

УДК 553.94:551.735

**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>;

**Юрій Володимирович Хоха,**

к. геол. н., 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., вчений 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>

## СПІВВІДНОШЕННЯ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СКЛАДОВОЇ АРГІЛІТІВ СХІДНИХ КАРПАТ ЗА ФОРМАЛІЗМОМ ДЖЕЙНСА

Частина осадових порід, що складають Східні Карпати, характеризуються значною насиченістю вуглеводнями. В літературі вони відомі під помилковою назвою "менілітові сланці", оскільки являють собою чорні та темно-сірі аргіліти, що складають менілітову світу олігоцену Внутрішньої зони Передкарпатського прогину і Складчастих Карпат.

Цей об'єкт зручний для вивчення, адже на поверхні наявні численні виходи менілітової світи, яка, окрім аргілітів, вміщує пісковики, алевроліти, мергелі, кремені із характерною домішкою силіцилів. Менілітова світа – потужне утворення, товщина якого сягає 1500 м. З вуглеводневою масою, накопиченою в ній, пов'язують близько 70% родовищ нафти Прикарпаття. Вміст органічного вуглецю по світі складає у середньому 4-6%. Нами поставлено завдання дослідити будову бітумів аргілітів менілітової світи та перерозподіл структурних елементів у вуглеводнях, який відбувається при зануренні, із збільшенням температури. Для виконання завдання застосовані методи рівноважної термодинаміки у сполученні із формалізмом Джейнса, який є частиною термодинаміки максимальної ентропії. Попередні роботи, що присвячені цій тематиці, спираючись на модельні структури, які мають відображати усереднену молекулу бітуму. Із застосуванням цієї структури дослідники проводять розрахунки. З огляду на неоднорідність складу викопних вуглеводнів та нерегулярність будови розсіяної органічної речовини, такий підхід може вносити суттєві похибки у результати.

Спираючись на формалізм Джейнса, нами розроблена методика визначення вмісту функціональних груп у викопних вуглеводнях, як функції температури, спираючись лише на елементний склад зразку. Загалом, проводиться розрахунок відносної кількості 44 функціональних груп, відповідно до робіт ван Кревелена. Обчислення здійснювались в межах температур 300 – 600 К (27 – 327 °С), без ведення додаткових припущень.

Встановлено, що характер перерозподілу для окремих функціональних груп у загальному збігається з відомими експериментальними даними та відповідає сучасним уявленням про зміни структури викопних вуглеводнів із зануренням. Наявні невідповідності ймовірно будуть вирішені при введенні в розрахункову систему газів, які утворюються в процесі катагенезу.

**Ключові слова:** менілітові сланці, формалізм Джейнса, бітуми, функціональні групи, енергія Гіббса, алкани, циклізація вуглеводнів, гетероатомні групи.

**А. В. Любчак, Ю. В. Хоха, М. Б. Яковенко. СООТНОШЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ АРГИЛЛИТОВ ВОСТОЧНЫХ КАРПАТ ПО ФОРМАЛИЗМУ ДЖЕЙНСА.** Отдельные осадочные породы, слагающие Восточные Карпаты, характеризуются значительной насыщенностью углеводородами. В литературе они известны под ошибочным названием "менилитовые сланцы", поскольку представляют собой черные и темно-серые аргиллиты, составляющие менилитовую свиту олигоцен Внутренней зоны Предкарпатского прогиба и Складчатых Карпат.

Этот объект удобен для изучения, поскольку на поверхности наблюдаются многочисленные выходы менилитовой свиты, которая, кроме аргиллитов, содержит песчаники, алевролиты и мергели с характерной примесью силлицитов. Менилитовая свита – мощное образование, толщина которого достигает 1,5 км. С углеводородной массой, накопленной в ней, связывают около 70% месторождений нефти Прикарпатья. Содержание органического углерода по протяженности свиты составляет в среднем 4-6%. Нами поставлена задача исследовать строение битумов аргиллитов менилитовой свиты и перераспределение структурных элементов в углеводородах, которое происходит при погружении с увеличением температуры. Для выполнения задания применены методы равновесной термодинамики и формализм Джейнса, который является частью термодинамики максимальной энтропии. Предыдущие работы, посвященные этой тематике, опираются на модельные структуры, должны отражать усредненную молекулу битума (керогена и др.). Используя эту структуру, исследователи проводят расчеты. Учитывая неоднородность состава ископаемых углеводородов и нерегулярность строения рассеянного органического вещества, такой подход может вносить существенные погрешности в термодинамическую модель.

Опираясь на формализм Джейнса, нами разработана методика определения содержания функциональных групп в битумах, как функции температуры, опираясь лишь на элементный состав образца. В целом, определялось относительное количество 44 функциональных групп, в соответствии с работами ван Кревелена. Вычисления осуществлялись в температурном диапазоне 300–600 К (27–327 °С), без введения дополнительных предположений.

Установлено, что характер перераспределения для отдельных функциональных групп, в целом совпадает с известными экспериментальными данными и соответствует современным представлениям об изменениях структуры ископаемых углеводородов с погружением. Имеющиеся несоответствия в дальнейшем будут устранены при введении в расчетную систему газов, образующихся в процессе катагенеза.

**Ключевые слова:** менилитовые сланцы, формализм Джейнса, битумы, функциональные группы, энергия Гиббса, алканы, циклизация углеводородов, гетероатомные группы.

**Постановка проблеми.** Особливу увагу при контексті їх потенційної нафтогазоносності, прививченні сланцевих порід Східних Карпат, в вертають чорні сланці протерозой-палеозою. Їх

поділяють на сланці лудловського ярусу силуру, тиверської світи девону та пачки органовміщуючих аргілітів ранньокам'яновугільного часу, що локалізовані у Волино-Поділлі, а також аргіліти з високим вмістом бітумів (помилкова назва – "менілітові чорні сланці") Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Складчастих Карпат Карпатської нафтогазоносною провінції [1].

Менілітова світа Карпат є однією з основних чорносланцевих товщ Українських Карпат [2]. З огляду на особливості її залягання вона являє собою зручний об'єкт для досліджень, адже насичені вуглеводнями, переважно у формі бітумів, аргіліти, що її складають, легкодоступні для вивчення. Незважаючи на наявність у назві терміну

"сланці", менілітові сланці Українських Карпат – це насичені вуглеводнями аргіліти (чорні та темно-сірі), що складають менілітову світу олігоцену Внутрішньої зони Передкарпатського прогину і Складчастих Карпат [3]. Ця світа, окрім аргілітів, вміщує прошарки пісковиків, алевролітів, мергелів, кременів. Характерною для неї є наявність силіцитів (фтанітів, вапнистих силіцитів, діатомітів, спонголітів). Карбонатні утворення поширені рідше і утворюють малопотужні пласти.

Загальна товщина менілітової світи сягає 1500 м. Вона підрозділяється на три підсвіти: нижньоменілітову, середньоменілітову (лопянецьку) та верхньоменілітову. Породи в світі зім'яті в круті складки, ускладнені насувами і скидами.

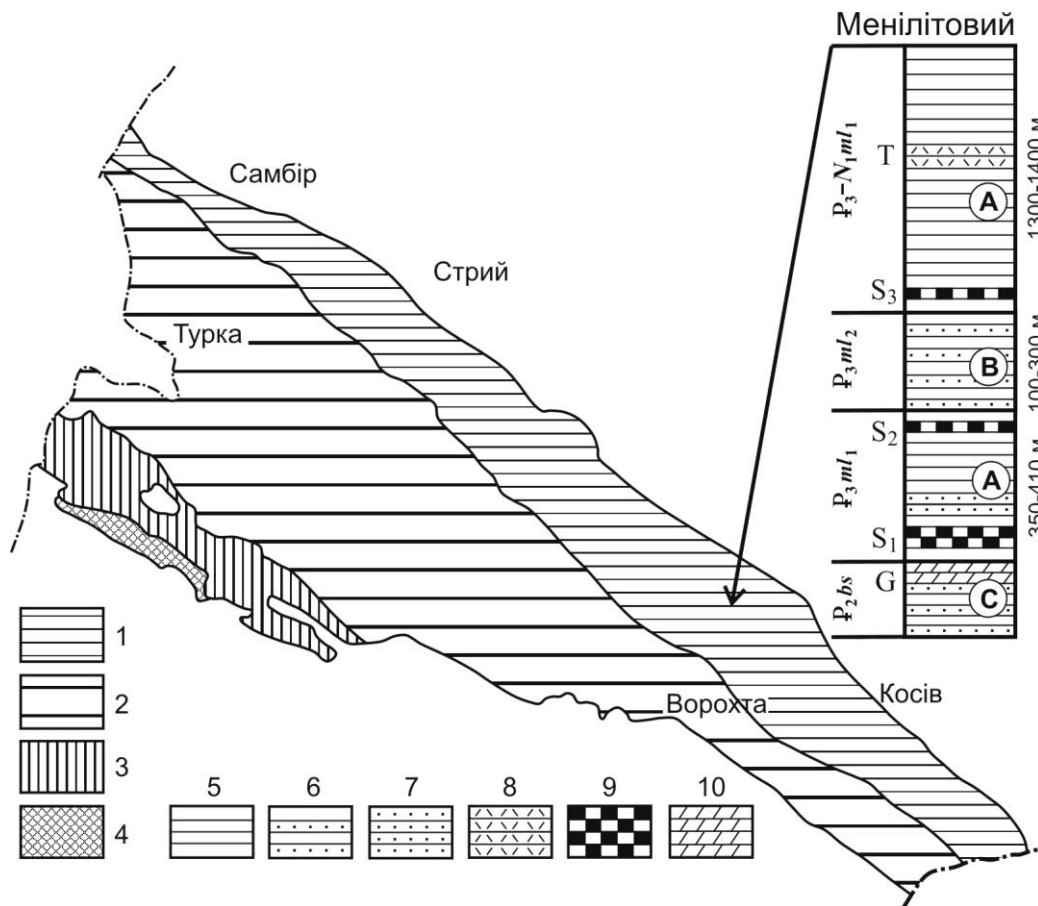


Рис. 1. Карта-схема поширення олігоценових відкладів Східних Карпат (за матеріалами [1]).

Позначення: А-Д – літолого-геохімічні типи відкладів: А – чорні вуглецевмісні скремінілі теригено-глинисті, В – сірі, глинисто-теригенні карбонатні, С – зеленувато-сірі і строкаті глинисто-теригенні;

1-4 – літолого-фаціальні типи розрізів: 1 – менілітовий; 2 – кросненський, 3 – дуїнський, 4 – турицький; 5-10 – літофації: 5 – аргілітові і піскувато-аргілітова; 6 – ритмічна аргілітові-піскувата, 7 – масивних і товсто шаруватих пісковиків з поодинокими прошарками аргілітів; 8 – туфи; 9 – силіцити; 10 – мергелі

З олігocenовою менілітовою світою пов'язують близько 70% родовищ нафти Прикарпаття. Цьому сприяють колекторні властивості цієї світи. Хоча колектори, складені з пісковиків, літологічно невитримані, їхня абсолютна пористість може сягати 22%. Хорошим прикладом колекторної здатності порід цієї світи є горизонт

(потужність 30-40 м) бориславського пісковиків, що слугує головним резервуаром нафти у Бориславському районі та характеризується пористістю 5,8 – 26,4%.

Значний досвід при визначенні нафтогазоносності осадових порід, насичених вуглеводнями, накопичений фахівцями США [1,4,5,6]. Спираю-

чись на їхні дослідження, можна виділити окремі важливі критерії нафтогазоносності, а саме:

- достатньо високий вміст органічного вуглецю  $C_{орг}$  в породах, який має перевищувати 0,5%;
- значна потужність сланцевих порід (для забезпечення комфортного режиму гідророзриву та вилучення рентабельних кількостей вуглеводнів) – більше за 70 м;
- доступна глибина залягання;
- наявність проявів вуглеводнів;
- сприятлива історія геодинамічного розвитку території та відповідна інтенсивність тектонічних рухів і деформацій.

Окрім вищезазначених, основних критеріїв, наявні і додаткові: це низька щільність, висока пористість порід-колекторів, сприятливий літологічний склад, підвищена кількість кварцу і піриту, а також окремих мікроелементів і т.д.

Серед вищезазначених критеріїв вміст вуглеводнів посідає чільне місце. Характерною особливістю менілітової світи, особливо її нижньої підсвіти, є значний вміст вуглеводневих сполук (ВС), який досягає 35% із середніми значеннями в діапазоні 12 – 17%. Звертає увагу й високий вміст органічного вуглецю  $C_{орг}$  – в середньому 4 – 6%. Середня частина нижньоменілітової підсвіти характеризується також значною концентрацією  $C_{орг}$ , який становить 4 – 5%.

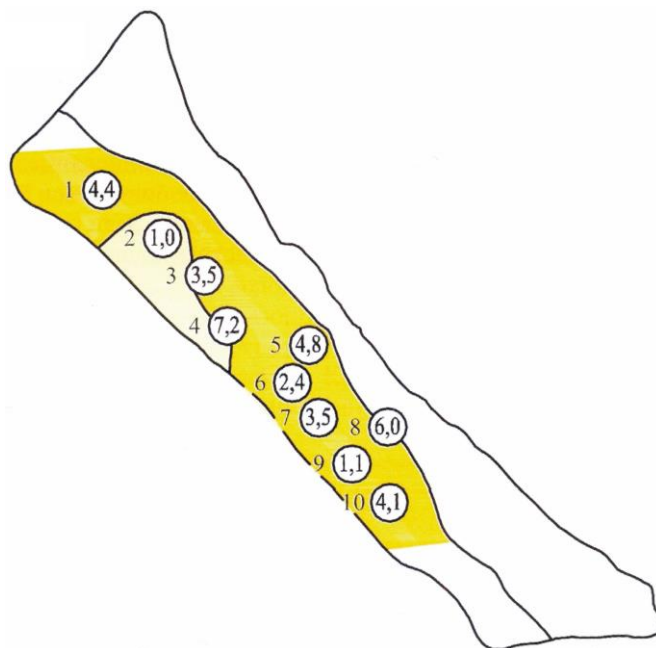


Рис. 2. Концентрація  $C_{орг}$  у нижньоменілітових відкладах Бориславо-Покутської зони (за даними [1])

З огляду на вищезазначені критерії нафтогазоносності, можна припускати ймовірність утворення родовищ викопних вуглеводнів шляхом деградації ВС, що містяться у відкладах нижньоменілітової підсвіти. Дослідження будови вуглеводнів, що складають бітуми аргілітів менілітової світи, та змін, які з ними відбуваються в процесі катагенезу, можуть надати відомості стосовно нафтогазоносного потенціалу цих відкладів.

**Історія вивчення проблеми.** Загалом, генезис викопних вуглеводнів описується двома гіпотезами, які здобули широке визнання у науковому середовищі. Це гіпотези органічного та неорганічного походження, а також дуалістичні концепції. З погляду термодинаміки, зазначені гіпотези зводяться до двох механізмів: органічна полягає у деградації (в процесі катагенезу та метагенезу) високомолекулярних органічних сполук, які накопичуються в осадових породах. Результатом є

утворенням базових класів алканів, циклоалканів та ароматичних сполук, що складають нафту, газоконденсат та природний газ. Неорганічна базується на припущенні про ймовірність синтезу високомолекулярних компонентів викопних вуглеводнів в умовах значних тисків та температур із простих неорганічних речовин, таких як оксиди вуглецю, вода, водень, сірководень та інших, що дегазуються з мантіїного осередку. Синтез відбувається в термодинамічних умовах, які, за різними даними, відповідають межах астеносфери Землі.

Якщо термодинамічний розрахунок складу системи вуглеводнів (разом із первинним неорганічним матеріалом), яка синтезується в астеносфері Землі, успішно проводиться різноманітними методами [7, 8, 9], то термодинаміка деградації органічної речовини в умовах осадової товщі розглянута недостатньо детально. Причиною цього є нестача інформації про первинний органічний

матеріал, з якого в процесі деградації можуть утворюватись індивідуальні компоненти викопних вуглеводнів.

Слід зазначити, що склад та структура викопної органічної речовини досліджується вже тривалий час. В літературі наявний великий пласт інформації щодо структурних елементів та функціональних груп керогену і бітуму (переважно після екстракції хлороформом), які одержані Фур'є-спектрометрією в інфрачервоному діапазоні [10, 11]. Крім ІЧ-спектроскопії, для отримання таких відомостей активно застосовують рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (X-ray photoelectron spectroscopy) [12, 13], ядерно-магнітний резонанс [14] та мас-спектрометрії [13, 14, 15] із різноманітними техніками: електроспрею, раман-спектрометрії. Ще більше цінних відомостей одержано при комбінуванні зазначених методик.

Проте, для загальноживаних методів термодинамічних розрахунків недостатньо лише інформації про кількісне та якісне співвідношення окремих структурних елементів. Метод констант незалежних реакцій, мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу або максимізації ентропії вимагають наявності інформації про всі сполуки, що входять у розрахункову систему. Якщо із компонентами нафти або газоконденсату особливих проблем не виникає, що пов'язано із наявністю детальних досліджень саме по індивідуальних компонентах цих природних систем, то кероген і бітум, зважаючи на їхню складність та нерегулярність будови, залишаються недослідженими.

Дослідники цього питання змушені використовувати т.з. модельні структури, які, за задумом авторів, усереднюють молекули керогену або бітуму. Так, у фундаментальній роботі Хелгесона Г. та інш. [16], присвяченій питанню термодинаміки утворення нафти з ВР в осадовій товщі, з цією метою взяті гіпотетичні структури керогенів від I до IV типу (та перехідних), разом із окисленими та неокисленими формами, для яких визначили термодинамічні функції адитивно-груповими методами. Недосконалість такого підходу очевидна, з огляду на неоднорідність складу та структури ВР.

**Мета.** Розробити спосіб термодинамічного розрахунку складу розсіяної органічної речовини без введення припущень про її початкову структуру. Основою для проведення обчислень вибрано метод, що базується на формалізмі Джейнса (Jaynes E.T.), як частині термодинаміки максимальної ентропії (MaxEnt thermodynamics).

Вихідні дані для розрахунку – елементний склад бітумів менілітових сланців Українських Карпат і температура за якої відбувалось його перетворення. Зразки одержані в 2014 році під час виконання проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України.

**Виклад основного матеріалу.** Комплекс осадова порода – ВР, незалежно від вихідного матеріалу, характеризується у просторі значною неоднорідністю. Ця неоднорідність проявляється як в макромасштабі, так і на мікрорівні, де проявляється відсутністю впорядкованості атомарних груп. Причиною такого явища є нестационарність процесу осадконагромадження, яка полягає у мінливості вихідного складу матеріалу та відмінності в швидкостях окремих реакцій.

Традиційний підхід полягає у складанні системи хімічних реакцій, які описують перетворення ВР у контакт з оточуючими мінералами, та її вирішення для певних термобаричних умов і початкового складу (концентрацій компонентів). Зрозуміло, що для ВР такий метод неприйнятний з огляду на вищезазначені фактори мінливості складу та інших умов. Окремо зазначимо, що методи аналітичної хімії, які активно застосовують для вивчення викопної органічної речовини не дають жодної надійної інформації про її властивості у цілому. Наприклад, проведення ІЧ-спектроскопії з розкладанням у ряд Фур'є без деструкції вихідної речовини, надасть відомості лише про вміст аналітико-функціональних груп у невеликому зразку, який відібрано із породного масиву. Проте, варто очікувати, що проба, відібрана на незначній відстані від дослідженої, матиме якщо не цілковите інакший, то суттєво відмінний склад. Навіть елементний склад зразків, відібраних в межах однієї ділянки покладу є змінною величиною.

Термодинаміка максимальної ентропії поєднує техніки з теорії інформації Шеннона, Баєсової ймовірності та принципу максимальної ентропії [17]. Джейнсом був запропонований формалізм відновлення невідомих законів розподілу випадкових величин при наявності обмежень з умов максимуму ентропії Шеннона. Для застосування положень, висунутих Джейнсом приймаємо:

1. ВР знаходиться в стані термодинамічної рівноваги;
2. будова ВР нерегулярна.

У такому разі методика дає можливість встановити пропорційний вміст функціональних груп в ВР спираючись лише на елементний склад зразку. Перелік функціональних груп, які достатньо повно описують ВР, запозичений з робіт Ван Кревелена, та складає 44 одиниці.

При застосуванні класичного методу, для знаходження розподілу зазначених груп у стані термодинамічної рівноваги, необхідно скласти систему з 44 рівнянь із 44 невідомими, що неможливо за умов обмежених вхідних даних. Окремими дослідниками пропонувались системи до 20 рівнянь [18]. Так само проблематично застосувати широко вживаний спосіб мінімізації енергії Гіббса, оскільки він вимагає наперед закласти

ймовірні компоненти системи із їхніми властивостями. Нами ж ставиться зворотнє завдання – визначити розподіл цих складових.

Поставлене завдання зводиться до визначення розподілу 5 елементів (Карбон, Гідроген, Кисень, Нітроген, Сірка) по 44 групам атомів за додатковими умовами. Аналітично формалізм Джейнса, у застосуванні до моделі ВР [19], описується в наступній послідовності рівнянь: визначення розподілу елементів будемо проводити на один моль груп атомів:

$$\sum_{i=1}^{44} v_i = 1. \quad (1)$$

Вихідними даними є масовий вміст п'ятьох елементів, які складають ВР, записуємо систему рівнянь (2) фізичний зміст якої виражає закон збереження маси:

$$\sum_{i=1}^{44} n_{ji} v_i = n_j, \quad j = 1..5. \quad (2)$$

Вираз (3) визначає сумарний ізобарно-ізотермічний потенціал розглянутої системи:

$$\sum_{i=1}^{44} \Delta G_i v_i = \Delta G. \quad (3)$$

Ентропія системи, виражається наступною залежністю:

$$S = -R \sum_{i=1}^{44} v_i \cdot \ln(v_i), \quad (4)$$

та за умов (1 – 3) для обраної температури максимізується, тобто вираз (4) повністю визначає розподіл груп атомів. Методом невизначених множників Лагранжа вираз (4) максимізується із дотриманням додаткових умов (1 – 3).

Для рівнянь (1 – 4) прийнято:  $v_i$  – мольна частка  $i$ -ої групи атомів,  $n_{ji}$  – вміст  $j$ -го елемента в  $i$ -ій групі атомів,  $n_j$  – кількість моль  $j$ -го елемента, що припадає на 1 моль груп атомів,  $\Delta G_i$  – енергія Гіббса  $i$ -ої групи атомів (Дж/моль),  $\Delta G$  – загальна енергія Гіббса одного моля груп атомів (Дж/моль),  $R = 8,31441$  Дж/(моль×К) – універсальна газова постійна. Індекс  $j$  послідовно приймає значення від 1 до 5, відповідно до елементів С, Н, О, N, S.

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

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

$$\lambda = \frac{\mu}{RT},$$

де:

$\lambda$  – безрозмірний потенціал Планка, нижній індекс відповідає елементу (С, Н, О, N, S), а  $\lambda_0$  це:

$$\lambda_0 = \ln \left[ - \sum_{i=1}^{44} \left( \lambda_C \cdot n_{Ci} + \lambda_H \cdot n_{Hi} + \lambda_O \cdot n_{Oi} + \lambda_N \cdot n_{Ni} + \lambda_S \cdot n_{Si} + \frac{\Delta G_i}{RT} \right) \right],$$

де:  $\mu$  – хімічний потенціал (Дж/моль), який являє собою енергію Гіббса 1 моля атомів.

Ми використали адитивно-груповий метод розрахунку енергії Гіббса за Ван Кревеленом [20] для 44 аналітико-функціональних груп, що формують гомологічні ряди алканів, алкенів, алкінів, ароматичних структур, гетероциклічних (Оксигено-, Нітрогено- та Сірковмісних), карбонільних та карбоксильних груп, ациклічних груп, що містять сірку, азот та кисень, у межах температур 300 – 600 К (27 – 327 °С). Вибір умов зумовлений відомостями щодо температур в осадових комплексах, за яких відбувається інтенсивне перетворення ВР. За даними [21] вони знаходяться в діапазоні 200 – 350°С, що відповідає 473 – 623 К.

Обчислення зводились до вирішення системи нелінійних рівнянь методом Ньютона. Початкові значення потенціалів атомів С, Н, О, N, S перебирались в широкому діапазоні, із накопиченням результатів, які мають найбільші значення ентропії при найменших показниках ізобарно-ізотермічного потенціалу. Результатом став розподіл атомів, що складають ВР по групах, залежно від температури:



Таким чином, без ведення додаткових припущень ми переходимо від брутто-формули до структури. Вищенаведений запис незручний, з огляду на значну кількість структурних елементів, що складають ВР, тому результати подаються в табличній формі (табл. 1 та 2).

Нами розраховані значення енергії Гіббса та ентропії для всіх температур в перерахунку на 1 моль груп атомів ВР. Встановлено, що із зростанням температури значення енергія Гіббса збільшується за лінійною залежністю (рисунок 2), разом із збільшенням ентропії за функцією, відмінною від прямої (рисунок 3).

З рисунку 3 випливає, що самовільний процес трансформації ВР без прикладання роботи стиснення є неможливим, оскільки  $\Delta G$  на рисунку 3 є додатнім. Тому, розрахунок лише з врахуванням температури є неповним, хоча для твердої та рідкої фази він може бути використаний до певних меж, що лімітуються глибиною занурення порід в процесі діа- та катагенезу. І навпаки, можна передбачити самовільний процес розподілу атомарних груп, згідно визначених в таблицях 1 та 2

трендів, в періоди підняття порід, що вміщують вуглеводневу речовину речовину.

Слід розуміти, що одержані результати показують найбільш ймовірний склад ВР в стані термодинамічної рівноваги за заданої температури. Тому не варто сприймати розподіл атомарних груп як вичерпні відомості про будову ВР. Скоріше ми показуємо динаміку групового складу

залежно від умов, в яких перебуває речовина. Об'єктом для порівняння обрано визначення групового складу вугілля "черемхітове" Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну (атомарний склад вуглеводневої частини у відсотках: С – 78,85, Н – 6,6, О – 11,82, N – 1,42, S – 1,31 на горючу масу), яке проведено раніше [19].

Таблиця 1

Відносні мольні частки груп атомів, складених з вуглецю та водню

| №              | Група              | Т, К                   |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                |                    | 300                    | 350                    | 400                    | 450                    | 500                    | 550                    | 600                    |
| 1              | 2                  | 3                      | 4                      | 5                      | 6                      | 7                      | 8                      | 9                      |
| Алкани         |                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 1              | -CH <sub>3</sub>   | 0,6441                 | 0,6438                 | 0,6436                 | 0,6436                 | 0,6449                 | 0,6469                 | 0,6474                 |
| 2              | -CH <sub>2</sub> - | 3,88×10 <sup>-07</sup> | 2,05×10 <sup>-06</sup> | 7,19×10 <sup>-06</sup> | 2,62×10 <sup>-05</sup> | 9,51×10 <sup>-05</sup> | 2,14×10 <sup>-04</sup> | 3,00×10 <sup>-04</sup> |
| 3              | -CH-               | 5,15×10 <sup>-13</sup> | 1,06×10 <sup>-11</sup> | 1,04×10 <sup>-10</sup> | 1,16×10 <sup>-09</sup> | 1,32×10 <sup>-08</sup> | 5,96×10 <sup>-08</sup> | 1,06×10 <sup>-07</sup> |
| 4              | -C-                | 2,58×10 <sup>-18</sup> | 1,34×10 <sup>-16</sup> | 2,64×10 <sup>-15</sup> | 6,92×10 <sup>-14</sup> | 2,04×10 <sup>-12</sup> | 1,55×10 <sup>-11</sup> | 3,06×10 <sup>-11</sup> |
| Алкени         |                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 5              | 2HC=CH-            | 1,46×10 <sup>-06</sup> | 9,05×10 <sup>-06</sup> | 3,54×10 <sup>-05</sup> | 8,27×10 <sup>-05</sup> | 1,37×10 <sup>-04</sup> | 2,43×10 <sup>-04</sup> | 4,91×10 <sup>-04</sup> |
| 6              | 2HC=C<             | 1,12×10 <sup>-10</sup> | 1,78×10 <sup>-09</sup> | 1,42×10 <sup>-08</sup> | 7,89×10 <sup>-08</sup> | 3,38×10 <sup>-07</sup> | 1,02×10 <sup>-06</sup> | 2,30×10 <sup>-06</sup> |
| 7              | H<C=C>H            | 1,17×10 <sup>-11</sup> | 2,48×10 <sup>-10</sup> | 2,44×10 <sup>-09</sup> | 1,61×10 <sup>-08</sup> | 7,89×10 <sup>-08</sup> | 2,66×10 <sup>-07</sup> | 6,55×10 <sup>-07</sup> |
| 8              | H<C=C>H            | 3,36×10 <sup>-11</sup> | 6,32×10 <sup>-10</sup> | 5,72×10 <sup>-09</sup> | 3,53×10 <sup>-08</sup> | 1,64×10 <sup>-07</sup> | 5,29×10 <sup>-07</sup> | 1,26×10 <sup>-06</sup> |
| 9              | H<C=C<             | 8,51×10 <sup>-16</sup> | 4,42×10 <sup>-14</sup> | 8,59×10 <sup>-13</sup> | 1,32×10 <sup>-11</sup> | 1,64×10 <sup>-10</sup> | 9,24×10 <sup>-10</sup> | 2,49×10 <sup>-09</sup> |
| 10             | >C=C<              | 1,52×10 <sup>-21</sup> | 3,41×10 <sup>-19</sup> | 2,00×10 <sup>-17</sup> | 9,92×10 <sup>-16</sup> | 4,08×10 <sup>-14</sup> | 4,79×10 <sup>-13</sup> | 1,70×10 <sup>-12</sup> |
| Дієни          |                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 11             | 2HC=CH=C<H         | 4,70×10 <sup>-20</sup> | 2,48×10 <sup>-17</sup> | 2,72×10 <sup>-15</sup> | 6,87×10 <sup>-14</sup> | 6,40×10 <sup>-13</sup> | 5,47×10 <sup>-12</sup> | 5,15×10 <sup>-11</sup> |
| 12             | 2HC=CH=C<          | 8,16×10 <sup>-24</sup> | 8,64×10 <sup>-21</sup> | 1,60×10 <sup>-18</sup> | 8,36×10 <sup>-17</sup> | 1,80×10 <sup>-15</sup> | 2,38×10 <sup>-14</sup> | 2,31×10 <sup>-13</sup> |
| 13             | H<C=CH=C<H         | 7,75×10 <sup>-25</sup> | 1,14×10 <sup>-21</sup> | 2,71×10 <sup>-19</sup> | 1,71×10 <sup>-17</sup> | 4,30×10 <sup>-16</sup> | 6,47×10 <sup>-15</sup> | 6,95×10 <sup>-14</sup> |
| Спряжені групи |                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 14             | 2HC...             | 4,79×10 <sup>-11</sup> | 3,24×10 <sup>-09</sup> | 7,66×10 <sup>-08</sup> | 1,23×10 <sup>-06</sup> | 1,47×10 <sup>-05</sup> | 8,76×10 <sup>-05</sup> | 2,76×10 <sup>-04</sup> |
| 15             | H<C...             | 7,95×10 <sup>-15</sup> | 1,15×10 <sup>-12</sup> | 4,82×10 <sup>-11</sup> | 1,66×10 <sup>-09</sup> | 4,72×10 <sup>-08</sup> | 4,47×10 <sup>-07</sup> | 1,48×10 <sup>-06</sup> |
| 16             | >C...              | 1,11×10 <sup>-18</sup> | 3,23×10 <sup>-16</sup> | 2,32×10 <sup>-14</sup> | 1,66×10 <sup>-12</sup> | 1,09×10 <sup>-10</sup> | 1,61×10 <sup>-09</sup> | 5,48×10 <sup>-09</sup> |
| Алкини         |                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 17             | HC≡                | 3,36×10 <sup>-25</sup> | 5,36×10 <sup>-21</sup> | 7,69×10 <sup>-18</sup> | 4,13×10 <sup>-15</sup> | 1,05×10 <sup>-12</sup> | 6,02×10 <sup>-11</sup> | 8,89×10 <sup>-10</sup> |
| 18             | -C≡                | 3,34×10 <sup>-27</sup> | 6,92×10 <sup>-23</sup> | 1,21×10 <sup>-19</sup> | 1,04×10 <sup>-16</sup> | 5,02×10 <sup>-14</sup> | 3,76×10 <sup>-12</sup> | 4,98×10 <sup>-11</sup> |
| Арени          |                    |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 19             | HC...              | 9,87×10 <sup>-11</sup> | 5,01×10 <sup>-09</sup> | 9,62×10 <sup>-08</sup> | 1,80×10 <sup>-06</sup> | 3,14×10 <sup>-05</sup> | 2,00×10 <sup>-04</sup> | 4,73×10 <sup>-04</sup> |
| 20             | -C...              | 1,21×10 <sup>-14</sup> | 1,21×10 <sup>-12</sup> | 3,86×10 <sup>-11</sup> | 1,48×10 <sup>-09</sup> | 5,90×10 <sup>-08</sup> | 5,77×10 <sup>-07</sup> | 1,40×10 <sup>-06</sup> |
| 21             | ...C...            | 1,58×10 <sup>-12</sup> | 1,20×10 <sup>-10</sup> | 3,11×10 <sup>-09</sup> | 1,01×10 <sup>-07</sup> | 3,55×10 <sup>-06</sup> | 3,12×10 <sup>-05</sup> | 6,93×10 <sup>-05</sup> |

## Відносні мольні частки груп атомів, що містять гетероатоми

| №                                | Група  | Т, К                   |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|----------------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                  |  | 300                    | 350                    | 400                    | 450                    | 500                    | 550                    | 600                    |
| 1                                | 2  | 3                      | 4                      | 5                      | 6                      | 7                      | 8                      | 9                      |
| Оксигеновмісні групи             |  |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 22                               | -OH  | $1,03 \times 10^{-20}$ | $1,91 \times 10^{-17}$ | $5,43 \times 10^{-15}$ | $7,45 \times 10^{-13}$ | $5,91 \times 10^{-11}$ | $1,41 \times 10^{-09}$ | $1,13 \times 10^{-08}$ |
| 23                               | -O-  | $2,18 \times 10^{-36}$ | $2,58 \times 10^{-30}$ | $9,38 \times 10^{-26}$ | $7,69 \times 10^{-22}$ | $2,07 \times 10^{-18}$ | $6,96 \times 10^{-16}$ | $3,58 \times 10^{-14}$ |
| 24                               | O $\ddot{\cdot}$   | $4,09 \times 10^{-38}$ | $2,61 \times 10^{-32}$ | $5,97 \times 10^{-28}$ | $3,41 \times 10^{-24}$ | $6,89 \times 10^{-21}$ | $1,83 \times 10^{-18}$ | $7,72 \times 10^{-17}$ |
| 25                               | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$   | $1,99 \times 10^{-17}$ | $1,16 \times 10^{-14}$ | $1,39 \times 10^{-12}$ | $7,88 \times 10^{-11}$ | $2,58 \times 10^{-09}$ | $3,51 \times 10^{-08}$ | $2,20 \times 10^{-07}$ |
| 26                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$   | $3,64 \times 10^{-20}$ | $3,78 \times 10^{-17}$ | $6,98 \times 10^{-15}$ | $7,61 \times 10^{-13}$ | $5,43 \times 10^{-11}$ | $1,09 \times 10^{-09}$ | $6,78 \times 10^{-09}$ |
| 27                               | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$   | 0,1482                 | 0,1483                 | 0,1484                 | 0,1486                 | 0,1492                 | 0,1501                 | 0,1506                 |
| 28                               | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$   | 0,0028                 | 0,0036                 | 0,0042                 | 0,0047                 | 0,0053                 | 0,0057                 | 0,0061                 |
| 29                               | -HC=C=O  | $1,35 \times 10^{-17}$ | $6,74 \times 10^{-15}$ | $7,12 \times 10^{-13}$ | $2,97 \times 10^{-11}$ | $6,37 \times 10^{-10}$ | $7,20 \times 10^{-09}$ | $4,85 \times 10^{-08}$ |
| 30                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$  | $4,40 \times 10^{-22}$ | $6,37 \times 10^{-19}$ | $1,50 \times 10^{-16}$ | $1,60 \times 10^{-14}$ | $9,42 \times 10^{-13}$ | $1,90 \times 10^{-11}$ | $1,48 \times 10^{-10}$ |
| Нітрогеновмісні групи            |  |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 31                               | -C $\equiv$ N  | $2,96 \times 10^{-07}$ | $7,07 \times 10^{-06}$ | $7,67 \times 10^{-05}$ | $7,23 \times 10^{-04}$ | $4,90 \times 10^{-03}$ | $1,16 \times 10^{-02}$ | $1,50 \times 10^{-02}$ |
| 32                               | -N=C   | $3,16 \times 10^{-18}$ | $3,15 \times 10^{-15}$ | $5,61 \times 10^{-13}$ | $4,67 \times 10^{-11}$ | $1,81 \times 10^{-09}$ | $1,77 \times 10^{-08}$ | $7,52 \times 10^{-08}$ |
| 33                               | -NH <sub>2</sub>   | 0,0210                 | 0,0210                 | 0,0209                 | 0,0203                 | 0,0159                 | 0,0090                 | 0,0055                 |
| 34                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}$   | $2,60 \times 10^{-12}$ | $3,91 \times 10^{-11}$ | $2,99 \times 10^{-10}$ | $1,94 \times 10^{-09}$ | $8,97 \times 10^{-09}$ | $1,69 \times 10^{-08}$ | $2,03 \times 10^{-08}$ |
| 35                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}- \\ \diagdown \end{array}$   | $4,55 \times 10^{-20}$ | $4,36 \times 10^{-18}$ | $1,34 \times 10^{-16}$ | $3,53 \times 10^{-15}$ | $6,46 \times 10^{-14}$ | $2,94 \times 10^{-13}$ | $5,24 \times 10^{-13}$ |
| 36                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$  | $3,24 \times 10^{-08}$ | $4,41 \times 10^{-07}$ | $3,15 \times 10^{-06}$ | $2,65 \times 10^{-05}$ | $1,95 \times 10^{-04}$ | $4,22 \times 10^{-04}$ | $4,04 \times 10^{-04}$ |
| 37                               | -NO <sub>2</sub>   | $6,92 \times 10^{-59}$ | $5,14 \times 10^{-51}$ | $4,10 \times 10^{-45}$ | $1,55 \times 10^{-40}$ | $5,72 \times 10^{-37}$ | $3,27 \times 10^{-34}$ | $6,44 \times 10^{-32}$ |
| Сульфуровмісні групи             |  |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 38                               | -SH  | 0,0507                 | 0,0508                 | 0,0508                 | 0,0508                 | 0,0507                 | 0,0506                 | 0,0505                 |
| 39                               | -S-  | $1,05 \times 10^{-09}$ | $8,16 \times 10^{-09}$ | $3,82 \times 10^{-08}$ | $1,74 \times 10^{-07}$ | $7,54 \times 10^{-07}$ | $1,96 \times 10^{-06}$ | $3,09 \times 10^{-06}$ |
| 40                               | S $\ddot{\cdot}$   | $1,98 \times 10^{-09}$ | $2,71 \times 10^{-08}$ | $1,93 \times 10^{-07}$ | $1,22 \times 10^{-06}$ | $6,90 \times 10^{-06}$ | $2,22 \times 10^{-05}$ | $4,20 \times 10^{-05}$ |
| 41                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{SO} \\ \diagdown \end{array}$   | $2,42 \times 10^{-24}$ | $8,01 \times 10^{-22}$ | $6,22 \times 10^{-20}$ | $1,84 \times 10^{-18}$ | $2,75 \times 10^{-17}$ | $2,52 \times 10^{-16}$ | $1,59 \times 10^{-15}$ |
| 42                               | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{SO}_2 \\ \diagdown \end{array}$   | $7,18 \times 10^{-21}$ | $2,24 \times 10^{-19}$ | $2,94 \times 10^{-18}$ | $1,59 \times 10^{-17}$ | $4,73 \times 10^{-17}$ | $1,48 \times 10^{-16}$ | $5,36 \times 10^{-16}$ |
| Циклічні оксигеновмісні радикали |  |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| 43                               | $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$  | $1,65 \times 10^{-35}$ | $5,22 \times 10^{-30}$ | $6,99 \times 10^{-26}$ | $1,73 \times 10^{-22}$ | $1,26 \times 10^{-19}$ | $1,98 \times 10^{-17}$ | $8,56 \times 10^{-16}$ |
| 44                               | $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$ | 0,1360                 | 0,1361                 | 0,1361                 | 0,1358                 | 0,1337                 | 0,1301                 | 0,1282                 |

Для прикладу вибираємо структурні елементи, які складають насичені вуглеводні (в таблиці 1 рядки 1-4). Із зростанням температури відносна кількість метилової групи (-CH<sub>3</sub>) зменшується, разом із зростанням інших структур, інколи на 6 порядків (-CH). Для черемхітового вугілля динаміка ідентична, проте загальна відносна кількість структурних одиниць інакше: вміст всіх алканових структур для вугілля вдвічі менший,

порівняно із бітумом менілітових сланців, що пов'язано із значною різницею у вмісті елементів. Зменшення кількості метильних груп логічно пояснюється з їхнім відщепленням у метан в процесі метанізації із зануренням в осадову товщу.

Показовим є аналіз змін, що відбуваються із елементами, складниками ароматичних структур. Для бітумів, так само, як й вугілля черемхітового, актуальною є залежність, відображена на рис. 5.

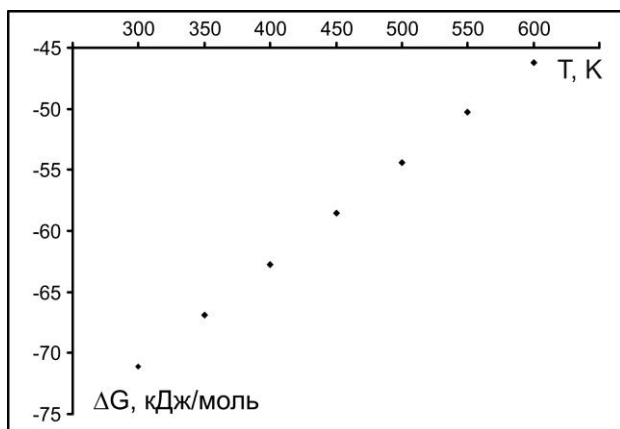


Рис. 3. Залежність енергії Гіббса 1 моль POP від температури

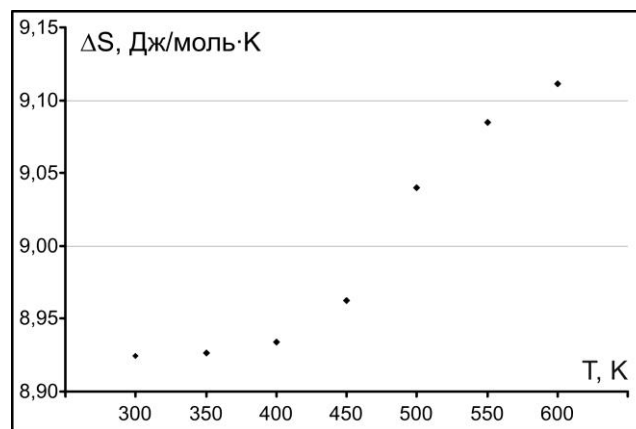


Рис. 4. Залежність ентропії 1 моль POP від температури

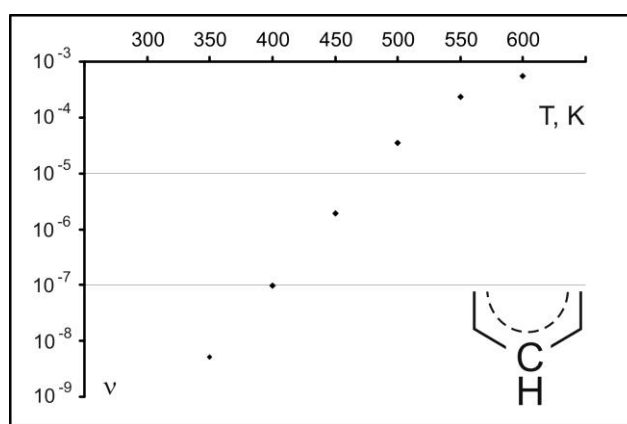


Рис. 5. Вміст структурного елемента 19, як функція температури

Тобто, із зануренням породи, що вміщує ВР, відбувається процес циклізації вуглеводневого компонента. Цей розрахунок добре узгоджується з дослідженнями складу органічної частини бурого вугілля в процесі його температурної трансформації без доступу кисню [14], проведеними методами ЯМР з використанням методики MAS (magic-angle spinning), що застосовується при дослідженні твердих об'єктів. Ідентичні дані отримані методами Фур'є-ІЧ-спектроскопії [10]. У публікації [14] при застосуванні до зразків магнітного резонансу  $^{13}\text{C}$  разом із протонним магнітним резонансом, із збільшенням температури трансформації спостерігалась чітка тенденція до зменшення та зникнення піків структурних елементів, які складають алкани. В таблиці 1 навпаки, загальна кількість алканів збільшується. Ця відмінність пояснюється тим, що в наших розрахунках на цьому етапі не враховувалась рівновага із газовою складовою.

Серед гетероатомних структур, що містять Сульфур, розрахунок проведено для п'яти сірковмісних груп (таблиця 2, рядки 38 – 42): циклічної сірки (спряженої), сульфідної, тіолової, сульфоксидної та сульфонової. Встановлено, що сульфоксидна та сульфонова група практично не предста-

влена в структурі ВР. Зі зростанням температури найшвидше збільшується вміст циклічної сірки – на 4 порядки (рисунок 6).

Отримані результати ілюструють відомий факт, що окисаційне знесірчування вугілля відбувається важко, із великими втратами вуглецю. Адже замість того, щоб утворювати тіолові групи, які легко "відриваються" під час високотемпературного оброблення, сірка вбудовується в циклічні сполуки, заміщуючи вуглець, а також утворює сульфідні містки.

Одержані відомості порівнювались із дослідженнями форм Сульфуру у вивчених вуглеводах [12, 13], виконаними методами Фур'є-ІЧ-спектроскопії. Спостерігалась певна відмінність між розрахованими та експериментально одержаними даними. Так, всіма дослідженнями показано, що переважною формою Сульфуру є ароматична (84% з них – тіофен). Аліфатичні форми займають другу позицію. Натомість, розрахунок надає обернену залежність, в якій суттєво переважає одна аліфатична група атомів – тіолова (рисунок 7).

Різниця між розрахунком та експериментом, подібно до відмінностей в структурах, що складають алкани, пояснюється відсутністю у розрахунковій схемі одного з важливих газів – сірководню.



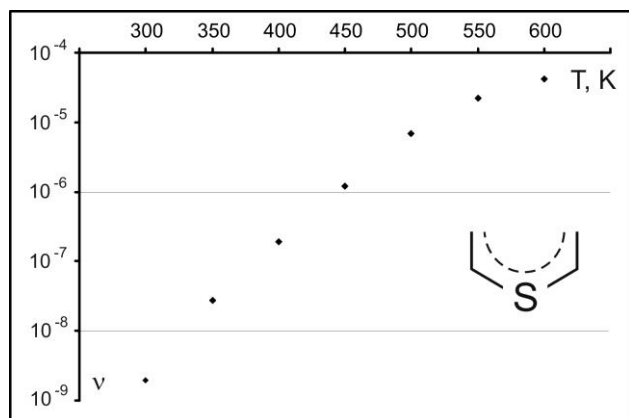


Рис. 6. Вміст циклічного Сульфуру в POP, як функція температури

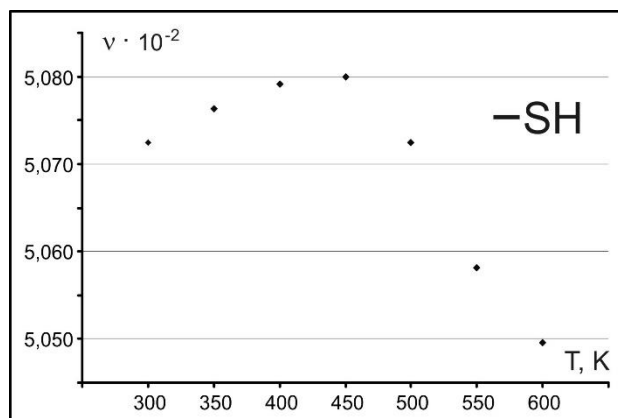


Рис. 7. Вміст тіолової групи в POP, як функція температури

Окремо розглянуті структури ВР, що містять Нітроген (таблиця 2, рядки 31 – 37). Встановлено, що із зростанням температури, відбувається перерозподіл Нітрогену між атомарними групами. Вагомо зростає частка ароматичного Нітрогену (рисунок 7), що цілком корелюється із експериментальними даними [12, 15] (рисунок 8).

Із зростанням температури спостерігається

суттєве збільшення відносної частки нітрильної групи. Одночасно відбувається симетричний процес руйнації аліфатичних структур, що містять Нітроген, наприклад первинної аміногрупи. Загалом, її надлишковий вміст, подібно до попередньо розглянутих сульфуровмісних структур, логічно пояснюється потребою у включенні до розрахункової схеми газів.

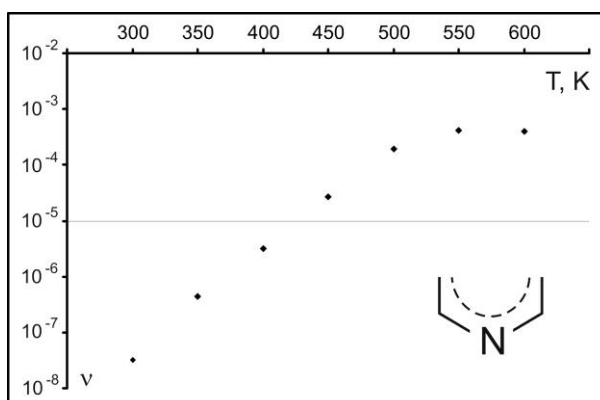


Рис. 8. Вміст циклічного Нітрогену в POP, як функція температури

**Висновки.** Формалізм Джейнса можна успішно застосувати для встановлення розподілу атомарних груп викопних вуглеводнів, при зміні геологічних умов – зануренні та піднятті, які супроводжуються корекцією термобаричних умов. Гнучкість методу дозволяє розширювати перелік умов (рівняння 2-3), у тому числі додавати інші структурні одиниці або окремі компоненти системи: гази, рідкі вуглеводні тощо.

Оскільки метод індетерміністичний, і використовує математичний апарат статистики, то результатами розрахунків можуть бути не тільки

середні значення вмісту компонентів і атомарних груп, але й їхні дисперсії та кореляції. Ця особливість дає змогу розглядати геологічний об'єкт, у тому числі бітуми аргілітів Українських Карпат, у сукупності всіх його властивостей (тиск, склад, фазовий стан компонентів, температура, еволюція складових).

Теоретично одержаний характер перерозподілу груп атомів ВР загалом збігається з відомими експериментальними даними та відповідає сучасним уявленням про хімічні зміни викопних вуглеводнів в процесі катагенезу.

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

#### Література

1. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України [Текст] / [Ю.З. Крупський, І.М. Куровець, Ю.М. Сеньковський та ін.]. – Київ: Ніка-Центр, 2014. – 400 с.

2. Koltun, Y. *Petroleum generation in the ukrainian external carpathians and the adjacent foreland [Текст]* / Koltun, Y., Espitalié, J., Kotarba, M., Roure, F., Ellouz, N., Kosakowski, P. // *Journal of Petroleum Geology*. – 1998. – №21(3). – pp.265-288.
3. Менілітові сланці Карпат [Текст] / [В.Б. Порфір'єв, Й.В. Грінберг, М.Р. Ладіженський та ін.] – Київ: АН УРСР, 1963. – 136 с.
4. Carrie, J. *Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils [Текст]* / Carrie, J., Sanei, H. Stern, G. // *Organic Geochemistry*. – 2012. – № 46. – P. 38-53.
5. Sykes, R. *Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis [Текст]* / Sykes, R. Snowdon, L. // *Organic Geochemistry*. – 2002. – № 33(12). – P. 1441-1455.
6. Delvaux, D. *Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis [Текст]* / Delvaux, D., Martin, H., Leplat, P., Paulet, J. // *Organic Geochemistry*. – 1990. – № 16(4-6). – P. 1221-1229.
7. Чекалюк Э. Б. *Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти [Текст]* / Э. Б. Чекалюк. – Киев: Наукова думка, 1971. – 256 с.
8. Хоха Ю. В. *Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності [Текст]* / Ю. В. Хоха. – Київ: Наукова думка, 2014 – 57 с.
9. Карпов И. К. *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии [Текст]* / И. К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
10. Xin, H. *Structural characteristics of coal functional groups using quantum chemistry for quantification of infrared spectra [Текст]* / Xin, H., Wang, D., Qi, X., Qi, G., Dou, G. // *Fuel Processing Technology*. – 2014 – № 118. – P. 287-295.
11. Chen, Y *Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy [Текст]* / Chen, Y., Mastalerz, M., Schimmelmann, A. // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – № 104. – P. 22-33.
12. Li, W. *Sulfur and nitrogen in the high-sulfur coals of the Late Paleozoic from China [Текст]* / Li, W., Tang, Y., Zhao, Q., Wei, Q. // *Fuel*. – 2015. – № 155. – P. 115-121.
13. Qin, Z. *Study on occurrence of sulfur in different group components of Xinyu clean coking coal [Текст]* / Qin, Z., Zhang, H., Dai, D., Zhao, C., Zhang, L. // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2014. – № 42(11). – P. 1286-1294.
14. Lin, X. *Insights into the functional group transformation of a chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments [Текст]* / Lin, X., Wang, C., Ideta, K., Miyawaki, J., Nishiyama, Y., Wang, Y., Yoon, S., Mochida, I. // *Fuel*. – 2014. – № 118. – P. 257-264.
15. Kong, J. *Analysis of extractable basic nitrogen compounds in Buliangou subbituminous coal by positive-ion ESI FT-ICR MS [Текст]* / Kong, J., Wei, X., Yan, H., Li, Z., Zhao, M., Li, Y., Zong, Z. // *Fuel*. – № 159. – P. 385-391.
16. Helgeson, H. *A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks [Текст]* / Helgeson, H., Richard, L., McKenzie, W., Norton, D., Schmitt, A. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – № 73(3). – P. 594-695.
17. Трайбус М. *Термостатика и термодинамика [Текст]* / М. Трайбус. – Москва: Энергия, 1970. – 504 с.
18. Гюльмалиев А. М. *Теоретические основы химии угля [Текст]* / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – Москва: Издательство Московского Государственного Университета, 2003. – 556 с.
19. Хоха Ю. *Термодинамічна модель будови органічної речовини вугілля за його елементним складом [Текст]* / Хоха Ю., Любчак О., Храмов В. // *Геологія і геохімія горючих копалин*. – 2013. – № 1-2 (162-163). – С. 71-78.
20. van Krevelen, D. *Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions [Текст]* / van Krevelen, D., Chermin, H. // *Chemical Engineering Science*. – 1951. – № 1(2). – P. 66-80.
21. Seewald, J. *Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions [Текст]* / Seewald, J. // *Nature*. – 1994. – № 370(6487). – P.285-287.

***Olexandr Lyubchak,***

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

***Yury Khoha,***

PhD (Geology), Senior Researcher,  
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), 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>

## **CORRELATION OF THE HYDROCARBON COMPONENTS STRUCTURAL ELEMENTS OF THE EASTERN CARPATHIANS ARGILLITES BY THE JAYNES' FORMALISM**

**Purpose.** On the territory of the Ukrainian Eastern Carpathians there are sedimentary rocks characterized by a great content of hydrocarbons. Among them, the so-called "menilite shale" deserves special attention. In reality, "menilite shale" is black and dark gray argillites. They form the bulk of the Menilite suite of oligocene of the Precarpathian Foredeep Inner zone and the Plicate Carpathians.

These argillites represent a convenient and easily accessible object for study, as there are numerous exits of these rocks on the surface in the Eastern Carpathians. The menilite suite is a massive formation, the thickness of which sometimes reaches 1500 m.

Our aim is to study the structure of the bitumen of the menilite suite argillites and to calculate redistribution of structural elements in hydrocarbons, which occurs with increasing temperature.

**Method.** In order to perform the work, we have applied methods of equilibrium thermodynamics and Jaynes' formalism. The basis for algorithms creating was thermodynamics of maximum entropy, which combines techniques from Claude Shannon's information theory, Bayesian probability, and the principle of maximum entropy.

Based on Jaynes's formalism, we have developed a method for determining the quantity of structural elements in black argillites bitumen. Output data for calculation was layers temperature and elemental composition of the sample. The calculations were carried out within the temperature range 300-600 K (27-327 °C).

**Results.** The result of calculation is the distribution of atoms, which composes bitumen in functional groups, depending on the temperature. It is established that with increasing temperature the value of Gibbs free energy increases with linear dependence, along with nonlinear growth of entropy.

As the temperature rises, relative amount of the methyl group (-CH<sub>3</sub>) decreases, together with the increase in the number of other components of alkanes.

It has also been established that the process of cyclization of hydrocarbon compounds takes place with the submergence of the rock. It is shown that among the sulfur-containing groups the content of cyclic sulfur is increasing most rapidly with increasing temperature.

As the temperature increases, a significant rise in the relative proportion of the nitrile group is observed. Simultaneously, the process of aliphatic structures destruction containing Nitrogen (for example a primary amino group) is occurring.

**Scientific novelty and practical significance.** We show that the Jaynes' formalism can be successfully applied to establishing redistribution of atomic groups of fossil hydrocarbons, which occurs in changing geological conditions – submergence and emergence. Flexibility of the method allows us to expand the list of conditions, including adding other structural units or individual components: gases, liquid hydrocarbons, etc.

**Keywords:** menilite shale, Jaynes' formalism, bitumen, functional groups, Gibbs free energy, alkanes, hydrocarbons cyclization, heteroatom's group.

### ***References***

1. *Carrie, J., Sanei, H., & Stern, G. (2012). Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. Organic Geochemistry, 46, 38-53. doi:10.1016/j.orggeochem.2012.01.011*
2. *Chekalyuk E. B. (1971). Termodinamicheskiye osnovy teorii mineralnogo proiskhozhdeniya nefi [Thermodynamic principles of the theory of oils mineral origin]. – Kiyev, Ukraine: Naukova dumka, 256.*

3. Chen, Y., Mastalerz, M., & Schimmelmann, A. (2012). Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 104, 22-33. doi:10.1016/j.coal.2012.09.001
4. Delvaux, D., Martin, H., Leplat, P., & Paulet, J. (1990). Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), 1221-1229. doi:10.1016/0146-6380(90)90157-u
5. Gyulmaliyev A. M., Golovin G. S., Gladun T.G. (2003) *Teoreticheskiye osnovy khimii uglja [Theoretical foundations of coal chemistry]* Moskva, Russian Federation, 556.
6. 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. doi:10.1016/j.gca.2008.03.004
7. Karpov I. K. (1981) *Fiziko-khimicheskoye modelirovaniye na EVM v geokhimii [Physical-chemical computer modeling in geochemistry]*. – Novosibirsk, Russian Federation: Nauka, 247.
8. Khokha Yu. V. (2014) *Termodynamika hlybynykh vuhlevodniv u prohnozuvanni rehiona-lnoi naftohazonosnosti [Thermodynamics of abyssal hydrocarbons in the forecast of oil and gas deposits]*. Kyiv, Ukraine: Naukova dumka, 57.
9. Khokha Yu., Liubchak O., Khramov V. (2013) *Termodynamichna model budovy orhanichnoi rechovyiny vuhillia za yoho elementnym skladom [Thermodynamic model of the coals organic matter structure according to its element composition]*. *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, 1-2 (162-163), 71-78.
10. Koltun Yu., Espitalie J., Kot M. (1998). Petroleum Generation In The Ukrainian External Carpathians And The Adjacent Foreland. *Journal of Petroleum Geology*, 21, 265-288. doi:10.1306/bf9ab7a7-0eb6-11d7-8643000102c1865d
11. R. Sykesa, R. Snowdon (2002). Guidelines for assessing the petroleum potential of coal source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33, 1441-1455. doi: 10.1016/S0146-6380(02)00183-3
12. Kong, J., Wei, X., Yan, H., Li, Z., Zhao, M., Li, Y., & Zong, Z. (2015). Analysis of extractable basic nitrogen compounds in Buliangou subbituminous coal by positive-ion ESI FT-ICR MS. *Fuel*, 159, 385-391. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.091
13. Van Krevelen D. W., Chermin H. A. G. (1951). Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) in formation of organic compounds from group contributions. *Chemical Engineering Science*, 1(2), 66-80. doi: 10.1016/0009-2509(51)85002-4
14. Krupskiy Yu. Z., Kurovets I. M., Senkovskiy Yu. M. (2014) *Netradytsiini dzhherela vuhlevodniv [Unconventional sources of hydrocarbons of Ukraine]*. Kyiv, Ukraine: Nika-Tsentr, 400.
15. Porfiriev V. B., Hrinberh Y. V., Ladyzhenskiy M. R. (1963) *Menilitovi slantsi Karpat [Carpathians menilite shale's]*. Kyiv, Ukraine: AN URSR, 136.
16. Li, W., Tang, Y., Zhao, Q., & Wei, Q. (2015). Sulfur and nitrogen in the high-sulfur coals of the Late Paleozoic from China. *Fuel*, 155, 115-121. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.002
17. Lin, X., Wang, C., Ideta, K., Miyawaki, J., Nishiyama, Y., Wang, Y., Mochida, I. (2014). Insights into the functional group transformation of Chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments. *Fuel*, 118, 257-264. doi:10.1016/j.fuel.2013.10.081
18. Seewald, J. S. (1994). Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, 370(6487), 285-287. doi:10.1038/370285a0
19. Traybus M. (1970) *Termostatika i termodinamika [Thermostatistics and Thermodynamics]*. Moskva, Russian Federation: Energiya, 504.
20. Qin, Z., Zhang, H., Dai, D., Zhao, C., & Zhang, L. (2014). Study on sulfur occurrence in different group components of Xinyu clean coking coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42(11), 1286-1294. doi:10.1016/s1872-5813(14)60050-5
21. Xin, H., Wang, D., Qi, X., Qi, G., & Dou, G. (2014). Structural characteristics of coal functional groups using quantum chemistry for quantification of infrared spectra. *Fuel Processing Technology*, 118, 287-295. doi:10.1016/j.fuproc.2013.09.011