під деструкцією насамперед мають на увазі гідроліз біополімерів (полісахаридів, білків) та індивідуальних речовин (складні естери моно- та багатоатомних спиртів та жирних кислот). На подальших стадіях прогнозується відновлення киснево-вмісних груп та ароматизація. Слід зауважити, що ароматизація за помірних температур може відбуватись в окисному середовищі, за умови наявності оксидів перехідних металів у якості катализатору із властивостями переносника електрону.

Зазначені вище та інші деструктивні процеси є необхідною ланкою в переході до стадії нарощування молекулярної маси в низці реакцій, кінцевим продуктом яких будуть гумати, та, у подальшому, керогени.

Популярною в органічній геохімії є реакція Майяра, що відбувається між амінокислотами та цукрами-відновниками та призводить до утворення складних структур нерегулярної будови. Реакція Майяра відбувається із утворенням  $\text{CO}_2$  в воді у широкому температурному діапазоні 30-100 °C. Подальші дослідження показали, що внаслідок реакції утворюється не тільки вуглекислий газ, а й вода. З часом кількість конденсованих сполук зростає, і в реакційному середовищі поступово утворюються спочатку нерозчинні у воді жовті, потім – коричневі та темно-коричневі сполуки, що отримали назву «меланоїди» [3, 4]. Часто дослідники пояснюють цією реакцією темне забарвлення природної нафти, втім у складі нафти меланоїдинові структури не поширені. Подальші дослідження виявили, що в конденсацію вступають різні амінокислоти та широкий спектр цукрів, які мають відновні властивості (містять альдегідну або кетонну групу). Більш того, конденсація відбувалася паралельно з гідролізом поліпептидів та нейтральних цукрів. 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 геополімерів також пояснюють низкою інших реакцій, таких як окисне зшивання поліненасичених жирних кислот [5], естерифікація між жирними кислотами та фенолами [6], окислювальна конденсація фенолів тощо. Реакції з фенолами є дуже важливими для пояснення утворення геополімерів, адже її прекурсор – природні поліфеноли, складають значну частку

живої речовини наземної біоти і характеризуються високою здатністю долати біодеградаційний бар'єр [1]. Феноли володіють здатністю вступати в низку реакцій конденсації, наприклад з амінокислотами, які надходять з біодеградації протеїнів та утворюють з фенолами складні ароматичні азотовмісні структури [7].

Весь комплекс перелічених вище реакцій відбувається фактично водночас, супроводжується маловивченим впливом мінеральної компоненти осадових порід та залежить від наявності води та окисно-відновного потенціалу системи. Така складність процесу не дозволяє виробити адекватної моделі перетворень ОР в пост-діагенезі на базі розуміння кінетики окремих реакцій та груп реакцій.

Ми вважаємо, що для опису таких складних систем найкращим чином застосувати статистичну механіку, представлену аналітичними засобами термодинаміки [8, 9]. Ці засоби вже використовуються для опису еволюції систем речовин в широких межах умов - від осадових товщ до верхньої мантії Землі. Вміст компоненти в стані термодинамічної рівноваги визначається за їх термодинамічним потенціалом, для розрахунку якого наявна низка перевірених методів, які спираються на рівняння стану речовини.

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. Якщо розглядати процеси трансформації ОР на стадії діагенезу та катагенезу, то серед вхідних даних доступні лише усереднений склад ОР по атомах або функціональних групах та термобаричні умови, в яких відбуваються трансформації. Водночас, для розуміння трендів перетворень необхідно одержати відомості про склад компонентів системи та структуру ОР після перерозподілу атомів між функціональними групами.

У 1957 році Е. Т. Джейнс [10] зробив висновок, що методи статистичної механіки, які є основою термодинаміки, являють собою окремий випадок загальної методики попередження помилок за Шенноном, та розробив методику, 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 системи. Якщо застосувати положення формалізму Джейнса до системи кероген/гази, а сам кероген уявити у вигляді суми адитивних складових, то за результатом розрахунку можна встановити найменш суперечливий

(отже, найбільш імовірний) розподіл атомарних груп у стані термодинамічної рівноваги для пари тиск-температура.

**Мета роботи:** із застосуванням засобів термодинамічного моделювання прослідкувати та порівняти тренди перетворень органічної речовини керогенів I-A та III-A типів в контакт з органічними та неорганічними газами в процесі занурення органомістучих порід.

**Об'єкт досліджень:** для моделювання нами обраний кероген I та III типів з мінімальною «зрілістю», які позначено I-A та III-A відповідно. Їх можна вважати граничними моделями геополімерів за здатністю до генерування вуглеводнів, що спричинено особливостями їхнього елементного складу:

Кероген III типу характеризується відносно малими значеннями атомарного відношення Н/С, яке переважно менше за 1, та високими значеннями відношення О/С, яке подекуди сягає 0,3. В той самий час перший тип керогену серед усіх інших характеризується найбільшим початковим значенням співвідношення Н/С, яке перевищує 1,5 та малим ступенем окислення, яке представлено співвідношенням О/С та становить менше 0,1 (рис. 1).

Кероген III типу характеризується відносно малими значеннями атомарного відношення Н/С, яке переважно менше за 1, та високими значеннями відношення О/С, яке подекуди сягає 0,3. В той самий час перший тип керогену серед усіх інших характеризується найбільшим початковим значенням співвідношення Н/С, яке перевищує 1,5 та малим ступенем окислення, яке представлено співвідношенням О/С та становить менше 0,1 (рис. 1).

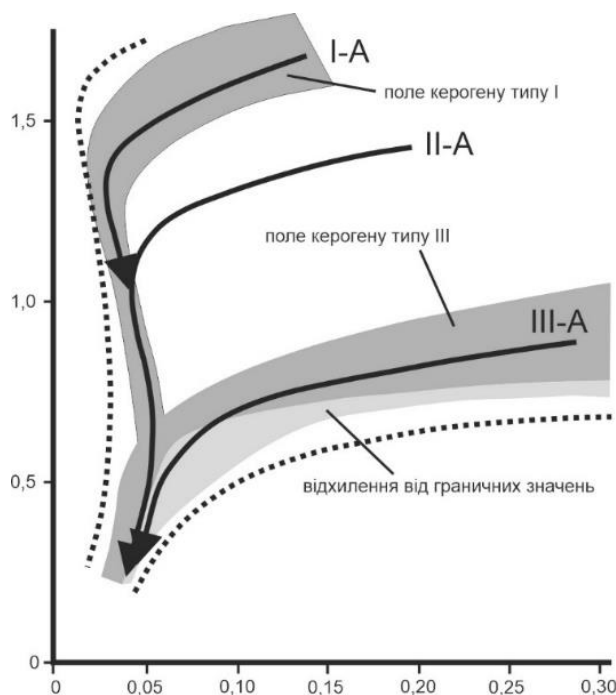


Рис. 1. Діаграма ван Кревелена (адаптовано з [1])

Причина такої відмінності полягає у будові гіпотетичних продуцентів первинного біоматеріалу для їхнього утворення. Припускається, що кероген III типу утворено компонентами 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 Архимеда. Водночас, джерело матеріалу керогену I типу дискутується. Багато дослідників припускають, що цей тип керогену складається з матеріалу ліпідного походження; це підтверджується спектроскопічними методами досліджень, які фіксують наявність алканових структур [1, 2, 11]. Крім того, запропоновано механізм його утворення внаслідок вкрай глибокої трансформації невизначеної первинної речовини мікробними співтовариствами [1], висловлюються також припущення, що це суміш геополімерів різного

походження. Всі автори вказують на відносно низьке поширення керогену типу I порівняно з іншими типами. За оцінками окремих авторів, родовища вуглеводнів сформовані керогеном I типу складають лише 2,7% від всіх разом взятих.

Кероген III типу також не являє собою однієї картини для всіх зразків. 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 інертеніту [1]. Саме з цієї причини деякі зразки керогену III типу виходять за границі, передбачені для цього типу діаграмою ван Кревелена (див. рис. 1).

Відповідно до первинного матеріалу, кероген типу III складено переважно з поліароматичних ядер, поєднаних етерними, але не естерними зв'язками. Ароматичні ядра містять численні ка-

рбоксильні, 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.

В керогені I типу, відповідно до зростання вмісту насичених складників, зменшується вміст поліароматичних ядер та гетероатомних структур, насамперед кисневовміщуючих – гідроксильний, карбоксільний, естерних, етерних, фуранових тощо. Кисень концентрується переважно в естерних групах [12] з малою хімічною активністю. З огляду на високе вихідне співвідношення Н/С, екстракти та продукти піролізу керогену I типу багаті на довголанцюгові n-алкани (довжина до 40 атомів вуглецю), без помітного непарного характеру [2].

Кероген III типу часто зустрічається в дельтових умовах і характеризується високим ступенем трансформації первинної речовини внаслідок окислення під час транспортування первинного матеріалу [13]. Лише найстабільніші компоненти наземної рослинності досягають області седиментації, де вони швидко перекриваються осадовими породами, згідно з умовами дельтового осадконагромадження. Насичені структури складають невелику частину керогену III типу, що не дуже добре корелюється із високопарафіновими сполуками, які ним генеруються.

Геохімічні дослідження осадових материнських порід з промислових родовищ нафти, проведені в дельтових районах за останні десятки років, 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 [13].

Кероген III типу достатньо поширений в осадових товщах континентальних окраїн та, разом із керогеном II типу, складає вагому частку керогену нафтогазоносних басейнів України. Наприклад, за аналізом просторового поширення типів керогену в межах Дніпровсько-Донецької западини [14] виявлено, що у виділених зразках ОР переважає кероген III типу, який, відповідно до існуючих класифікацій, утворений переважно із решток наземної рослинності в палеоумовах континентальних окраїн і дельт.

Значну поширеність має кероген III типу в межах Південного нафтогазоносного регіону. Органічна речовина продуктивної майкопської світи за даними [15, 16] відповідає керогену III типу, має високий потенціал до газогенерування та низький до утворення нафти, насичений паліноморфами та складається як з органогенного

фітопланктону, так і з алохтоної частини, що представлена спорами і пилом хвойних і вітринізованими частками рослинних тканин; у верхній частині розрізу з'являється інертиніт.

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 світи, які широко розповсюджені в межах Зовнішніх Карпат і, будучи збагаченими розсіяною органічною речовиною, являють значний інтерес з точки зору їхнього нафтогенерацийного потенціалу [17].

На відміну від керогену III типу, I тип в осадових комплексах порід нафтогазоносних регіонів України зустрічається доволі рідко. За даними [17] в межах Західного нафтогазоносного регіону цей тип керогену простежується в породах менілітової світи Бориславського та Соколовецького нафтогазоносних районів Українських Карпат.

В межах Східного нафтогазоносного регіону кероген I типу простежується в відкладах турнейських, верхньовізейських і серпуховських осадових комплексів в межах Мачуського газового родовища Руденківсько-Пролетарського нафтогазоносного району та Кисівського газоконденсатного родовища в Рябухінсько-Північно-голубівському нафтогазоносному районі [14].

В межах Південного нафтогазоносного регіону найпоширенішим кероген I типу є у верхньоеоценових (кумських) відкладах Західно-Кубанського прогину (разом з керогеном II типу) [16, 18].

**Методика.** Основою розрахунків трендів трансформації керогену I та III типів був алгоритм, розроблений на базі апарату формалізму Джейнса, застосування якого дозволило встановити найменш суперечливий розподіл атомарних груп та компонентів довільної системи у стані термодинамічної рівноваги для обраних термобаричних умов [19]. Алгоритм полягав у встановленні випадковими числами початкових значень потенціалів кожного з елементів системи (C, H, O, N, S) та подальшого розрахунку методом максимізації ентропії функціональних груп, з яких складено нерегулярний геополімер [20] та інших компонентів, що знаходяться з ним у рівновазі. Обчислення здійснювалось до 10000 разів, після чого з одержаного масиву результатів обирався такий, що володів найменшим значенням енергії Гіббса всієї системи. В такий спосіб була реалізована схема Монте-Карло для багатокомпонентної системи, що знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Для розрахунку, крім початкового співвідношення елементів у системі та припущення про склад індивідуальних компонентів, необхідні та-

кож відомості про їхній хімічний потенціал, який можна вирахувати зі значень енергії Гіббса утворення кожного компоненту. Такий розрахунок при стандартному тиску можна провести за допомогою квантово-хімічних методів. Якщо тиск відрізняється від стандартного (0,1 МПа в цій роботі), необхідно мати відомості про 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 з рекомендаціями NIST. Детальний опис та алгоритм застосування положень формалізму Джейнса для розрахунку геохімічних систем наведено у [19].

Вихідними даними для розрахунків є елементний склад керогену I та 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 декількох досліджень [1, 11, 21] із урахуванням

даних [22]. На розрахунок надходив такий склад керогену III типу (у мас. %): C – 73,77, H – 5,64, O – 17,45, N – 2,16, S – 0,98; I типу: C – 77,84, H – 10,09, O – 7,83, N – 1,83, S – 2,41.

Обчислення здійснювались в середовищі MS Excel; алгоритм було представлено у вигляді модуля класу, поєднаному із загальними модулями, для визначення термодинамічних функцій компонентів системи у рідкій та газоподібній фазі застосоване програмне забезпечення з відкрити кодом CoolProp [23].

**Результати.** Результатами обчислень є молярні частки 44 адитивних складових, які описують тверду фазу керогенів I та 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 функції всієї системи – загальна ентропія, енергія Гіббса, ентальпія, потенціали Планка елементів.

Основними параметрами, що описують одночасно всю систему, є ентропія та енергія Гіббса. Тенденції зміни ентропії зі зміною рівноважної глибини для керогенів I та III типів показана на рис. 2:

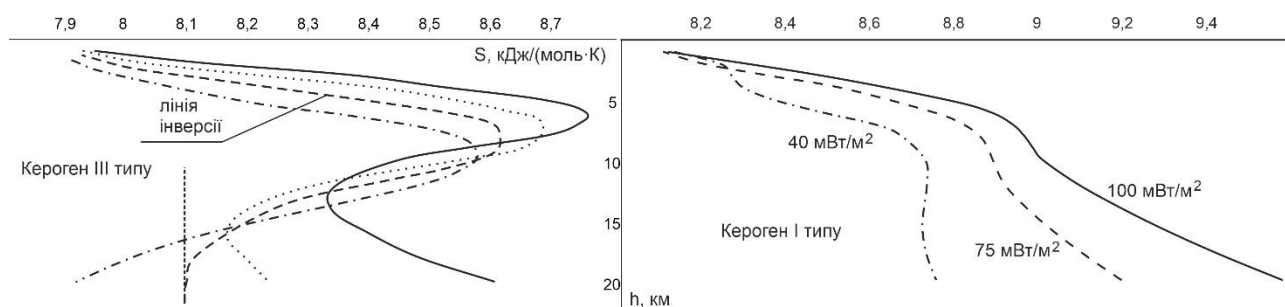


Рис. 2. Загальна ентропія системи кероген/індивідуальні компоненти, як функція глибини

З огляду на важливість трендів зміни абсолютних значень ентропії, для обраної моделі формалізму, необхідно проаналізувати зміни її характеру з глибиною для всього діапазону пар тиск-температура, що реалізуються на проміжку глибин 1-20 км. Обрані граничні межі теплових потоків 40-100 мВт/м<sup>2</sup> достатні для опису всіх нафтогазових регіонів України.

Із загальних міркувань випливає, що тиск та температура чинять різноспрямований вплив на систему – консолідуючий та деструктивний, відповідно. За умови переважання впливу тиску над температурою відбувається зростання мольної маси продуктів трансформації і навпаки – надмірний вплив температури призводить до зменшення молекулярної маси індивідуальних компонентів системи.

З рис. 2. випливає, що елементний склад системи суттєво впливає на характер залежності

ентропії від глибин, водночас ця залежність зберігає монотонність та загальну подібність. Для керогену III типу, багатого на кисень та бідного на водень, спостерігається максимум ентропії із подальшою інверсією, а для високих значень теплових потоків – двома інверсіями в обраному діапазоні глибин. Кероген I типу фактично не демонструє інверсії, лише на малому тепловому потоці помітним є незначний максимум.

Складний характер залежності загальної ентропії системи від глибини демонструє наявність особливих зон трансформації для глибин 6 та 12 км. Зростання абсолютних значень ентропії свідчить про постійне переважання деструктивного фактору температури, що цілком корелюється з уявленнями про генезис викопних вуглеводнів шляхом термодеструкції геополімерів.

На рис. 3 показана зміна енергії Гіббса системи кероген I типу / індивідуальні компоненти

для теплових потоків в межах глибин 1-20 км.

Для обох типів керогену енергія Гіббса розглянутої системи має монотонний характер з

екстремумом в діапазоні глибин 2-7 км, який свідчить про стабільність вуглеводневих систем саме в цьому діапазоні. На рис. 3 для керогену I ти-

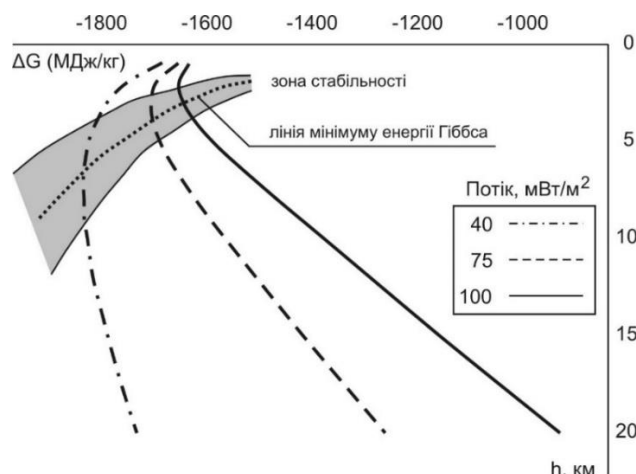


Рис. 3. Зміна енергії Гіббса системи кероген I типу / газу як функція глибини та теплового потоку

пу виділена зона стабільності (або консервації) систем кероген/газу та позначена лінія мінімуму енергії Гіббса, яка відповідає максимально термодинамічно «вигідними» умовам перебування системи. Подібно до керогенів II та III типу, аналіз динаміки зміни енергії Гіббса за глибиною для керогену I типу свідчить про наявність ділянки, яка відповідає дефініції «нафтового вікна», прийнятої в органічній геохімії. Абсолютні значення енергій Гіббса систем з участю керогену I та III типу є близькими, втім системи, що базуються на керогені III типу у рівновазі з газами є більш «вигідними» з позицій термодинаміки.

Для оцінки спрямованості перетворень ОР різного типу із зануренням ми пропонуємо ввести коефіцієнт, який віддзеркалює різноманіття

ізомерних форм алканів. Цей коефіцієнт названо «коефіцієнт розгалуження», позначено малою літерою «*r*». Він являє відношення сум розгалужених ізомерів алканів до нерозгалужених (нормальних) та 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 мається на увазі індивідуальний алкан, а *i* – кількість розгалужень (у метані – 0, етан – 1, пропан – 2 і т.д.). Наприклад, коефіцієнт розгалуження твердої фази, якою є кероген I та III типів, в стані рівноваги із газами, обчислений за (1):

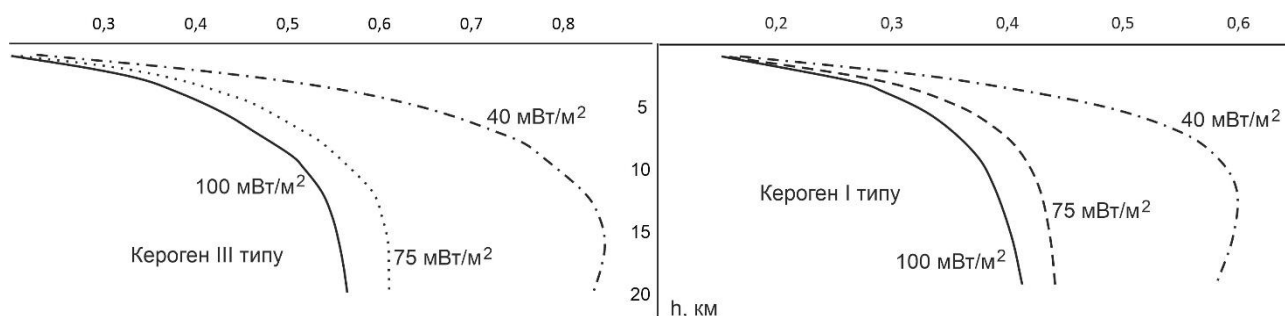


Рис. 4. Коефіцієнт розгалуження твердої фази для керогену I та III типів

Як свідчить аналіз рис. 4, коефіцієнт розгалуження монотонно зростає із збільшенням глибини, що вказує на поступове нарощування кількості алканів, відмінних від нормальних. Лише для ділянок найменшої прогрітості в межах глибин 12-15 км спостерігається незначна інверсія в бік зменшення. Зростання кількості ізомерних форм із збільшенням тиску та температури є відомим фактом з галузі нафтохімії, наприклад в процесі риформінгу. Кероген I типу відзначається

більшими абсолютними значеннями *r*, що є наслідком високого відносного вмісту водню. Ми вважаємо, що збільшення значення *r* для обох типів керогену свідчить про фосилізацію первинної ОР і підтверджує загальнотеоретичні міркування про спрямованість процесів трансформації керогену із зануренням, що опосередковано доводиться чисельними дослідженнями з його піролізу [2].

Водночас, зміна *r* у газо-рідинному флюїді,

який знаходиться у термодинамічній рівновазі із керогеном, мають зворотний характер – із зануренням коефіцієнт розгалуження зменшується,

як показано на рис. 5.

Поведінка алканів, яка ілюструється кривими на рис. 5 свідчить, вочевидь, про активний

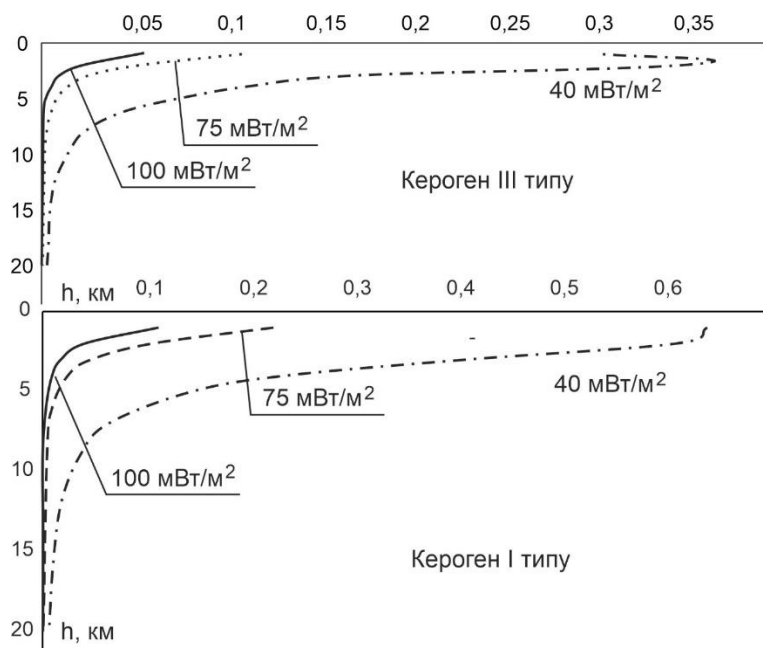


Рис. 5. Коефіцієнт розгалуження газо-рідинного флюїду для керогенів I та III типу

процес деполімеризації, який відбувається із зануренням внаслідок переважання фактору температури над тиском, як це припускалось вище. Винятком є ділянки найменшої прогрітості для керогену III типу, де спостерігається незначна інверсія в ділянці помірних глибин із максимумом 2 км.

Оцінка здатності геополімеру до генерування низькомолекулярних вуглеводнів без застосування вартісних лабораторних досліджень відіграє важливу роль при визначенні потенційних перспективних ділянок пошуку нафтогазових родовищ. В цій роботі здатність ОР ( $\Gamma_2$ ) до генерування газу визначаємо у  $\text{нм}^3/\text{кг}$  на суху масу керогену, та обчислюємо за формулою:

$$\Gamma_2 = \frac{V_m \cdot \sum_{i=1}^{12} v(i.k.)_i}{\sum_{i=1}^{44} M_i v(\text{рад.})_i}, \quad (2)$$

де  $v$  – мольна частка компоненту,  $M_i$  – молярна маса  $i$ -го компоненту в 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,  $\text{рад.}$  – індекс, що вказує на радикал з адитивної моделі за ван Кревеленом.

Результати визначення газогенеративної здатності керогену I та III типів для всіх теплових потоків за формулою (2) наведено на рис. 6.

З рис. 6 випливає, що для всіх теплових потоків із заглибленням спостерігається незначне, але очевидне зменшення газогенеративної здат-

ності керогену III типу. Загалом, це явище відповідає уявленням про «зрілість» керогену [2], зі зростанням якої відбувається карбонізація, втрата водню та, відповідно, зменшення здатності до продукування газоподібних вуглеводнів. Для керогену I типу спостерігаються відхилення від тенденції до монотонного зменшення в межах глибин 10-12 км, що може свідчити про наявність альтернативних процесів, які призводять до тимчасового посилення газогенерації. Порівняння газогенеративної здатності керогенів засвідчило, що I тип здатен утворити значно більше вуглеводнів, ніж III, що цілком збігається з піролітичними дослідженнями.

В наших попередніх роботах [24] було показано, що моделювання трансформації ОР формалізмом Джейнса дає можливість достовірно визначати кількість неорганічних компонентів, у тому числі води, які знаходяться у рівновазі із геополімером. Для обох типів керогенів проведено аналіз співвідношення маси води, що генерується під час еволюції (автохтонної води) до маси залишкового керогену (твердої фази). Ця залежність показана на рис 7.

Вода, кількість якої обрахована 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 зануренням ОР генерує воду, але цей процес, як свідчить рис. 7, не є нескінченним, і при вичерпанні

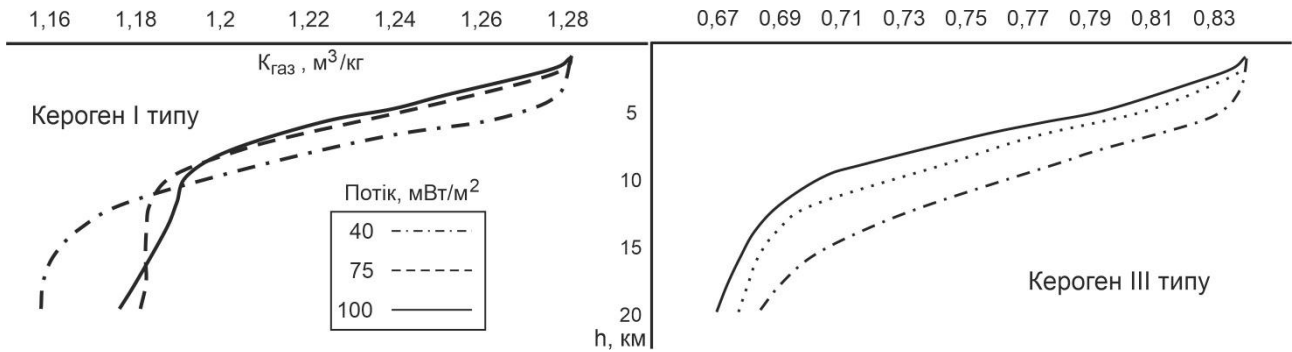


Рис. 6. Газогенеративний потенціал керогену I та III типу, обчислених за (2)

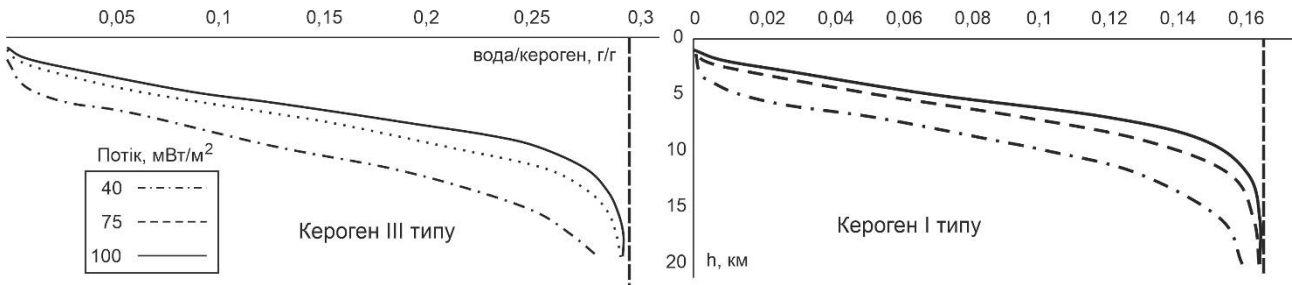


Рис. 7. Співвідношення маси води до керогену як функція глибини та теплового потоку

ресурсу водню генерування води речовиною керогену III типу припиняється за відношенням вода/кероген  $\approx 0,3$ . Цілком логічно, що при більшому тепловому потоці в породних масивах відбувається швидша дегідратація ОР. Порівняно з асимптотою дегідратації керогену III типу, яка складає 0,3, у керогену I типу вона дещо перевищує 0,16. Це є очевидним наслідком малого початкового вмісту кисню у системі загалом та відомостей з будови керогену I типу, де засвідчено перебування кисню виключно в малоактивних естерних групах. Зауважимо, що цей результат одержано виключно моделюванням, без введення будь-яких припущень про будову всіх фаз.

Для кількісного опису процесу генерування води літобазою геополімерів нами запропонована константа рівноваги дегідратації ( $Kd$ ), яку розраховуємо 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 « $\rightarrow$ » (наприклад  $-CH_3$ ) вказує, що це адитивна складова твердої фази керогену. Ця константа описує складний хімічний процес, в якому прекурсорами утворення води є киснево-вмісні радикали (гідроксильна та карбоксильна групи), що представлені у твердій фазі в найбільшій кількості. Зазначені киснево-вмісні групи відщеплюються від макромолекули керогену із захопленням додаткового водню, джерелом якого є метан. Втрата водню призводить до появи другого продукту – метильного радикалу, отже ми припускаємо метилювання літобазу керогену в

процесі дегідратації.

Графічно залежність десятичного логарифму константи реакції дегідратації від глибини для розглянутих теплових потоків наведена на рис. 8.

На відміну від простої оцінки кількості згенерованої води (рис. 7) 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 і типів керогенів, що означає переважання процесу виділення води над її хімічним зв'язуванням. Після досягнення максимуму дегідратації при достатньому тепловому потоці відбувається зворотній 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. 8 також наведена штрихова лінія інверсії, яка обмежена асимптотою із значенням  $Kd \approx 2500$  ( $\text{Log } Kd = 2,4$ ). Лінія інверсії та асимптота для всіх типів керогенів збігається, що означає незалежність цього процесу від початкового складу геополімеру.

Для оцінки пропорційного складу вуглеводневих газів у рівновазі з керогеном обчислено коефіцієнт жирності газової фази, який являє відношення суми вуглеводнів від етану до пентану, включно із ізомерами до метану. Коефіцієнти жирності газів, що генеруються керогеном I типу, як функція глибини та теплового потоку наведено на рис. 9; така сама залежність для керо-



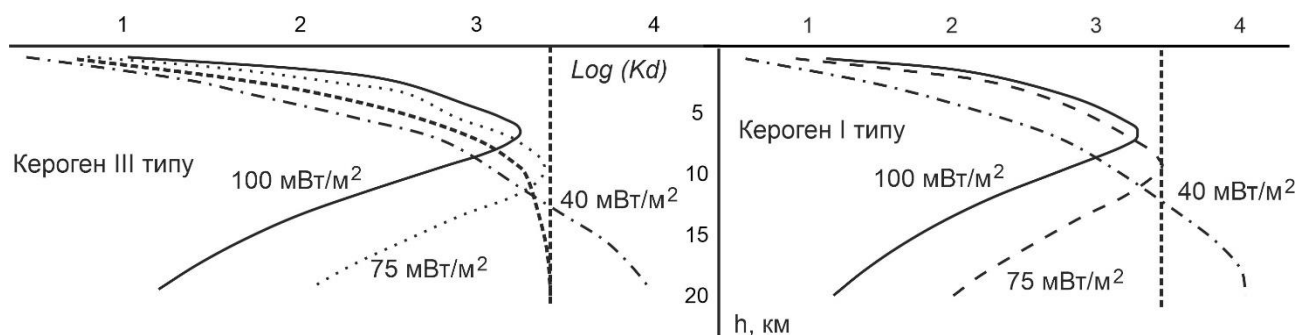


Рис. 8. Константа реакції дегідратації керогену, обчислена за (3)

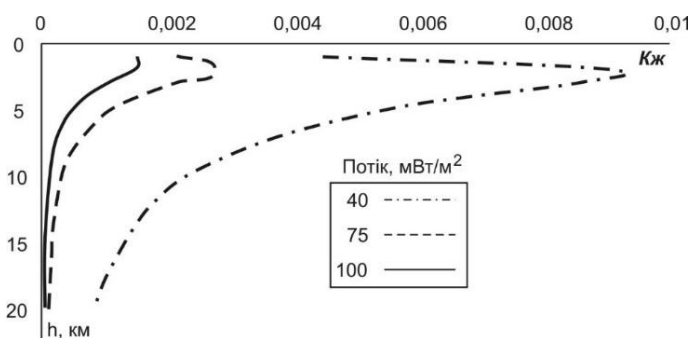


Рис. 9. Коефіцієнт жирності газів, що генеруються керогеном I типу, як функція глибини та теплового потоку

гену III типу має ідентичну спрямованість та близькі абсолютні значення.

Як свідчить рис. 9, із зануренням коефіцієнт жирності спочатку стрімко зростає, що свідчить про збільшення пропорційного вмісту алканів, важчих за метан. Це зростання сягає максимуму в межах 2-3 км для всіх розглянутих теплових потоків, після чого так само стрімко коефіцієнт жирності зменшується. Для менших значень теплових потоків ця закономірність виражена більш очевидно, проте вона справджується у всьому діапазоні. Очевидним є відповідність максимуму коефіцієнта жирності «нафтовому вікну» та іншим параметрам системи кероген/гази, що розглянуто вище.

Серед реакцій, що призводять до зростання молекулярної маси твердої фази, нами розглянутий синтез за Кольбе-Шміттом. Суть реакції полягає у зворотному приєднанні молекули  $\text{CO}_2$  до ароматичного карбону із утворенням карбоксильної групи [25]. Для опису реакції Кольбе-Шмітта для керогенів нами обчислена константа рівноваги  $K_k$  за формулою 4:

$$K_k = \frac{v_{-\text{COOH}} \cdot v_{\text{Ar}}}{v_{\text{CO}_2} \cdot v_{\text{Ar-H}}}, \quad (4)$$

де  $v$  – мольна частка компоненту, а індекси відповідають:  $-\text{COOH}$  – карбоксильна група керогену,  $\text{Ar}$  – вуглець в ароматичному кільці, сполучений з радикалом, відмінним від водню, але не третинний,  $\text{Ar-H}$  – вуглець в ароматичному кіль-

ці сполучений з воднем,  $\text{CO}_2$  – вільний вуглекислий газ (див. табл. 1).

За результатами обчислень побудовано графіки залежності  $K_k$  від глибини та теплового потоку, приклад якого для керогену III типу подано на рис. 10.

З рис. 10 випливає, що в межах глибин до 5 км для системи кероген / газ характерною є реакція декарбоксилізації із утворенням вуглекислого газу. Із зростанням глибини вплив тиску стає вагомим, темпи декарбоксилізації сповільнюються, а для ділянок найменшої прогрітості спостерігається зворотний процес. Малі значення константи  $K_k$  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 або I типів, а флюїдом – суміш вуглеводневих та неорганічних сполук, які знаходяться в рідкому, газоподібному та надкритичному стані, залежно від термобаричних умов, якими керує глибина залягання.

Найбільш продуктивним за газогенеративним потенціалом, розрахованим термодинамічними методами, є кероген I типу, найменше – III типу, що підтверджується експериментальними даними, а запропоновані коефіцієнти розгалуже-

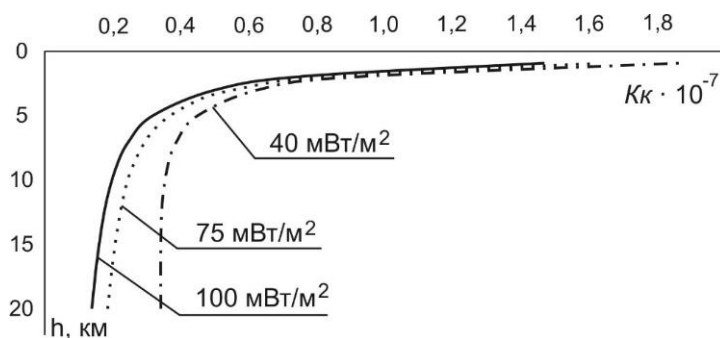


Рис. 10. Константа рівноваги реакції Кольбе-Шмітта як функція глибини для керогену III типу

ності для твердої (керогени I та III типів) та газофлюїдної фази підтверджують результати експериментів з оцінки спрямованості процесів трансформації керогену із зануренням органомішучих порід.

Аналіз змін загальної ентропії системи з глибиною засвідчив, що консолідуючий вплив тиску є вагомим фактором, що впливає на склад геохімічної системи, що включає кероген, 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.

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. 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. Tissot B.P. *Petroleum Formation and Occurrence* [Текст] / B.P. Tissot, D. H. Welte. – Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. – 348 p.
2. Vandenbroucke M. *Kerogen origin, evolution and structure* [Текст] / M. Vandenbroucke, C. Largeau // *Organic Geochemistry*. – 2007. – Volume 38, Issue 5. – P. 719-833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
3. Yamamoto S. *A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances—II. Protein-based melanoidin model* [Текст] / S. Yamamoto, R. Ishiwatari // *Organic Geochemistry*. – 1989. – Volume 14, Issue 5. – P. 479-489. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90028-4)
4. Larter S. R. *Melanoidins – kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC)* [Текст] / S. R. Larter, A. G. Douglas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – Volume 44, Issue 12. – P. 2087-2095. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90206-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90206-9)
5. *The structure of marine fulvic and humic acids* [Текст] / G. R. Harvey, D. A. Boran, L. A. Chesal, J. M. Tokar // *Marine Chemistry*. – 1983. – Volume 12, Issues 2–3, – P. 119–132. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90075-0)
6. Schnitzer M. *Chapter 1 Humic substances: chemistry and reactions* [Текст] / M. Schnitzer // *Developments in soil science*. – 1978. – Volume 8 – P. 1-64. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70016-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70016-3)
7. Stevenson F. J. *Chemistry of humic acids and related pigments* [Текст] / F. J. Stevenson, J. H. A. Butler // *Organic geochemistry*. – 1969. – P. 534-557. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-87734-6\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-642-87734-6_28)
8. Чекалюк Э. Б. *Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти* [Текст] / Э. Б. Чекалюк. – Киев: Наукова думка, 1971. – 256 с.
9. Хоха Ю. В. *Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності* [Текст] / Ю. В. Хоха. – Київ: Наукова думка, 2014 – 57 с.
10. Jaynes E. T. *Information theory and statistical mechanics* [Текст] / E. T. Jaynes // *Physical review*. – 1957. – № 106 (4), 620. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.620>
11. Ungerer P. *Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity* [Текст] / P. Ungerer, J. Collell, M. Yiannourakou // *Energy & Fuels*. – 2015. – 29 (1). – P. 91-105. <https://doi.org/10.1021/ef502154k>
12. Fester J.I. *Oxygen functional groups in Green River oil-shale kerogen and trona acids* [Текст]. / J.I. Fester, W.E. Robinson // *Coal Science*, 1966. – pp. 22-31.
13. Vandenbroucke M. *Kerogen: from types to models of chemical structure* [Текст] / M. Vandenbroucke // *Oil & gas science and technology*. – 2003. – Volume 58, Number 2. – P. 243-269. <https://doi.org/10.2516/ogst:2003016>
14. Зеленко Ю. М. *Просторове поширення типів керогену на основі обробки даних методу піролізу зразків в межах Дніпровсько-Донецької западини* / Ю. М. Зеленко, О. В. Дзюба, О. М. Карпенко // *Геоінформатика*. – 2016. – № 3 (59). – С. 20-24.

15. Павлюк М. І. Геодинамічна еволюція та нафтогазоносність Азово-Чорноморського і Баренцевоморського периконтинентальних шельфів. / М.І. Павлюк. – Львів: ТзОВ “ПРОМАН”, 2014. – 268 с.
16. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: монографія. У 8 кн. Кн. 3. Південний нафтогазоносний регіон [Текст] / В. А. Михайлов, І. М. Куровець, Ю. М. Сеньковський, С. А. Вишва, К. Г. Григорчук, В. М. Загнітко, В. П. Гнідець, О. М. Карпенко, С. С. Куровець – К.: ВПЦ «Київський університет», 2014. – 222 с.
17. Колтун Ю. В. Еволюція чорносланцевих товщ та генерація вуглеводнів в межах давньої континентальної окраїни Тетису (Українські Карпати та суміжні території) [Текст] / Ю. В. Колтун // Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. – 2008. – Вип. 1. – С. 87-92. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2008.152429>
18. Условия осадконакопления в восточном океане Паратетис в олигоцене–раннем миоцене [Текст] / О. К. Баженова, Н. П. Фадеева, М. Л. Сент-Жермес, Е. Е. Тихомирова // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. – 2003. – № 6. – С. 12-19.
19. Khokha Yu. V., Yakovenko M. B., Lyubchak O.V. Entropy maximization method in thermodynamic modelling of organic matter evolution at geodynamic regime changing [Текст] / Yu. V. Khokha, M. B. Yakovenko, O.V. Lyubchak // *Geodynamics*. – 2020. – Volume 2 (29). – P. 79-88. <https://doi.org/10.23939/jgd2020.02.079>
20. Любчак О. В. Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів Східних Карпат за формалізмом Джейнса [Текст] / О. В. Любчак, Ю. В. Хоха, М. Б. Яковенко // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія.» – 2018. – № 49. – С. 83-94. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-49-07>
21. Behar F. Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite [Текст] / F. Behar, F. Lorant, M. Lewan // *Organic Geochemistry*. – 2008. – № 39 (1). – P. 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.10.007>
22. Helgeson H. C. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks [Текст] / H. C. Helgeson, L. Richard, W. F. McKenzie, D. L. Norton, A. Schmitt // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – Volume 73, Issue 3. – P. 594-695. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004>
23. Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp [Текст] / I. H. Bell, J. Wronski, S. Quoilin, V. Lemort // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – № 53(6). – P. 2498-2508. <https://doi.org/10.1021/ie4033999>
24. Хоха Ю. Термодинаміка трансформації керогену II типу [Текст] / Ю. Хоха, О. Любчак, М. Яковенко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2019. – № 3 (180). – С. 25–40. <https://doi.org/10.15407/ggcm2019.03.025>
25. Lindsey A.S. The Kolbe-Schmitt Reaction [Текст] / A.S. Lindsey, H. Jeskey // *Chemical Reviews*. – 1957. – 57 (4). – P. 583-620. <https://doi.org/10.1021/cr50016a001>

Надійшла до редакції 7 травня 2021 р.  
Прийнята 31 травня 2021 р.

**Внесок авторів:** всі автори зробили рівний внесок у цю роботу.

UDC 550.84:552.58

**Oleksandr Lyubchak,**

PhD (Geology), Senior Researcher,  
Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,  
3a Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine,  
e-mail: [lubchak1973@ukr.net](mailto:lubchak1973@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>;

**Myroslav Pavlyuk,**

Academician of the National Academy of Science of Ukraine, DSc (Geology and Mineralogy), Professor,  
Director, Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,  
e-mail: [pavlyuk.myroslav@gmail.com](mailto:pavlyuk.myroslav@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-8741-0624>;

**Yurii Khokha,**

PhD (Geology), Senior Researcher, Senior Research Officer,  
Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,  
e-mail: [khoha\\_yury@ukr.net](mailto:khoha_yury@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>;

**Myroslava Yakovenko**

PhD (Geology), Senior Researcher, Scientific Secretary,  
Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,  
e-mail: [myroslavakoshil@ukr.net](mailto:myroslavakoshil@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>

## MODELING THE TRANSFORMATION OF I AND III TYPES KEROGEN BY THE METHOD OF ENTROPY MAXIMIZATION

**Purpose, methods and research methodology.** The aim of the work is to calculate and compare the trends of transformation of organic matter of I-A and III-A type kerogen, which is in contact with organic and inorganic gases in the process of immersion of organ-containing rocks. The calculations were performed for I and III type kerogen and a mixture of organic and inorganic gases within depths of 1-20 km and heat flows from 40 to 100 mW / m<sup>2</sup>.

**Results, scientific novelty and practical significance of research.** A comparison and analysis of changes in the total entropy of the system was performed for I and III type kerogen, which showed the complex nature of the total entropy functional dependence on depth. It was revealed that the entropy has two reversible sections, the maxima of which are at a depth of 6 and 12 km.

The analysis of changes in the Gibbs energy during the immersion of the geochemical system unambiguously indicates the presence of a stability zone for the hydrocarbon component. The maximum of this zone corresponds to the minimum value of the Gibbs energy, depends on the kerogen type and heat flow, is in the range of 4-7 km and indicates the area of stability, or "oil window".

The complex nature of the balance between constitutional water and kerogen, depending on the heat flow and depth, has been established. To analyze this equilibrium, a simple dehydration equilibrium constant (K<sub>d</sub>) was proposed, which generalizes the transformations of water in the kerogen matrix. Thermodynamic methods were used to calculate and compare the gas-generating capacity of I and III type kerogen for all heat flows, which showed that I type kerogen is the most productive with gas-generating potential, and III type is the least productive.

To estimate the proportional composition of hydrocarbon gases in equilibrium with kerogen, the fat content coefficient of the gas generated by I and III type kerogen was calculated. It is shown that with immersion, the fat content coefficient first increases rapidly, which indicates an increase in the proportional content of alkanes heavier than methane. This growth reaches a maximum within 2-3 km for all considered heat flows, after which the fat content coefficient decreases.

The equilibrium constant of the Kolbe-Schmitt reaction is calculated, which showed that regardless of the heat flow, the rate of kerosene decarboxylation decreases with increasing depth due to the shift of equilibrium to the left, and the contribution of this reaction to kerogen conversion is insignificant.

**Keywords:** organic matter, I and III type kerogen, equilibrium thermodynamics, Jane's formalism, gas-generating potential, oil and gas potential, Ukraine oil and gas regions.

### References

1. Tissot, B.P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
2. Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38 (5), 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>

3. Yamamoto, S., & Ishiwatari, R. (1989). A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances—II. Protein-based melanoidin model. *Organic Geochemistry*, 14(5), 479-489. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90028-4)
4. Larter, S. R., & Douglas, A. G. (1980). Melanoidins – kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44 (12), 2087-2095. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90206-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90206-9)
5. Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, L.A., & Tokar, J. M. (1983). The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*, 12 (2–3), 119–132. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90075-0)
6. Schnitzer, M. (1978). Humic substances: chemistry and reactions. In *Developments in soil science* (Vol. 8, pp. 1-64). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70016-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70016-3)
7. Stevenson, F. J., & Butler, J. H. A. (1969). Chemistry of humic acids and related pigments. In *Organic geochemistry* (pp. 534-557). Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-87734-6\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-642-87734-6_28)
8. Chekalyuk, E. B. (1971). Thermodynamic principles of the theory of oils mineral origin [Termodinamicheskiye osnovy teorii mineralnogo proiskhozhdeniya nefiti]. Kiev, Naukova dumka, 256.
9. Khokha, Yu. V. (2014) Thermodynamics of abyssal hydrocarbons in the forecast of oil and gas deposits [Termodinamika hlybnykh vuhlevodniv u prohnouzuvanni rehiona-lnoi naftohazonosnosti]. Kyiv: Naukova dumka, 57.
10. Jaynes, E. T. (1957). Information theory and statistical mechanics. *Physical review*, 106(4), 620. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.620>
11. Ungerer, P., Collell, J., & Yiannourakou, M. (2015). Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity. *Energy & Fuels*, 29 (1), 91-105. <https://doi.org/10.1021/ef502154k>
12. Fester, J.I., & Robinson, W.E. (1966). Oxygen functional groups in Green River oil-shale kerogen and trona acids. In: Gould, R.F. (Ed.), *Coal Science* (pp. 22–31). American Chemical Society, Washington, DC. <https://doi.org/10.1021/ba-1966-0055.ch002>
13. Vandenbroucke, M. (2003). Kerogen: from types to models of chemical structure. *Oil & gas science and technology*, 58(2), 243-269. <https://doi.org/10.2516/ogst:2003016>
14. Zelenko, Yu. M., Dziuba, O. V., & Karpenko, O. M. (2016). Spatial distribution of kerogen types based on data processing of samples by pyrolysis method within the Dnieper-Donetsk depression. *Geoinformatika*, 3 (59), 20-24.
15. Pavlyuk, M. I. (2014). Geodynamic evolution and oil and gas potential of the Azov-Black Sea and Barents Sea pericontinental shelves [Heodynamichna evolyutsiya ta naftohazonosnist' Azovo-Chornomors'koho i Barentsevomors'koho perykontynental'nykh shel'fiv]. Lviv, PROMAN LTD, 365.
16. Mykhailov, V. A., Kurovets, I. M., Senkovskiy, Yu. M., Vyzhva, S. A., Hryhorchuk, K. H., Zahnitko, V. M., Hnidets, V. P., Karpenko, O. M., & Kurovets, S. S. (2014). Unconventional sources of hydrocarbons of Ukraine. Southern oil and gas region [Netradytsiini dzhherela vuhlevodniv Ukrainy. Pivdenni naftohazonosnyi rehion]. Kyiv: VPTs «Kyivskiy universytet», 222.
17. Koltun, Yu. V. (2008). Evolution of black shale formations and related hydrocarbons generation within the ancient continental margin of Tethys (Ukrainian Carpathians and adjacent territories) [Evolutsiia chornoslantsevnykh tovshch ta heneratsiia vuhlevodniv v mezhakh davnoi kontynentalnoi okrainy Tetisu (Ukrainski Karpaty ta sumizhni terytorii)]. Collection of Scientific Works of the Institute of Geological Sciences NAS of Ukraine, 1, 87-92. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2008.152429>
18. Bazhenova, O. K., Fadeeva, N. P., Sent-Zhermes, M. L., Tihomirova, E. E. (2003). Sedimentation Conditions in the Eastern Ocean of Paratethys in the Oligocene – Early Miocene [Usloviya osadkonakopleniya v vostochnom okeane Paratetis v oligotsene–rannem miotsene]. *Vestnik MGU. Ser. 4. Geologiya*, 6, 12-19.
19. 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>
20. Liubchak, O., Khokha, Yu. & Yakovenko, M. (2018). Correlation of the hydrocarbon components structural elements of the Eastern Carpathians argillites by the Jaynes' formalism. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology"*, (49), 83-94. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-49-07>
21. Behar, F., Lorant, F., & Lewan, M. (2008). Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite. *Organic Geochemistry*, 39(1), 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.10.007>
22. Helgeson, H. C., Richard, L., McKenzie, W. F., Norton, D. L., & Schmitt, A. (2009). A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3), 594-695. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004>
23. Bell I.H., Wronski, J., Quoilin, S., & Lemort, V. (2014). Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(6), 2498-2508. <https://doi.org/10.1021/ie4033999>
24. Liubchak, O., Khokha, Yu. & Yakovenko, M. (2019). Thermodynamics of type II kerogen transformation. *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, 3 (180), 25–40. <https://doi.org/10.15407/ggcm2019.03.025>
25. Lindsey, A.S., & Jeskey, H. (1957). The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chemical Reviews*, 57 (4), 583-620. <https://doi.org/10.1021/cr50016a001>