

УДК 550.41

Ю. В. ХОХА*, М. Б. ЯКОВЕНКО, О. В. ЛЮБЧАК

Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України, вул. Наукова, 3а, Львів, 79060, Україна, e-mail: khoha_yury@ukr.net

<https://doi.org/https://doi.org/10.23939/jgd2020.02.079>

МЕТОД МАКСИМІЗАЦІЇ ЕНТРОПІЇ В ТЕРМОДИНАМІЧНОМУ МОДЕЛЮВАННІ ЕВОЛЮЦІЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ ПРИ ЗМІНІ ГЕОДИНАМІЧНИХ РЕЖИМІВ

Мета. Основна мета нашого дослідження – продемонструвати використання методу максимізації ентропії для розрахунку складу геохімічної системи, що складається із твердих та газоподібних органічних речовин. Зміна геодинамічної обстановки є рушійною силою перерозподілу елементів між сполуками в таких системах. Відповідно до апарату термодинаміки, основними факторами, які впливають на цей перерозподіл, є тиск, температура та початкова кількість елементів. **Методи.** Метод мінімізації енергії Гіббса, метод максимізації ентропії, метод констант незалежних хімічних реакцій, метод невизначених множників Лагранжа, ітераційний метод Ньютона–Рафсона. Відомо, що розсіяна органічна речовина, яка переважно представлена багатьма типами керогену, являє собою нерегулярний полімер, будову якого неможливо описати однозначно. Щоб одержати надійні результати для розрахунку рівноваги в системі кероген/гази, необхідно застосувати нову модель, яка б не була основана на модельних структурах керогену. Ми запропонували і детально описали спосіб застосування формалізму Джейнса та максимізації ентропії для розрахунку зміни складу системи кероген/газ у разі зміни геодинамічних режимів. Для розрахунків створено програмне забезпечення у вигляді макросів Excel та компільованої системної бібліотеки мовою Visual Basic. **Результати.** Для перевірки надійності методу та алгоритму розраховано склад системи, що складається із керогену II типу, вуглеводнів від метану до пентану (з ізомерами), вуглекислого газу, води та сірководню. Результатом розрахунку стали мольні частки вуглеводневих компонентів та адитивних груп, з яких складається кероген, для різних глибин земної кори. Обчислення виконано для трьох теплових потоків: 40, 75 та 100 мВт/м², із урахуванням літостатичного тиску. **Новизна.** Встановлено, що зміна геодинамічної обстановки впливає на розподіл елементів між газами та керогеном у замкненій термодинамічній системі; моделювання поведінки системи кероген/газ із застосуванням методу максимізації ентропії дає результати, які не суперечать експериментам із вивчення структури керогену II типу на різних стадіях зрілості; характер змін концентрацій вуглеводневих газів у рівновазі з керогеном II типу свідчить про несуперечливість гіпотези “нафтового вікна” постулатам рівноважної термодинаміки. **Практична значущість.** Метод максимізації ентропії можна успішно використовувати для розрахунку складу різних геохімічних систем, що складаються із органічних сполук, він придатний для визначення хімічного складу нерегулярних полімерів, таких як кероген, бітум, гуміни, у рівновазі з газами та рідинами.

Ключові слова: метод максимізації ентропії; еволюція органічної речовини – керогену II типу; термодинамічна рівновага; формалізм Джейнса.

Вступ

Постійне переміщення речовини в межах осадової товщі, спричинене низкою геодинамічних факторів, зумовлює хімічні перетворення в структурно-речовинних комплексах (СРК). У цій роботі СРК розглядається як ізольована геохімічна система, яка не обмінюється речовиною із іншими СРК. Склад такої системи регулюється багатьма чинниками, ступінь впливу яких різний – це гравітаційна та електромагнітна складові, поверхневий натяг, тиск, температура та початкові концентрації компонентів. Швидкість, з якою змінюються їхні абсолютні значення, залежить від конкретної геодинамічної обстановки, притаманної ділянці Землі, що розглядається.

Втім, за винятком швидкоплинних подій, на кшталт руху високоенергетичного флюїда в ділян-

ці розуцілення, тривалість перебування геохімічної системи під впливом приблизно однакових значень вищезазначених чинників вимірюється мільйонами років. За таких початкових умов можна прийняти, що під час еволюції геохімічної системи постійно мігрують з однієї зони термодинамічної рівноваги в іншу і встигають досягти рівноважного стану в кожній. Це означає, що для описання змін, які відбуваються у таких системах, можна застосувати аналітичний апарат рівноважної термодинаміки.

Для спрощення вважатимемо геохімічну систему простою, тобто серед механічних та немеханічних сил, що впливають на систему ззовні, надалі враховуватимемо лише зовнішній тиск.

Склад ізольованої геохімічної системи закономірно змінюється зі зміною температури і тиску в

процесах занурення та підняття, характерних як для конвергентних границь, де вплив температури може бути основним фактором змін, так і для тектонічних западин, які поступово заповнюються осадовими породами.

В останні десятиріччя запропоновано низку методів (Blecic, et al., 2016; Koukkari, 2014; Sanford, & McBride, 1994), які дають змогу розраховувати склад ізольованих систем, що складаються із обмеженої кількості компонентів у різних фазових станах. Дослідники спираються на дві стратегії – “стехіометричну”, яка ґрунтується на незалежних хімічних реакціях у взаємній рівновазі, та “нестехіометричну”, у якій до уваги беруть хімічні потенціали незалежних компонентів системи.

Застосування “стехіометричної” стратегії приводить до рішення у вигляді системи нелінійних рівнянь, яка кардинально змінюється у разі введення нового компонента у систему (Khokha, 2014). Другий метод дещо простіший у систематизації, а введення нових компонентів є простою операцією (Koukkari, 2014). Для обох стратегій умови рівноваги шукають однаково – знаходячи мінімум вільної енергії Гіббса або енергію Гельмгольца, найчастіше із застосуванням методу невизначених множників Лагранжа. Для “нестехіометричного” методу нелінійні рівняння успішно лінеаризовано, тому його широко застосовують для вирішення науково-інженерних завдань.

Для системи, що складається із s чистих твердих та m ідеальних газів, сумарну енергію Гіббса G за температури T та безрозмірного тиску P (відношення тиску зовнішнього середовища, яке діє на систему, до стандартного тиску 1×10^5 Па) можна записати так:

$$G = RT \cdot \sum_{k=1}^m n_k^{gas} \left[\left(\frac{\mu}{RT} \right)_k^{gas} + \ln(P) + \ln \left(\frac{n_k^{gas}}{N} \right) \right] + \sum_{k=1}^s n_k^{con} \left(\frac{\mu}{RT} \right)_k, \quad (1)$$

де індекс “gas” вказує на газоподібні компоненти, а “con” – на речовини у конденсованому стані, k – кількість компонентів, μ – хімічний потенціал чистої речовини, N – кількість молів у системі, R – універсальна газова стала. Хімічні елементи, з яких складаються компоненти геохімічної системи, утворюють набір незалежних складових. Тоді масові баланси, необхідні для вирішення завдання мінімізації, виглядатимуть так:

$$\sum_{k=1}^m a_{kj}^{gas} n_k^{gas} + \sum_{k=1}^s a_{kj}^{con} n_k^{con} = b_j, \quad (2)$$

де a – кількість атомів j -го елемента в молекулі k -ї речовини, b – кількість j -го елемента в системі; $j = 1, 2, \dots, NC$ (кількість компонентів у системі).

Обчислення передбачає мінімізацію цільової функції F від кількості речовини n_k :

$$F(n) = \sum_{k=1}^{m+s} n_k \cdot \left(\frac{\mu}{RT} \right)_k + \ln(P) \sum_{k=1}^m n_k + \sum_{k=1}^m n_k \cdot \ln \left(\frac{n_k}{\sum_{k=1}^m n_k} \right). \quad (3)$$

Обмеження за масовим балансом:

$$g(n) = \left(\sum_{k=1}^{m+s} a_{kj} n_k - b_j \right)_{j=1}^{NC}. \quad (4)$$

Мінімізація енергії Гіббса еквівалентна мінімізації функції $F(n)$ у рівнянні (3) з урахуванням обмеження (4). Застосовуючи метод невизначених множників Лагранжа, мінімізують цільову функцію від кількості речовини n_k :

$$L(n, \lambda) = F - \lambda_j \left(\sum_{k=1}^{m+s} a_{kj} n_k - b_j \right)_{j=1}^{NC}, \quad (5)$$

$$\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{NC},$$

де λ – невизначені множники. Одержавши похідні від F за кількістю речовини n_k та виконавши перетворення, отримуємо для кінцевого розв’язання ітеративними методами систему трьох рівнянь, з яких два перші лінійні, а останнє (6.3) – нелінійне:

$$\sum_{k=1}^{m+s} a_{kj} n_k - b_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, NC; \quad (6.1)$$

$$\left(\frac{\mu}{RT} \right)_k - \sum_{j=1}^{NC} a_{kj} \lambda_j = 0, \quad k = m + 1, \dots, m + s; \quad (6.2)$$

$$\left(\frac{\mu}{RT} \right)_k + \ln(P) + \ln \left(\frac{n_k}{N} \right) - \sum_{j=1}^{NC} a_{kj} \lambda_j = 0, \quad (6.3)$$

$$k = 1, 2, \dots, m,$$

Для лінеаризації рівняння (6.3) застосовують розкладання у ряд Тейлора, після чого система (6.1)–(6.3) стає надійним базисом для розрахунку складу систем з довільною кількістю компонентів. Обчислення складу геохімічних систем, які складаються з реальних газів, дещо ускладнить систему рівнянь, але не змінить принципу її складання.

Для одержання надійного результату в систему рівнянь (6.1)–(6.3) необхідно ввести відомості про кожен компонент системи. В хімічній технології, де метод мінімізації вільної енергії Гіббса набув значного поширення, інженер має повну інформацію про склад реакційної системи. Проте реальні природні системи складаються з тривимірних полімерів нерегулярної будови, для яких встановлено лише середню масову концентрацію елементів

(C, H, O, N та S) та пропорційний вміст основних функціональних груп, характерних для органічної речовини.

За таких умов застосувати класичні методи мінімізації неможливо без введення низки припущень, зокрема обов'язково про точну структуру нерегулярного полімеру (наприклад, гуміну або керогену) та значення його термодинамічних функцій. Внаслідок невизначеності складу природних полімерів модельні структури самі можуть бути джерелом помилок у кінцевих розрахунках.

Мета

Визначити склад геохімічної системи, що складається із нерегулярних природних полімерів, які контактують із газами, без введення припущень про їхню будову.

Методи

У геологічній літературі будову природних полімерів традиційно описують модельними структурами, які виводяться на розсуд авторів, із урахуванням накопиченої інформації про їхній елементний склад, молекулярну вагу та відомостей про функціональні групи, одержані ІЧ-спектроскопією, рентгеноструктурним аналізом, методами ЯМР тощо [Kelemen et al., 2007; Vandenbroucke, & Largeau, 2007; Tissot, & Welte, 1984]. В цій роботі розглядаємо природні полімери як набір адитивних складових, кожна з яких дає свій внесок у загальномолекулярні термодинамічні потенціали. Серед адитивно-групових методів, що застосовують для визначення термодинамічних функцій, вибрано метод ван Кревелена [van Krevelen, & Chermin, 1951], що широко застосовується у геохімії.

Поставлене завдання принципово неможливо вирішити із використанням детерміністичного підходу. Вихідні дані не містять достатньої кількості інформації для визначення ймовірностей, під якими ми маємо на увазі мольні частки компонентів, з яких складається система, зокрема адитивних складових нерегулярного природного полімеру. Для вирішення подібного завдання необхідно звернутись до математичного апарату, який дає змогу розрахувати найнесуперечливіший розподіл ймовірностей.

Через десять років після виходу у світ робіт Клода Шеннона (1948 р.) у 1957 р. Е. Т. Джейнс дійшов висновку, що методи статистичної механіки, покладені в основу термодинаміки, є окремим випадком загальної методики запобігання помилкам [Jaynes, 1957]. В обчисленнях за методом Джейнса, як і в загальній методиці запобігання помилкам, намагатимось визначити функцію ймовірності на основі заданих середніх значень.

Спосіб застосування формалізму Джейнса в термодинаміці запропонував Трайбус (Tribus, 1961).

Завдання пошуку найменш суперечливого розподілу ймовірностей p_i зводиться до максимізації невідомої функції S , яка задовольняє рівняння зв'язку (7) та (8):

$$\sum_i p_i = 1, \quad (7)$$

для поставленого завдання умова (7) зводиться до суми мольних часток:

$$\sum_{i=1}^{44} n_i^{add} + \sum_{i=1}^m n_i^{gas} = 1, \quad (7.1)$$

де індекс *add* відповідає 44 адитивним складовим, з яких складається природний полімер за [van Krevelen, & Chermin, 1951], m – кількість газів у системі, а сукупність адитивних складових та газів назвемо “компоненти”;

$$\sum_i p_i g_i(X_i) = \{g_r\}; r = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

де $\{g_r\}$ – математичне очікування; для поставленого завдання:

$$\{g_r\} = N_r^{el}; r = C, H, O, N, S, \quad (8.1)$$

де N_r^{el} – кількість елементу r в 1 молі компонентів, з яких складається система.

Вирішення проблеми за Джейнсом: “Найменш помилковим способом визначення ймовірностей є такий, що максимізує функцію S (яка названа ентропією) за умов наявної інформації”. Цільову функцію S задають рівнянням:

$$S = -K \sum_i p_i \cdot \ln(p_i), \quad (9)$$

де K – стала; для вибраної системи цільова функція:

$$S = -R \left[\sum_{i=1}^{44} n_i^{add} \cdot \ln(n_i^{add}) + \sum_{i=1}^m n_i^{gas} \cdot \ln(n_i^{gas}) \right], \quad (9.1)$$

Прирівнювання до нуля варіації функції (9.1) – це залежність для визначення мольної частки компонента системи (як адитивної складової, так і газу), вираженої через потенціал Планка:

$$n_i = e^{-(\lambda_0 + \lambda_C \cdot N_i^C + \lambda_H \cdot N_i^H + \lambda_O \cdot N_i^O + \lambda_N \cdot N_i^N + \lambda_S \cdot N_i^S)}, \quad (10)$$

$$\lambda = \lambda / RT,$$

де $N^C, N^H \dots$ – кількість елементу в компоненті.

Для елементів λ – невизначений множник Лагранжа, фізичний зміст якого – безрозмірний потенціал Планка, μ – потенціал Гіббса (Дж/моль) компонента; а λ_0 – нульовий множник Лагранжа, визначається з умови нормування (7.1):

$$\lambda_0 = \ln \left[\sum_{i=1}^{44+m} \lambda_C N_i^C + \lambda_H N_i^H + \lambda_O N_i^O + \lambda_N N_i^N + \lambda_S N_i^S + \Delta G_i / RT \right] \quad (11)$$

Множники Лагранжа в рівняннях (10) та (11) є невідомими, значення яких шукають під час розв'язання, а нульовий множник Лагранжа має особливі властивості, які визначають всю геохімічну систему загалом:

- його похідна за кожним з невизначених множників ($\lambda_C, \lambda_H, \dots$) дає значення мольної частки i -го компонента з оберненим знаком;
- друга похідна λ_0 за невизначеними множниками є дисперсією D поширення відповідного елемента (C, H, \dots)
- змішана похідна λ_0 за невизначеними множниками дає кореляцію K між концентраціями елементів.

Відповідно, коефіцієнт кореляції k виводять із другої та змішаної похідної λ_0 :

$$n_i = -\frac{\partial \lambda_0}{\partial \lambda_i}; D = \frac{\partial^2 \lambda_0}{\partial \lambda_i^2}; K = \frac{\partial \lambda_0}{\partial \lambda_{r1} \cdot \partial \lambda_{r2}}; \quad (12)$$

$$k = \frac{K}{\sqrt{D_{r1} \cdot D_{r2}}}; r = C, H, O, N, S,$$

де $r1$ та $r2$ – два будь-яких елементи. Властивості похідних відіграють важливу роль в аналізі змін геохімічної системи, що відбуваються під впливом динамічних факторів, та можуть бути використані для складання її багатофакторної моделі. В цій роботі використано лише перше рівняння з (12).

Всі вищезгадані методи розрахунку складу системи в стані термодинамічної рівноваги потребують інформації про хімічний потенціал компонентів системи. Щоб визначити цей потенціал під час розрахунку методом мінімізації енергії Гіббса, максимізації ентропії або констант незалежних хімічних реакцій, достатньо володіти інформацією про енергію Гіббса утворення кожної зі сполук $\Delta G_f^P(T)$, що утворюють систему [Koukkari, 2014]. Цей потенціал за стандартного тиску можна розрахувати квантово-хімічними методами (Stull, Westrum and Sinke, 1969).

Розрахунок істотно ускладнюється за умов, коли тиск перевищує стандартний. Саме такі умови реалізуються в умовах надр Землі. Для визначення енергії Гіббса за значень тиску, більших за стандартне, потрібно використати рівняння стану (EOS), яке пов'язує між собою тиск (P), температуру (T) та об'єм (V). Необхідні термодинамічні функції можна визначити із параметрів EOS. Наприклад, зміна енергії Гіббса для ізотермічного процесу ($T = \text{const}$):

$$\Delta G_T = \int_1^2 V dP, \quad (13)$$

де індекси: 1 – стандартний тиск, 2 – тиск системи. Зрозуміло, що для одержання необхідного для розрахунку повного значення зміни енергії Гіббса необхідно додати до цього інтеграла стандартну енергію Гіббса утворення сполуки. Щоб отримати надійний результат, слід вибрати рівняння стану, яке дає максимально точні відомості про компоненти геодинамічної системи, а також вибрати термодинамічні константи речовини, які використовують у квантово-механічних розрахунках.

У загальній формі термохімічну енергію Гіббса (G) виводять так:

$$\sum_k \mu_k n_k = U + \sum_i L_i l_i - TS = H - TS \equiv G, \quad (14)$$

де μ – хімічний потенціал; n – кількість речовини; U – внутрішня енергія системи; L – сила; l – вектор дії сили (добуток $L \times l$ дорівнює роботі W , для простих систем зводиться до роботи проти зовнішнього тиску, тобто PdV); S – ентропія; H – ентальпія; k – кількість компонентів системи; i – види роботи.

Як випливає із залежності (14), абсолютні значення енергії Гіббса визначити неможливо, оскільки її складовою є ентальпія. Величину енергії Гіббса можна виразити лише у вигляді різниці енергій Гіббса для двох станів, один з яких необхідно прийняти за стандартний ΔG_f^0 (верхній індекс вказує на стандартний тиск). У хімічній термодинаміці прийнято вважати, що $\Delta G_f^0(T)$ – це енергія утворення сполуки у стандартному стані ідеального газу, чистої рідини або твердої фази за тиску 0,1 МПа з елементів, взятих у їхньому стандартному стані.

У цій роботі енергію Гіббса утворення індивідуальної речовини за стандартного тиску P і температури T , позначеної як $\Delta G_f^0(T)$, вибрано за результатами квантово-механічних розрахунків, детально описаних у роботах Глушко, Сталл (Глушко, Сталл). Розрахунок $\Delta G_f^0(T)$ виконано після встановлення значень ентальпії $\Delta H_f^0(T)$ та ентропії $\Delta S_f^0(T)$:

$$\Delta H_f^0(T) = \Delta H_f^0(298) + (H_T^0 - H_T^0)_{com} - \sum (H_T^0 - H_T^0)_{el}; \quad (15)$$

$$\Delta S_f^0(T) = S_T^0(com) - \sum S_T^0(el);$$

$$\Delta G_f^0(T) = \Delta H_f^0(T) - T \cdot \Delta S_f^0(T).$$

У формулі (15) індекс “com” означає сполука, а “el” – елемент. Зміни ентальпії та ентропії розраховано з рівняння теплоємності (Сталл) інтегруванням. За стандартного тиску в межах температур, які реалізуються у всіх теплових потоках, що розглядались, залежність енергії Гіббса від температури є рівнянням прямої з мінімальними середньоквадратичними відхиленнями.

Для кожного із газоподібних компонентів системи вибрано надійне рівняння стану, рекомендоване NIST. Якщо межі застосування рівняння стану менші, ніж тиск або температура розрахунку, то ми оцінювали можливість екстраполяції рівняння стану.

Розрахунок енергії Гіббса утворення компонентів природного газу $\Delta G_f^P(T)$ за температур та тисків земної кори виконано за формулою:

$$\Delta G_f^P(T) = \Delta G_f^0(T) + \left[\begin{array}{l} (G_T^P - G_T^0)_{com} - \\ - \sum (G_T^P - G_T^0)_{el} \end{array} \right], \quad (16)$$

у якому значення енергій Гіббса G_T^P та G_T^0 визначено за рівнянням стану із використанням бібліотеки CoolProp [Bell, 2014].

Алгоритм розрахунку

Для системи, що описується рівняннями (9.1) – (12), практично неможливо використати лінеаризацію розкладанням у ряд Тейлора, подібно до рівняння (6.3). Тому максимальне значення ентропії шукали методом Ньютона–Рафсона за декілька етапів.

На першому етапі вхідні дані (масові частки елементів у органічній речовині, %) зведено до безрозмірного вигляду мольних часток ω_r .

Потім генератор випадкових чисел генерує п'ять безрозмірних потенціалів Планка (λ в рівнянні (10)) для кожного з елементів у системі. Для потенціалів дослідно встановлено межі генерування: +100...–100. Далі визначено відповідність згенерованих потенціалів збіжності методу простою процедурою. Наступний етап – вхід у ітераційну процедуру, що полягає у складанні системи рівнянь для чотирьох елементів із серії r за винятком сірки:

$$\frac{\sum_i N_i^r \cdot n_i}{\sum_i n_i} = \omega_r, \quad (17)$$

де ω_r – мольна частка елемента; N_i^r – кількість елемента r в адитивній складовій або індивідуальній сполучі (компоненті); n_i – невідома величина. Мольну частку сірки враховано окремо після кожного кроку ітерації. Із урахуванням складної топології простору рішень здійснено обмежену кількість ітерацій з оцінкою збіжності в кожному циклі. За відсутності збіжності або ознак розбіжності цикл ітерацій переривається і розрахунок повертається на етап генерування потенціалів. Після останньої ітерації визначено такі параметри:

- вся система – енергія Гіббса, ентальпія та ентропія (двома способами);
- компонент – мольна частка;
- елемент – дисперсія.

Одержаний комплекс даних є одним з безлічі квазістаціонарних рішень для вибраної системи. Дослідно ми встановили, що, сортуючи від 10 000 квазістаціонарних рішень, обов'язково знаходимо таке, що характеризується абсолютним мінімумом енергії Гіббса і визначає стан рівноваги.

Для розрахунків створено програмне забезпечення у формі макросів Excel та скомпільовану динамічну бібліотеку, написану мовою Visual Basic 6.0, пов'язану із програмою MS Excel.

Зворотний розрахунок масових часток через одержані потенціали показав, що похибка нижча за 0,005 масової частки, що менше за точність вхідних даних. Описаний вище алгоритм придатний для розрахунку складу геохімічних систем у широкому діапазоні геологічних умов. Обмеження є наявність достовірних відомостей про енергії Гіббса утворення індивідуальних речовин.

Результати

Для перевірки надійності запропонованого способу визначення складу реальних геохімічних систем у разі зміни геодинамічних режимів використано трансформації керогену II типу. Відомо, що цей тип керогену частіше за інші трапляється в осадових породах, які вважають джерелом нафти, та в горючих сланцях [Tissot, & Welte, 1984], саме тому його вибрано для аналізу методом максимізації ентропії. Кероген II типу характеризується порівняно високими значеннями відношення Н/С та порівняно невеликими – О/С (рис. 1). Його первинний матеріал – морські осади, які містять залишки мікроорганізмів, фітопланктону та зоопланктону, які трансформуються у відновному середовищі.

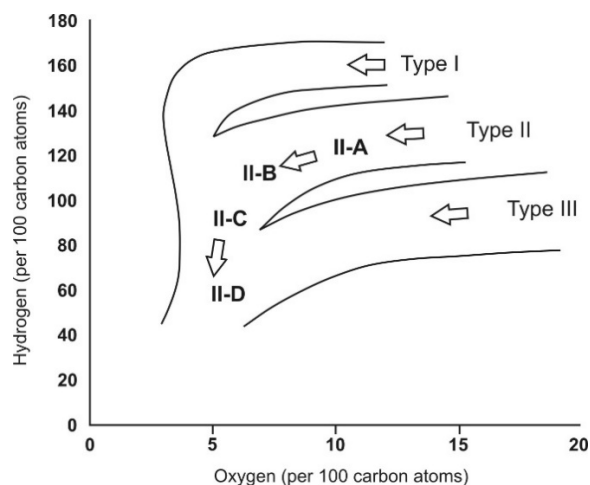


Рис. 1. Діаграма ван Кревелена та перехідні стадії зрілості керогену II типу

Стрілками на рис. 1 показано шлях трансформацій, який проходить кероген II типу від незрілого (II-A) через початок “нафтового вікна” (II-B) та його закінчення (II-C) до надзрілого (overmature) II-Г (Ungerer, Collell and Yiannourakou, 2015).

Вивчення будови керогену II типу хімічними та фізико-хімічними методами, такими як ¹³C ЯМР, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія та інфрачервона спектроскопія, засвідчило, що в його структурі важливе значення мають поліароматичні ядра, які поєднані аліфатичними, етерними та естерними містками [Kelemen, et al., 2007]. Окрім цих базових структурних елементів, спостерігаються менші кількості гетероатомних груп – гідроксилу, кетонів та карбоксилу. Модельні структури керогену II типу відрізняються незначно, найбільші відмінності спостерігаються в інтерпретації довжини насичених вуглеводневих ланцюгів [Helgeson, 2009, Vandembroucke, & Largeau, 2007, Ungerer, et al., 2015, Behar, & Vandembroucke, 1987].

Елементний склад керогену II типу отримують усередненням даних, наведених у таких джерелах: Ungerer, et al., 2015; Helgeson, et al., 2009; Tissot, & Welte, 1984; Behar, & Vandembroucke, 1987. У роботі використано такий склад керогену II типу, вимірний у масових частках елементів (%): вуглець – 82,5; водень – 6,9; кисень – 6; азот – 2,6 і сірка – 2.

Як показує діаграма ван Кревелена (див. рис. 1), зі зростанням зрілості керогену, яка залежить від часу, температури та тиску, кероген II типу проходить через серію неперервних перетво-

рень, які характеризуються втратою водню та кисню під час утворення низькомолекулярних сполук. Очевидною причиною втрати водню є утворення з керогену, внаслідок деструктивних процесів, низькомолекулярних насичених та ароматичних вуглеводнів, які становлять основу природного газу, газоконденсату та нафти. Для найбільшої фракції викопних вуглеводнів – алканів, співвідношення Н/С зі зростанням молекулярної маси прямує до 200 (із розрахунку на 100 атомів вуглецю), а ароматичні складові нафти характеризуються значеннями Н/С близько 100. Крім того, потрібно врахувати можливість утворення води, кожна молекула якої забирає з керогену два атоми водню. Втрата кисню, вочевидь, спричинена утворенням води та оксидів вуглецю, переважно CO₂.

Під час трансформації керогену II типу від стадії А до Г у структурах, що містять гетероатомні, також відбувається перерозподіл елементів. Істотно зменшується кількість азоту в піридиновому циклі та в аміногрупі, натомість зростає його вміст у пірольному циклі. Сірка перерозподіляється, її кількість зменшується в аліфатичних структурах і збільшується в циклічних. Усереднену інформацію, акумульовану з літературних джерел, про зміни в складі керогену II типу під час термічного дозрівання, наведено в таблиці.

Склад та структурні особливості для стадій зрілості керогену II типу

Параметр	Стадія зрілості			
	А	Б	В	Г
Н/С	117	111	89	56
О/С	9,7	5,9	5	4,7
Н/С	2,9	2	2,1	2,1
С/С	1,4	1,2	0,6	1
Ароматичний вуглець, середн. %	40	46,5	54	76
Оксиген в С-О (на 100 С)	6	4,1	4,2	3,3
Н пірол. (мол. %)	52	59	65	62
Н пірид. (мол. %)	27	19	18	15
Ароматичний S (мол. %)	46	56	54	80
Аліфатичний S (мол. %)	54	44	46	20

Розрахунок складу геохімічної системи кероген/флюїдна фаза за формалізмом Джейнса зводився до визначення оптимального розподілу п'яти елементів (С, Н, О, N, S) серед 44 адитивних складових твердої фази (у цій статті – керогену II типу) та індивідуальних речовин, які входять у систему (CO₂, H₂O, H₂S, NH₃, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, i-C₅H₁₂, neo-C₅H₁₂, n-C₅H₁₂). Зазначені адитивні компоненти повністю описують будь-яку органічну речовину і являють собою набір структурних одиниць: алканів, алкенів, алкінів та різноманітних структур, що містять кисень, азот та сірку. Ми визначали склад системи для трьох теплових потоків: 40, 75 та 100 мВт/м² у межах глибин 1–20 км.

Вхідні дані для розрахунку – елементний склад керогену II типу, температура, тиск та енергія Гіббса утворення для складових системи. Визначення енергії Гіббса утворення індивідуальних речовин у термобаричних умовах осадової товщі описано вище в п. “Методи”. Рішення шукають максимізацією ентропії, вибираючи із набору квазірівноважних проміжних рішень таке, що характеризується мінімальною енергією Гіббса.

Для описання структури керогену [Lyubchak, et al., 2018] в стані термодинамічної рівноваги використано широковідому адитивно-групову схему, яку запропонував ван Кревелен [van Krevelen, & Chermín, 1951]. Для визначення тиску і температури у зазначених межах глибин, для ділянок із різними значеннями теплового потоку використано

ривняння апроксимації. За даними [Dziewonski, & Anderson, 1981] ми вивели аналітичну залежність геостатичного тиску (P , МПа) від глибини (h , км):

$$P = 0.1 + 604.5 \cdot \left(\frac{h}{24}\right)^{1.64} \cdot e^{-0.02(h-24)}. \quad (18)$$

Розподіл температур для кожного теплового потоку розраховано за даними [Hasterok, & Chapman, 2011]. За результатами апроксимації значень теплових

потоків у діапазоні від 40 до 100 мВт/м² пропонуємо залежність температури (T , К) від глибини (h , км) та теплового потоку (q , мВт/м²):

$$T = 291.15 + h \cdot (0.355q - 3.02). \quad (19)$$

За результатами розрахунку встановлено, що в стані термодинамічної рівноваги основна частка твердої фази, за винятком гетероатомних груп, представлена ароматичним вуглецем (рис. 2).

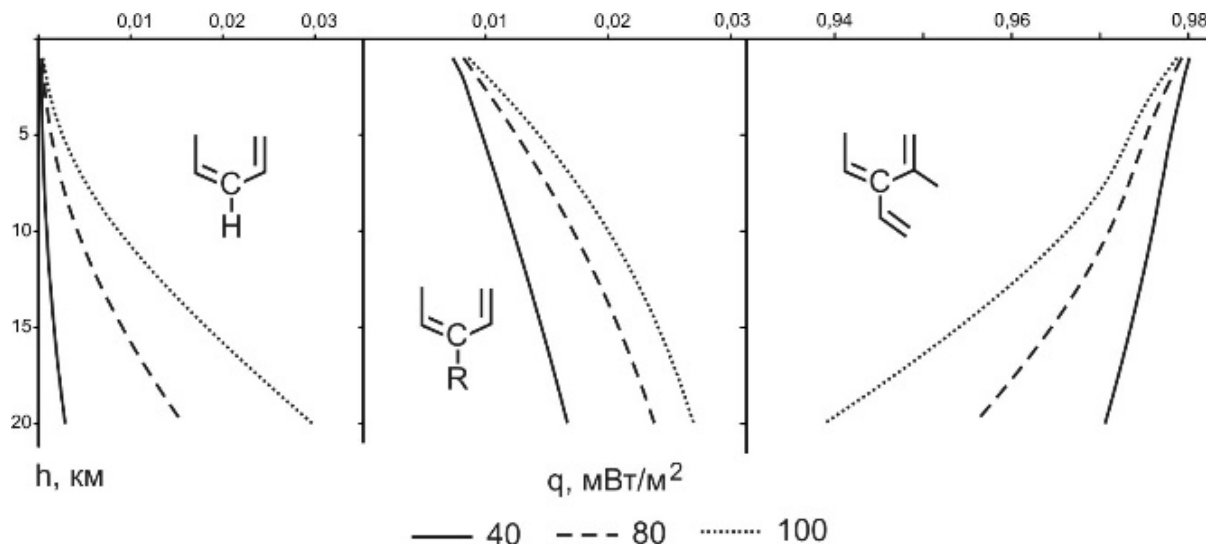


Рис. 2. Вміст ароматичних адитивних груп керогену за даними термодинамічного розрахунку, мольних часток

Загалом, тенденцію до ароматизації та карбонізації керогену II типу під час дозрівання відзначають всі дослідники цього питання. Екстраполяція цієї тенденції в часову нескінченність привела до появи терміна “метаново-графітна смерть” [Planche, 1996]. Дані таблиці показують, що під час дозрівання керогену II типу відсотковий вміст ароматичного вуглецю зростає від 40 до практично 80 %. Ідентичні дані наведено у [Kelemen, et al., 2007], де вміст ароматичного Карбону на найглибших стадіях катагенезу навіть перевищує 80 %. Одночасно із ароматизацією спостерігається зростання кількості атомів вуглецю в ароматичних кластерах. Загалом результати розрахунку добре збігаються із дослідями. Відхиленням можна вважати зменшення вмісту третинного ароматичного вуглецю зі зростанням температури (у разі заглиблення), як показано на рис. 2.

Ми вивчали характер перерозподілу сірки між адитивними складовими керогену та сірководнем у газовій фазі. Для усіх теплових потоків кількість сірководню із заглибленням, тобто зростанням тиску і температури, монотонно збільшується.

Результати розрахунку добре корелюють з експериментами з піролізу керогену з високим вмістом сірки. Експерименти засвідчили, що зі зростанням температури вміст сірководню в системі збільшується, одночасно зі зменшенням вмісту сірки в інших продуктах піролізу. Зростання концентрації сірководню у рівновазі з керогеном II типу пояснюється відщепленням тіолової групи та перетворенням сульфідних містків на алканові.

На відміну від тіолової групи та сульфідного містка, вміст тіофенової групи керогену залежить від температури в складний спосіб. Із зануренням спостерігається така закономірність: істотне зростання вмісту ароматичної сірки (насамперед тіофенової) змінюється сповільненням та поступовим зменшенням її вмісту.

Обчислення вмісту вуглеводневих газів від метану до пентану (із ізомерами включно) у рівновазі із керогеном II типу засвідчило складний характер змін, які відбуваються із зануренням породи та зі змінами теплового потоку (рис. 3). Розподіл енергій Гіббса утворення окремих вуглеводнів, розрахований у [Khokha, et. al., 2019], безпосередньо впливає на концентрації цих компонентів.

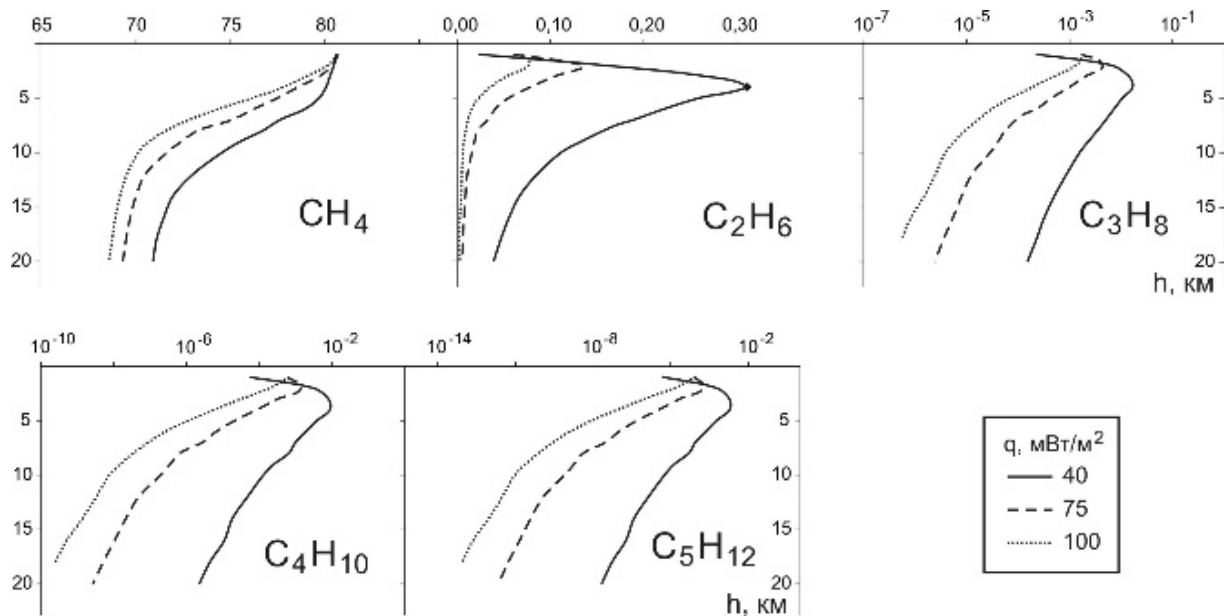


Рис. 3. Зміна концентрацій вуглеводневих газів у контакті із керогеном II типу (за результатами розрахунку)

Рис. 3 демонструє характер перерозподілу вуглецю між газами та керогеном у разі зміни теплового потоку та із зануренням осадової товщі. Найбільша частка газу – метан. Подібні результати дали дослідження з піролізу керогену та розрахунки іншими термодинамічними методами, наприклад [Khokha, 2014], що додатково підтверджує реалістичність термодинамічної моделі. Зі зростанням кількості атомів вуглецю у молекулі газу їх концентрація зменшується. Характерною особливістю змін у концентрації вуглеводнів, важчих за метан, є наявність максимуму, який спостерігається для всіх теплових потоків.

Цей максимум – у межах глибин від 2 до 4 км, його абсолютне значення зростає зі зменшенням інтенсивності теплового потоку. Із збільшенням глибини підвищення температури стає базовим фактором, який впливає на систему кероген/газ та призводить до деструкції високомолекулярних компонентів, тому концентрація важких вуглеводнів зменшується. Така тенденція добре корелює із гіпотезою “нафтового вікна”, згідно з якою зона генерування важких вуглеводнів нафти під час катагенезу – в межах 2–4 км, а на глибинах понад 6 км основною складовою є метан.

Висновки

Зміна геодинамічної обстановки в складний спосіб впливає на розподіл елементів між газами та керогеном у замкненій термодинамічній системі.

Моделювання поведінки системи кероген/газ із застосуванням методу максимізації ентропії надає результати, які не суперечать експериментам з вивчення структури керогену II типу в різних стадіях зрілості.

Розрахунки показують, що концепція “метаново-графітної смерті”, яка передбачає існування в стані термодинамічної рівноваги лише метану та вуглецю, є помилковою; до складу такої системи входять гетероатомні групи в твердій фазі, ароматичні структури та комплекс газів.

Характер змін концентрацій вуглеводневих газів у рівновазі з керогеном II типу свідчить про те, що гіпотеза “нафтового вікна” не суперечить постулатам рівноважної термодинаміки.

Гнучкість запропонованого способу моделювання перетворень керогену дає змогу вдосконалювати його, вводячи нові параметри у рівняння (7)–(17). В кінцевому результаті буде одержана методика, що дасть можливість прогнозувати масштаби утворення нафти і газу з різної материнської органічної речовини із урахуванням змін геодинамічних режимів упродовж катагенезу.

Така методика, разом із загальновизнаними геологічними, геофізичними та геохімічними методами, дасть змогу підвищити точність оцінювання запасів вуглеводнів перспективних нафтогазоносних районів.

Список літератури

- Хоха Ю. В. *Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної газоносності*. Київ: Наукова думка, 2014. 56 с.
- Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. *Енергія Гіббса утворення компонентів природного газу в осадових товщах. Геологія та геохімія горючих корисних копалин*, 2019. Вип. 2(179). С. 37–47.
- Behar, F., & Vandenbroucke, M. (1987). Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, 11(1), 15–24. doi:10.1016/0146-6380(87)90047-7

- 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. doi:10.1021/ie4033999
- Blecic, J., Harrington, J., & Bowman, M. O. (2016). TEA: A code for calculating thermochemical equilibrium abundances. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 225(1), web. doi:10.3847/0067-0049/225/1/4
- Dziewonski, A. M., & Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4), 297–356. doi:10.1016/0031-9201(81)90046-7
- Jaynes, E. T. (1957). Information theory and statistical mechanics. *Physical Review*, 106(4), 620–630. doi:10.1103/PhysRev.106.620
- Hasterok, D., & Chapman, D. S. (2011). Heat production and geotherms for the continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(1–2), 59–70. doi:10.1016/j.epsl.2011.04.034
- Helgeson, H., Richard, L., McKenzie, W., Norton, D., & 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
- Kelemen, S. R., Afeworki, M., Gorbaty, M. L., Sansone, M., Kwiatek, P. J., Walters, C. C., Freund, H., Siskin, M., Bence, A. E., Curry, D. J., Solum, M., Pugmire, R. J., Vandenbroucke, M., Leblond, M., & Behar, F. (2007). Direct Characterization of Kerogen by X-ray and SolidState ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Methods. *Energy & Fuels*, 21(3), 1548–1561. doi:10.1021/ef060321h
- Koukkari, P. (2014). *Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research*. VTT Technical Research Centre of Finland.
- Lyubchak, 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 (in Ukrainian). doi:10.26565/2410-7360-2018-49-07
- Planche, H. (1996). Finite time thermodynamics and the quasi-stability of closed-systems of natural hydrocarbon mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(60), 4447–4465. doi:10.1016/S0016-7037(96)00271-2
- Sanford, G., & McBride, B. J. (1994). Computer program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Application. NASA Reference Publication, 1311.
- Stull, D. R., Westrum Jr., & E. F., Sinke, G. C. (1969). *The chemical thermodynamics of organic compounds*. New York, London, Sydney, Toronto: J. Wiley.
- Tissot, B.P., Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- Tribus, M. (1961). *Thermodynamics and Thermostatistics: An Introduction to Energy, Information and States of Matter, with Engineering Applications*. Princeton: D. Van Nostrand Company Inc.
- 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. doi:10.1021/ef502154k
- Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), 719–833. doi:10.1016/j.orggeochem.2007.01.001
- van Krevelen D. W., & Chermis H. A. G. (1951). Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions. *Chemical Engineering Science*, 1(2), 66–80. doi:10.1016/0009-2509(51)85002-4

YU. V. KHOKHA*, M. B. YAKOVENKO, O. V. LUBCHAK

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of National Academy of Sciences of Ukraine, 3a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine, e-mail: khoha_yury@ukr.net

ENTROPY MAXIMIZATION METHOD IN THERMODYNAMIC MODELLING OF ORGANIC MATTER EVOLUTION AT GEODYNAMIC REGIME CHANGING

Purpose. Our research main purpose is to demonstrate the use of entropy maximization method for calculating the geochemical system composition, which consist of solid and gaseous organic substances. Changing the geodynamic situation is the driving force of elements redistribution between compounds in such systems. According to thermodynamic apparatus the main factors influencing this redistribution are pressure, temperature and the initial number of elements. **Methods.** Gibbs energy minimizing, maximizing the entropy, independent chemical reactions constants, Lagrange's method of undetermined multipliers, Newton–Raphson iterative method. It is well known that the fossilized organic matter, which is mainly represented by many types of kerogen, is an irregular polymer with structure, which cannot be described definitely. To calculate the

equilibrium in the kerogen/gas system and obtain reliable results, it is necessary to apply a new model, without using the model structures of kerogen. We have proposed and described in detail a method of applying the Jaynes' formalism and maximizing entropy method to calculate the change in the composition of the kerogen/gas system with geodynamic regimes changing. Software in the Excel macros form and a compiled dynamic library, written in Visual Basic language, was created for calculations. **Results.** To verify the reliability of the proposed method and algorithm, we calculated the composition of the geochemical system, consisting of type II kerogen, methane to pentane hydrocarbons (including isomers), carbon dioxide, water and hydrogen sulfide. The calculation result is the molar fractions of hydrocarbon components and additive groups that make up kerogen, for different depths of the earth's crust. The calculations were performed for three heat fluxes: 40, 75 and 100 mW/m², lithostatic pressure taken in account. **Scientific novelty.** It is established that the geodynamic situation changing in a complex way affects the distribution of elements between gases and kerogen in a closed thermodynamic system; modeling the kerogen/gas system behavior by method of entropy maximization provides results that do not contradict to study the structure of type II kerogen at different stages of maturity; the character of changes in the concentrations of hydrocarbon gases in equilibrium with type II kerogen indicates the inconsistency of the "oil window" hypothesis with the postulates of equilibrium thermodynamics. **Practical significance.** The entropy maximization method can be successfully used to calculate the composition of various geochemical systems consisting of organic compounds. The method is suitable for determining chemical composition of the irregular polymers, such as kerogen, bitumen, humic, in equilibrium with organic and inorganic gases and liquids.

Key words: entropy maximization method; organic matter evolution; kerogen II type; thermodynamic equilibrium; Jaynes' formalism.

Надійшла 23.09.2020 р.