

**ТЕРМОДИНАМІЧНА РЕКОНСТРУКЦІЯ РЕЖИМІВ ЕВОЛЮЦІЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ**

**THERMODYNAMIC RECONSTRUCTION OF ORGANIC SUBSTANCE EVOLUTION MODES OF THE DNIEPER-DONETS DEPRESSION**

**Ю. В. Хоха, М. І. Павлюк, М. Б. Яковенко, О. В. Любчак**

**Yury V. Khokha, Myroslav I. Pavlyuk, Myroslava B. Yakovenko, Olexandr V. Lyubchak**

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, NAS of Ukraine, 3a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine (khoha\_yury@ukr.net)

Розглянуто можливість визначення режимів еволюції органічної речовини за хімічним складом газової фази сучасних родовищ. Проведено оцінку термодинамічних методів на об'єктивність при моделюванні процесів деструкції та синтезу органічних речовин. Показано, що апарат рівноважної термодинаміки в поєднанні з методом максимізації ентропії дозволяє провести розрахунок складу системи «кероген/гази» в широкому діапазоні температур та тисків. Алгоритм такого розрахунку спирається на формалізм Джейнса, який дає змогу отримати несуперечливі дані при невизначеному складі початкової системи. Оцінено вплив геодинамічних режимів формування Дніпровсько-Донецької западини на основні фактори, які впливають на еволюцію органічної речовини. Побудовано картосхеми рівноважних температур та глибин формування родовищ регіону. Встановлено закономірності розподілу рівноважних температур у межах Дніпровсько-Донецького рифту залежно від його будови. Виявлено, що поклади, розташовані в безпосередній близькості до осі рифту, характеризуються рівноважними температурами і глибинами, які перебувають у вузькому діапазоні значень. Проведено оцінку кількості метану, який утворився при деструкції керогену під час катагенетичних перетворень. Виявлено, що кероген центральної осьової частини рифту ще не вичерпав газогенераційний потенціал; водночас окремі ділянки по бортах суттєво виснажилися внаслідок глибокої деструкції речовини керогену.

*Ключові слова:* органічна речовина; кероген; еволюція; рівноважна термодинаміка; Дніпровсько-Донецький рифт; геодинамічний режим.

The possibility of determining the modes of organic matter evolution by the chemical composition of modern fields gas phase is considered. The evaluation of thermodynamic methods objectivity in modeling the processes of organic substances destruction and synthesis is carry out. It is shown, that the equilibrium thermodynamics apparatus in combination with the entropy maximization method allows calculating the composition of the «kerogen/gas» system in a wide range of temperatures and pressures. The algorithm of this calculation is based on the formalism of Jaynes, which allows to obtain consistent data with an uncertain composition of the initial system. The influence of geodynamic modes of the Dnieper-Donets depression formation on the main factors that control the organic matter evolution is estimated. Maps of equilibrium temperatures and depths of the region deposits formation are constructed. Regularities of equilibrium temperatures distribution within the Dnieper-Donets rift, depending on its structure are established. It was found, that equilibrium temperatures and depths, which are in a narrow range of values, characterize the deposits, which are located in close proximity to the axis of the rift. The amount of methane formed during the destruction of kerogen during catagenetic transformations was estimated. It was found that the kerogen of the central axial part of the rift has not yet exhausted the gas generation potential; at the same time, some areas on the sides were significantly depleted due to the deep destruction of the kerogen substance.

*Keywords:* organic matter; kerogen; evolution; equilibrium thermodynamics; Dnieper-Donets rift; geodynamic mode.

**ВСТУП**

Розуміння механізмів та сил, що впливають на трансформації органічної речовини (ОР) в породних комплексах, є важливою складовою розроблення геологічних теорій та оцінки масштабності літосферних процесів, зокрема нафтидогенезу. Крім того, кількісні уявлення про еволюцію ОР

та шляхи її трансформацій із утворенням продуктів меншої молекулярної маси мають значення при плануванні робіт з пошуку родовищ викопних вуглеводнів (ВВ). У цій роботі під ОР мається на увазі комплекс високомолекулярних полімерів органічного походження, які не мають регулярної будови та встановленої тривимірної структури.

*Цитування:* Хоха Ю.В., Павлюк М.І., Яковенко М.Б., Любчак О.В. Термодинамічна реконструкція режимів еволюції органічної речовини Дніпровсько-Донецької западини. Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. 2020. Том 13. С. 3–13. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2020.215156>

*Citation:* Khokha Y.V., Pavlyuk M.I., Yakovenko M.B., Lyubchak O.V., 2020. Thermodynamic reconstruction of organic substance evolution modes of the Dnieper-Donets Depression. Collection of scientific works of the Institute of Geological Sciences NAS of Ukraine, Vol. 13. Pp. 3–13. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2020.215156>

Більшу частину такої ОР складає кероген, менше значення мають бітуми, гумінові кислоти і міноритарні включення.

В сучасній геологічній практиці для оцінки здатності ОР до продукування легких ВВ найбільше використовуються методи, засновані на безпосередньому вимірюванні фізико-хімічних характеристик ОР, вилученої з порід продуктивних товщ. Загалом, вони зводяться до видалення мінеральної матриці під впливом агресивних реагентів та температури із подальшим піролізом чистої ОР. Фактичним промисловим стандартом став піроліз за технікою Rock-Eval, де невелика наважка зразка, що містить ОР, нагрівається без доступу повітря у пристрої, який підключено до хроматографічної системи, оснащеної детектором іонізації полум'я для визначення ВВ та детектором теплопровідності — для вуглекислого газу. За результатами випробувань встановлюється низка характеристик ОР, таких як  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  і  $T_{max}$ , докладно описаних, наприклад, у (Peters, 1986; Behar et al., 2001), які разом із загальним вмістом органічного вуглецю (ТОС) надають дослідникам інформацію про властивості ОР, насамперед у контексті їхньої здатності до генерування ВВ. Параметр  $S_2$  (мг/г породи) показує кількість ВВ, утворених при піролізі (деструкції) керогену при нагріванні від 300 до 550 °C з кроком 25 °C в хвилину, та являє собою генераційний потенціал керогену породи.

Незважаючи на тривалий досвід та позитивні результати використання піролізу виокремленої ОР, процес підготовки зразків, починаючи з їхнього вилучення, залишається вартісним та трудомістким, з огляду на потребу зміни бурового інструмента для вилучення керна, тривалі камеральні роботи, вартісну апаратуру тощо. Якщо йдеться про неосвоєні ділянки осадових товщ, де раніше не були виявлені родовища вуглеводневих корисних копалин, то оцінку генеративної здатності породних комплексів неможливо здійснити без застосування безпосереднього піролізу ОР, ймовірно, в комплексі із геохімічною зйомкою, насамперед газовою (Соловов, 1985). Проте для оцінки можливого приросту запасів та локалізації нових покладів для освоєних площ нафтогазоносних регіонів можна використати вже наявні відомості і не тільки про склад ОР продуктивних горизонтів, а й інформацію, яку легше отримати, — склад газів сучасних родовищ.

Суміш вуглеводневих і неорганічних сполук, що перебуває у вільній формі, як поклад природного

газу, газоконденсату, або є розчиненою в нафті, порівняно з останньою є нескладною через невелику кількість компонентів. Крім порівняно малу кількість компонентів, їхня концентрація досить велика, а тому її нескладно визначати навіть на порівняно простому аналітичному обладнанні. Ця простота робить її зручним інструментом у дослідженні процесів, що супроводжують еволюцію складних геохімічних систем (Prinzhofer et al., 2000). Сучасні геохімічні інструменти включають в себе дослідження ізотопних модифікацій ВВ (Prinzhofer, Battani, 2003), проте, з огляду на складність таких досліджень і відсутність достатньої кількості фактичного матеріалу з регіону досліджень, в своїх розрахунках ми обмежилися лише хімічним складом газів родовищ Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) за даними (Атлас..., 1998).

Комплекс попередніх робіт засвідчив, що пропорційний склад газів у сучасних покладах містить інформацію про первинний склад системи «кероген/ВВ» та може бути використаний для оцінки генеративного потенціалу керогену і шляхів еволюції газів нафтогазоносних регіонів (Хоха та ін., 2019).

Мета дослідження — методами рівноважної термодинаміки, що спираються на засади формалізму Джейнса, провести реконструкцію режимів еволюції керогену ДДЗ, насамперед встановити розподіл температур, за яких відбувалась деструкція материнської речовини. Для досягнення мети слід вирішити низку послідовних завдань — розробити методіку визначення температури утворення природних газів з нерегулярних полімерів на кшталт керогену, визначити базовий критерій, за яким найлегше її імплементувати до геологічних об'єктів, відібрати дані та провести розрахунки. Вихідними даними є інформація про хімічний склад газу родовищ ВВ регіону, відібраних за критерієм наявності даних про вміст ізомерів бутану. Реконструкція температурних режимів охоплює лише період рифтогенезу.

#### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для обчислення складу системи «кероген/ВВ/неорганічні сполуки» в стані термодинамічної рівноваги ми обрали спосіб, який базується на визначенні найбільш імовірного розподілу структурних елементів в твердій компоненті ОР у комплексі з окремими сполуками. Цей підхід є принципово відмінним від широкого використання так званих модельних структур ОР. Ця відмінність зумовлює

застосування іншого фізико-хімічного та математичного апарату.

Традиційно підрахунок складу складної багатозафазної геохімічної системи, яка перебуває у стані термодинамічної рівноваги, проводиться методом мінімізації енергії Гіббса (Koukkari, 2014). Для реалізації такого розрахунку необхідно володіти інформацією про енергії Гіббса утворення кожного з компонентів системи незалежно від фазового стану. Ці енергії є табульованими величинами для багатьох сполук; крім того, при відсутності довідникових даних є методи, що дозволяють розрахувати їх, спираючись на хімічну будову. Втім, ОР, яка розсіяна в осадових породах, не володіє такою властивістю, як стабільний склад. Правильніше уявляти її в формі полімеру нерегулярної будови, відомості про який спираються на усереднені дані фізико-хімічного аналізу, тобто уявлення про пропорційний вміст окремих аналітико-функціональних груп на поверхні ОР (найчастіше керогену).

Щоб здійснити розрахунок за класичним методом мінімізації енергії Гіббса або ж способом констант незалежних хімічних реакцій (Хоха, 2014), слід прийняти за основу якусь модельну структуру ОР, визначити для неї енергію Гіббса утворення за температурою для якої проводиться розрахунок, після чого ввести решту параметрів і передати на обчислення. Останнє відбувається зазвичай шляхом застосування методу невизначених множників Лагранжа разом із розкладанням у ряд Тейлора, що дає змогу лінеаризувати кінцеву систему рівнянь (Koukkari, 2014). В цьому способі очевидним є свідоме внесення похибки в розрахунок саме із модельною структурою ОР.

Для уникнення подібної помилки ми обрали інший підхід — уявлення про структуру ОР як про набір адитивних складових. Власне, саме цей спосіб використовується для обчислення енергії Гіббса адитивними методами, але ми наперед не закладаємо жодної структури, оскільки вона обчислюється в процесі розрахунку складу всієї системи, одночасно з усіма іншими компонентами. Виконання цього завдання стало можливим лише із застосуванням підходів інформаційної теорії, що впроваджена у наукову практику зусиллями К. Шеннона в середині ХХ ст. Взятши за основу його праці, видатний філософ математики Е. Т. Джейнс довів, що методи статистичної механіки, які лежать в основі термодинаміки, є окремим випадком загальної методики попередження помилок К. Шеннона. Пізніше

М. Трайбус (Трайбус, 1970) адаптував міркування Е. Т. Джейнса до термодинамічних розрахунків та вивів всі термодинамічні функції із застосуванням положень термодинаміки максимальної ентропії. Спираючись на роботу М. Трайбуса (Трайбус, 1970), ми вивели принцип і алгоритм.

У спосіб, докладно описаний в (Хоха та ін., 2018; Хоха та ін., 2019), нами обчислено систему, яка складається з ОР та спектра органічних і неорганічних низькомолекулярних компонентів. За ОР нами обрано кероген II типу, який має певне поширення в межах карбону в сланцевих осадових товщах кам'яновугільних комплексів ДДЗ (Вакарчук та ін., 2013; Карпенко, 2014; Панченко та ін., 2015). Вихідні дані для розрахунку — елементний склад ОР, отриманий шляхом усереднення даних з декількох джерел (Хоха та ін., 2019): вуглець — 82,5; водень — 6,9; кисень — 6; азот — 2,6 і сірка — 2 (в масових частках елементів, %). Для встановлення структури ОР нами обрано адитивну схему ван Кревелена (van Krevelen, Chermín, 1951), що описує речовину у вигляді 44 адитивних складових, які повно описують її структуру. У рівновазі з ОР нами визначався вміст таких компонентів:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , *i*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , *neo*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , *n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . Розв'язання шукають максимізацією ентропії, вибираючи з набору квазірівноважних проміжних розв'язків таке, що характеризується мінімальною енергією Гіббса. Алгоритм базується на використанні методу Монте-Карло, поєднаним із розв'язанням системи нелінійних рівнянь ітераційним методом Ньютона-Рафсона.

Зазначений вище алгоритм розрахунку реалізований у вигляді макросу Excel, результати обчислень виводилися на лист MS Excel для подальшого опрацювання. Вони являли собою таблиці, які містили відомості про систему у цілому (основні термодинамічні функції, насамперед енергія Гіббса та ентропія, безрозмірні потенціали Планка для кожного елемента тощо), а також мольні частки компонентів, розділені на дві групи: адитивні складові керогену та індивідуальні речовини. Загалом виводилося 55 мольних часток — 11 індивідуальних компонентів та 44 адитивні складові.

#### ПРЕДМЕТ ДОСЛІДЖЕНЬ

Предметом досліджень є хімічний склад родовищ ВВ, розташованих на території ДДЗ. За кількістю відкритих та прогнозних родовищ, ДДЗ не має собі рівних на території України. Більше сотні родовищ промислового значення зосереджені

в широкому інтервалі глибин та в багатьох стратиграфічних підрозділах, які сягають протерозойського фундаменту на глибинах понад 6000 м. Геологічна історія регіону нерозривно пов'язана із виникненням ВВ вуглеводнів та еволюцією їхніх речовинних комплексів.

Найбільший вплив на трансформацію ОР, в контексті обраної методики розрахунку, мають такі фактори, як тиск, температура та початковий склад системи. І якщо початковий склад ОР регулюється режимами седиментації та особливостями наземної біоти в епохи накопичення продуктивних пластів, то тиск і температура є функціями геодинамічних режимів. Вважається, що Дніпровсько-Донецький палеорифт почав формуватись на потужній та холодній літосфері. Більшість дослідників погоджуються, що рифтогенез розпочався у ранньому девоні (Старостенко и др., 2017). На початковій стадії утворення рифту відбувалося розтягнення кори по ослабленій дорифтовій шовній зоні, що спричинилося зовнішніми силами та супроводжувалося нагріванням, тобто відбувався пасивний рифтинг.

На початку пізньодевонського етапу рифтогенезу суттєво зросла контрастність тектонічних рухів насамперед уздовж крайових розломів, внаслідок чого став проявлятися вулканізм, який, вочевидь, змінив інтенсивність температурних потоків у бік стрімкого локального зростання. Внаслідок розтягнення верхньої частини кори відбулася декомпресія розташованої глибше літосфери, вона почала розтягатися, що знаменувало перехід до активного рифтингу. Цей етап супроводжувався підняттям астеносфери з неминучим прогріванням всієї структури рифту, особливо центральної осі, примантія частина літосфери розтягувалася, внаслідок комплексного впливу мантіяного матеріалу формувалася діапір, активно проявлялася вулканічна діяльність. Все це вело до ерозії кори і безпосередньо впливало на деструктивні процеси, що відбувались з ОР, розсіяною в ній. Додатковим фактором, який безпосередньо впливав на еволюцію ОР, стали локальні зміни тиску внаслідок активних тектонічних процесів та занурення, яке більше проявлялось на наступних етапах геодинамічної історії регіону.

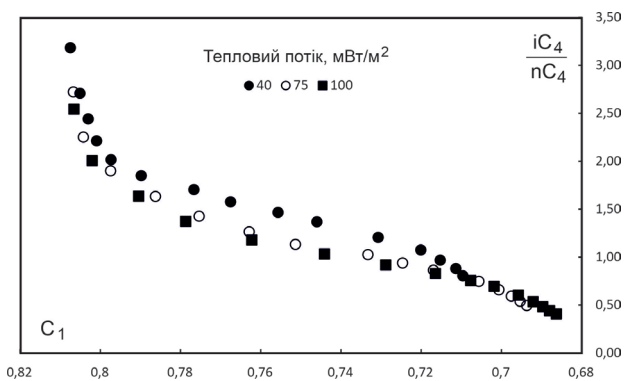
Наступний, турнейсько-ранньовізейський рифтово-синеклізний етап знаменувався зменшенням інтенсивності теплових потоків одночасно із згасанням вулканізму. Стабілізувались геоструктурні елементи ДДЗ з переходом у синеклізну стадію, зумовлену охолодженням діапіру. Саме

у відкладах цього періоду (карбону) виявлено більшість родовищ викопних ВВ у ДДЗ (Лазарук, 2014). Розподіл теригенного матеріалу, який наповнював синеклізу, контролювався крайовими розломами грабена, а температурний режим — конфігурацією літосфери та, ймовірно, тривалим та маловивченим впливом мантіяного плюма. Ми не стверджуємо, що мантіяний плюм є основною рушійною силою рифтингу, проте його здатність ослаблювати літосферу та впливати на вулканічну активність, ймовірно, відіграє значну роль як у рифтогенезі загалом, так і при утворенні речовини, що наповнює нафтогазові поклади зокрема.

Зміни тиску в межах породних комплексів у процесі рифтогенезу можуть бути спричиненими горизонтальними силами, що розтягають літосферні плити. В концепції пасивного рифтогенезу це основна причина утворення рифтової споруди — якщо ці сили достатні, то в ослабленій зоні може відбутись утворення рифту. Зрештою, зменшення тиску призведе до декомпресії речовини астеносфери, яка супроводжуватиметься зменшенням її в'язкості та формуванням механізму, що живитиме магматизм.

Таким чином, під час формування Дніпровсько-Донецького авлакогену відбувалися послідовні зміни градієнтів та розподілу тиску і температури, що мало визначальний вплив на еволюцію ОР, зосередженої переважно в породах пізнього девону та карбону. В пізніший період формування синеклізи термальна активність літосфери підтримувалася за рахунок мережі розломів різних масштабів та простягання.

Не менше важливими є відомості про палеотемператури, що реалізовувались в регіоні. Для їхнього встановлення застосовують низку методів — насамперед геохімічних та петрографічних. Один з таких методів спирається на заміри показника відбиття вітриниту  $R_0$  (Іванова, 1992), який найповніше для ДДЗ використаний А. В. Івановою та висвітлений у складеному нею каталозі (Іванова, 2012). Показник відбиття надійно корелюється з глибиною, а методика ґрунтується на визнанні ключової ролі температури в процесі вуглефікації. За результатами напрацювань А. В. Іванової встановлено, що палеотермічні градієнти на розглянутій території змінюються від 20–30 °С/км в її центральній частині до 30–40 °С/км на південному сході. В окремих прибортових ділянках палеотемператури сягають 50–60 °С/км. Палеогеотермічне



**Рис. 1.** Залежність відношення  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  (моль/моль) від нормалізованого вмісту метану (моль) за результатами термодинамічного моделювання

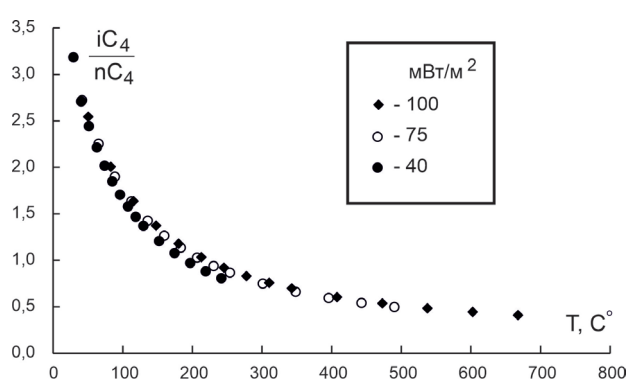
**Fig. 1.** Dependence of the ratio  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  (mol/mol) on the normalized methane content (mol) according to the results of thermodynamic modeling

неузгодження, встановлене за результатами буріння Дніпровсько-Донецької надглибокої свердловини (НГ-9), ймовірно, суттєво не впливатиме на загальну картину розподілу палеотемператур.

#### РЕЗУЛЬТАТИ

Як зазначалося вище, вхідними даними для розрахунку є початковий елементний склад ОР, температура та тиск. Розподіл температур по розрізу обирався для трьох теплових потоків: 40, 75 та 100 мВт/м<sup>2</sup>, значення тиску відповідали рекомендованим Preliminary Reference Earth Model (PREM). Величина температури в межах осадової товщі суттєво впливає на характер перерозподілу елементів між кєрогеном та газами, проте окремі тенденції є однаковими для всіх теплових потоків. Так, для всіх теплових потоків із зануренням у рівновазі з кєрогеном зростає частка води та сірководню і практично обернено пропорційно до води зменшується частка вуглекислого газу.

Перерозподіл вуглецю між газовими компонентами не має монотонного характеру. Найбільшу частку в газах становить метан, мольна частка якого із зануренням поступово зменшується. Із зростанням кількості атомів вуглецю в молекулі концентрація газів зменшується від етану до пентану. Характерною особливістю змін у концентрації ВВ, важчих за метан, є наявність концентраційного максимуму в межах «нафтового вікна», який проявляється для всіх теплових режимів, але краще виражений в зонах з малим тепловим потоком (40 мВт/м<sup>2</sup>). Тобто, із зануренням вуглець в системі спочатку перерозподіляється на утворення довголанцюгових алканів, максимум яких



**Рис. 2.** Залежність відношення  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  від рівноважної температури для теплових потоків 40, 75 та 100 мВт/м<sup>2</sup> за даними термодинамічного моделювання

**Fig. 2.** The dependence of the ratio  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  on the equilibrium temperature for heat fluxes 40, 75 and 100 mW/m<sup>2</sup> according to thermodynamic modeling

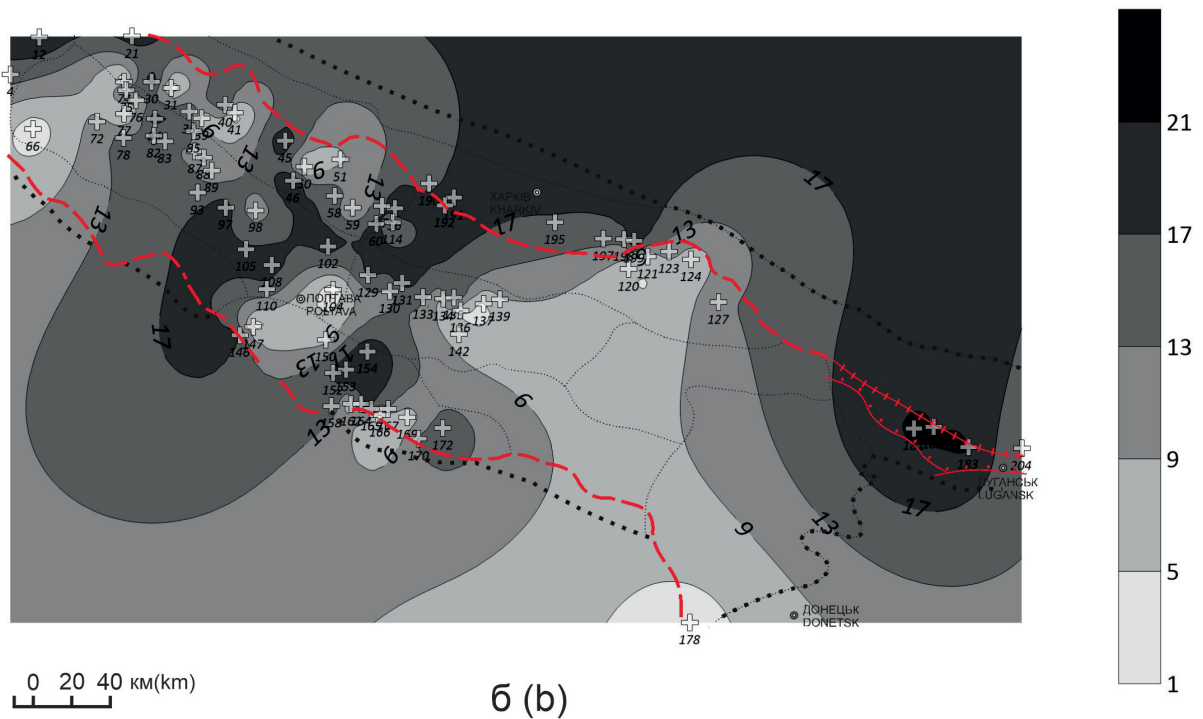
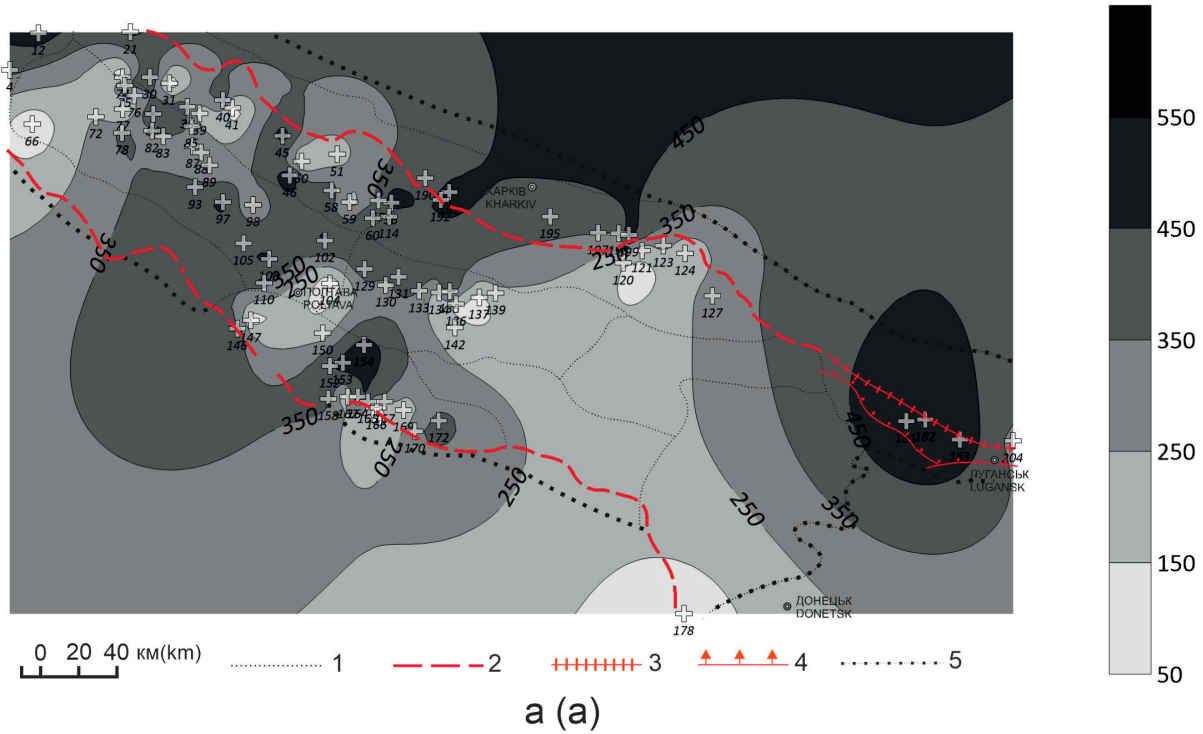
спостерігається в межах глибин 2–4 км; із подальшим зростанням температури її деструктивний вплив вже не компенсується консолідуючим фактором тиску, і частка важких алканів починає зменшуватися разом із втратою метану в системі.

На основі розрахункових даних нами виведена залежність відношення ізомерів бутану ( $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ ) від температури (відповідно глибини) для всіх розглянутих зон прогрітості. Досліди з піролізу кєрогену засвідчили, що значення  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  монотонно зростає із збільшенням вологості газу (тобто інтенсивності генерування метану на одиницю маси кєрогену). Причиною цього явища з позицій рівноважної термодинаміки є відмінності в їхніх термодинамічних похідних. Результати термодинамічного моделювання, у цілому збігаються із дослідом з піролізу кєрогену (Prinzhofer et al., 2000). На рис. 1 показана залежність коефіцієнта  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  від вмісту  $\text{CH}_4$ :

Водночас коефіцієнт  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ , одержаний при термодинамічному моделюванні, демонструє монотонну залежність від рівноважної температури.

Відмінність між значенням  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  для розглянутих теплових потоків значущі лише в ділянці між 90 та 300 °C; з подальшим зростанням температури вони нівелюються. Рис. 2 дає змогу за співвідношенням ізомерів бутану встановити рівноважну температуру утворення системи «газ/кєроген» в покладах, за умови справедливості припущення перебування кєрогену в контакті із газом, як це закладається у початкову модель.

Наведені на рис. 2 дані використані для встановлення режимів еволюції ОР ДДЗ таким чином. Спираючись на дослід з піролізу кєрогену II типу (Prinzhofer et al., 2000), встановлено залежність



**Рис. 3.** Розподіл рівноважних температур (а) та глибин (б) утворення газів вуглеводневих родовищ ДДЗ для теплового потоку  $75 \text{ мВт/м}^2$

1 – границі нафтогазоносних районів; 2 – крайові розломи; 3 – регіональні та субрегіональні скиди; 4 – регіональні та субрегіональні насуви; 5 – межі ДДЗ. Родовища (Атлас..., 1998): г – газове, н. – нафтове, гк. – газоконденсатне, нгк. – нафтогазоконденсатне): 178 – Лаврентіївське г., 4 – Шурівське н., 12 – Гайове н., 21 – Східно-Рогинцівське н., 51 – Бугруватівське н.; 15 – Матлахівське нгк., 24 – Артюхівське нгк., 26 – Коржівське нгк., 27 – Перекопівське нгк., 30 – Анастасівське нгк., 31 – Липоводолінське нгк., 33 – Південно-Панасівське нгк., 40 – Куличихинське нгк., 41 – Тимофіївське нгк., 45 – Качанівське нгк., 50 – Рибальське нгк., 56 – Сахалінське нгк., 57 – Карайкозівське нгк., 61 – Мільківське нгк., 62 – Леляківське нгк., 64 – Богданівське нгк., 66 – Гнідинцівське нгк., 74 – Кампанське нгк., 76 – Василівське нгк., 78 – Скоробагатьківське нгк., 84 –

Глинсько-Розбишівське нгк., 87 – Західно-Харківцівське нгк., 100 – Опішнянське нгк., 102 – Матвіївське нгк., 146 – Лиманське нгк., 150 – Суходолівське нгк., 153 – Новогригорівське нгк., 158 – Юрівське нгк., 162 – Кременівське нгк., 166 – Східно-Новоселівське нгк., 167 – Личківське нгк., 190 – Скворцівське нгк., 191 – Юліївське нгк., 200 – Дружелюбівське нгк.; 23 – Миколаївське гк., 29 – Ярмолинцівське гк., 38 – Валюхівське гк., 39 – Гадяцьке гк., 46 – Більське гк., 58 – Котелевське гк., 59 – Березівське гк., 60 – Степове гк., 70 – Мехедівсько-Голотівщинське гк., 71 – Луценківське гк., 72 – Свиридівське гк., 73 – Волошківське гк., 75 – Андріяшівське гк., 77 – Рудівсько-Червонозаводське гк., 82 – Червонолуцьке гк., 83 – Свистунківське гк., 85 – Клиньсько-Краснознаменське гк., 88 – Східно-Харківцівське гк., 89 – Перевозівське гк., 93 – Кошовійське гк., 97 – Семирянківське гк., 98 – Західно-Солохівське гк., 99 – Солохівське гк., 101 – Наташівське гк., 104 – Східно-Полтавське гк., 105 – Гоголівське гк., 107 – Семенцівське гк., 108 – Байрацьке гк., 110 – Абазівське гк., 113 – Маріїнське гк., 114 – Краснокутське гк., 120 – Волохівське гк., 121 – Південно-Граківське гк., 123 – Шевченківське гк., 124 – Іскрівське гк., 125 – Вишневецьке гк., 127 – Максальське гк., 129 – Чутівське гк., 130 – Розпашнівське гк., 131 – Новоукраїнське нгк., 133 – Західно-Хрещищенське гк., 134 – Червоноярське гк., 135 – Західно-Старовірівське гк., 136 – Ведмедівське гк., 137 – Східно-Ведмедівське гк., 139 – Мелехівське гк., 142 – Західно-Соснівське гк., 147 – Горобцівське гк., 152 – Степне гк., 154 – Розумівське гк., 164 – Виноградівське гк., 165 – Новоселівське гк., 169 – Перещепинське гк., 170 – Голубівське нг., 172 – Багатовіське гк., 181 – Муратівське гк., 182 – Капітанівське гк., 183 – Лобачівське гк., 192 – Наріжнянське гк., 193 – Огульцівське гк., 194 – Островерхівське гк., 195 – Безлюдівське гк., 197 – Ртищевське гк., 198 – Коробчинське гк., 199 – Лебязьке гк., 204 – Кондрашівське гк.

**Fig. 3.** Distribution of equilibrium temperatures (a) and depths (b) of gases formation for DDD hydrocarbon deposits (heat flux – 75 mW/m<sup>2</sup>)

1 – boundaries of oil and gas areas, 2 – edge faults, 3 – regional and subregional discharges, 4 – regional and subregional landslides, 5 – boundaries of DDD. Deposits (Atlas..., 1998): g. – gases, o. – oil, gc. – gas condensate, ogc. – oil and gas condensate): 178 – Lavrentiivka g., 4 – Shchurivka o., 12 – Gai o., 21 – Eastern Rogyntsi o., 51 – Bugrivate o.; 15 – Matlakhivka ogc., 24 – Artyukhivka ogc., 26 – Korzhi ogc., 27 – Perekopivka ogc., 30 – Anastasivka ogc., 31 – Lypova Dolyna ogc., 33 – Southern Panasivka ogc., 40 – Kulychykha ogc., 41 – Tymofiivka ogc., 45 – Kachanivka ogc., 50 – Rybalske ogc., 56 – Sakhalin ogc., 57 – Karaykozivka ogc., 61 – Milky ogc., 62 – Lelyaky ogc., 64 – Bohdany ogc., 66 – Gridnytsi ogc., 74 – Kampanske ogc., 76 – Vasylivka ogc., 78 – Skorobagatky ogc., 84 – Glynsk-Rozbyshivka ogc., 87 – Western Kharkivtsi ogc., 100 – Opishnya ogc., 102 – Matviivka ogc., 146 – Lyman ogc., 150 – Sukhodolivka ogc., 153 – Novogrygorivka ogc., 158 – Yuriivka ogc., 162 – Kremenivka ogc., 166 – Eastern Novoselivka ogc., 167 – Lychky ogc., 190 – Skvortsivske ogc., 191 – Yuliivka ogc., 200 – Druzheliubivka ogc.; 23 – Mykolaivka gc., 29 – Yarmolyntsi gc., 38 – Valyukhivka gc., 39 – Gadyach gc., 46 – Bilsk gc., 58 – Kotelva gc., 59 – Berezivka gc., 60 – Stepove gc., 70 – Mekhedivka-Golotivshchyna gc., 71 – Lutsenky gc., 72 – Svyrydivka gc., 73 – Voloshky gc., 75 – Andriyashivka gc., 77 – Rudivka-Chervonozavodske gc., 82 – Chervonolutske gc., 83 – Svystunky gc., 85 – Klynsk-Krasnoznamenka gc., 88 – Eastern Kharkivtsi gc., 89 – Perviz gc., 93 – Koshove gc., 97 – Semyrenki gc., 98 – Western Solokha gc., 99 – Solokha gc., 101 – Natashyne gc., 104 – Eastern Poltava gc., 105 – Gogoleve gc., 107 – Sementsivka gc., 108 – Bayrak gc., 110 – Abazivka gc., 113 – Maryivka gc., 114 – Krasnokutsk gc., 120 – Volokhivka gc., 121 – Southern Grakove gc., 123 – Shevchenkove gc., 124 – Iskra gc., 125 – Vyshneve gc., 127 – Maksalske gc., 129 – Chutove gc., 130 – Rozpashne gc., 131 – Novoukrainske ngc., 133 – Western Khrestyshche gc., 134 – Chervonoyarske gc., 135 – Western Starovirivka gc., 136 – Vedmedivka gc., 137 – Eastern Vedmedivka gc., 139 – Meleky gc., 142 – Western Sosnivka gc., 147 – Gorobtsi gc., 152 – Stepne gc., 154 – Rozumivka gc., 164 – Vynohradivka gc., 165 – Novoselivka gc., 169 – Pereshchepyne gc., 170 – Golubivka nh., 172 – Bagatoyka gc., 181 – Muratove gc., 182 – Kapitanove gc., 183 – Lobacheve gc., 192 – Narizhne gc., 193 – Ogultsi gc., 194 – Ostroverkhivka gc., 195 – Bezlyudivka gc., 197 – Rtyshchivka gc., 198 – Korobochkyne gc., 199 – Lebyazhe gc., 204 – Kondrashivka gc.

між кількістю керогену, співвідношенням ізомерів бутану в газах та кількістю метану, який генерується внаслідок деструкції ОР. Водночас, з Атласу (Атлас..., 1998) виокремлено відомості про всі родовища ДДЗ, де наявна інформація про співвідношення ізомерів бутану в газовій фазі – газах газових, газоконденсатних родовищ та вільних газах нафтових родовищ. Загалом для обробки використані дані про хімічний склад 111

родовищ ДДЗ, серед яких переважають газоконденсатні (67) та нафтогазоконденсатні (34). Для багатопластових родовищ вираховувалися середні величини, з відсівом сумнівних даних.

Для кожного з 111 родовищ ДДЗ за фактичними та розрахунковими співвідношеннями ізомерів бутану були визначені глибини і температури утворення системи «кероген II типу/гази», яка відповідає рівноважному стану. Так само

із урахуванням пропорції бутану для кожного родовища визначена кількість метану ( $\text{л}$  або  $\text{дм}^3$ ), яка утворюється з одиниці маси ( $\text{кг}$ ) керогену II типу. Останні дані ми інтерпретуємо як показник зрілості керогену з огляду на глибину його деструкції. Чим більше метану згенеровано одиницею керогену в процесі катагенезу, тим менше водню залишається в його структурі (вилучена кома) з огляду на співвідношення  $\text{C}/\text{H}$  в газах алканового ряду та керогенах.

На рис. 3 показана картосхема розподілу рівноважних температур та глибин утворення родовищ ВВ ДДЗ, які розраховані для термобаричних умов, що реалізуються в ділянках земної кори з тепловим потоком  $75 \text{ мВт}/\text{м}^2$ . Картосхеми побудовані із застосуванням демо-версії програмного пакету GoldenSoftwareSurfer на основі розрахованих температур, прив'язаних до географічного розташування родовищ. Рівноважні глибини обчислені, спираючись на одержані температури та відомості про тепловий потік.

#### ОБГОВОРЕННЯ

За результатами термодинамічних розрахунків середня рівноважна температура формування систем «кероген/гази» для ДДЗ, якщо прийняти тепловий потік  $75 \text{ мВт}/\text{м}^2$ , становить  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , що відповідає глибині  $13,2 \text{ км}$ . Для теплового потоку в  $100 \text{ мВт}/\text{м}^2$  параметри сягають  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $11,8 \text{ км}$ , відповідно. Розподіл глибин та температур являє собою строкату картину з певними закономірностями. Поклади, які розташовані у безпосередній близькості до осі рифту, характеризуються близькими значеннями рівноважних температур і глибин, що перебувають в досить вузькому діапазоні значень,  $240\text{--}340 \text{ }^\circ\text{C}$  (для  $75 \text{ мВт}/\text{м}^2$ ), з окремими відхиленнями до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Це спостереження є однакоvim як для Лохвицького, так і для Ізюмського головних сегментів. Така термодинамічна рівномірність є очевидною ознакою подібності в динаміці їхньої еволюції. Якщо прийняти палеотемпературний градієнт для цієї ділянки ДДЗ у  $20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$ , то з такими температурами слід чекати утворення рівноважної суміші на глибинах до  $14 \text{ км}$ , що відповідає розрахунковим значенням.

Із загальної тенденції випадають три газоконденсатних родовища, зосереджених у невеликій східній ділянці Донбаського головного сегменту (Красноріцький газоносний район) — Муратівське, Капітанівське та Лобачівське, рівноважні температури для яких перевищують  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  і становлять

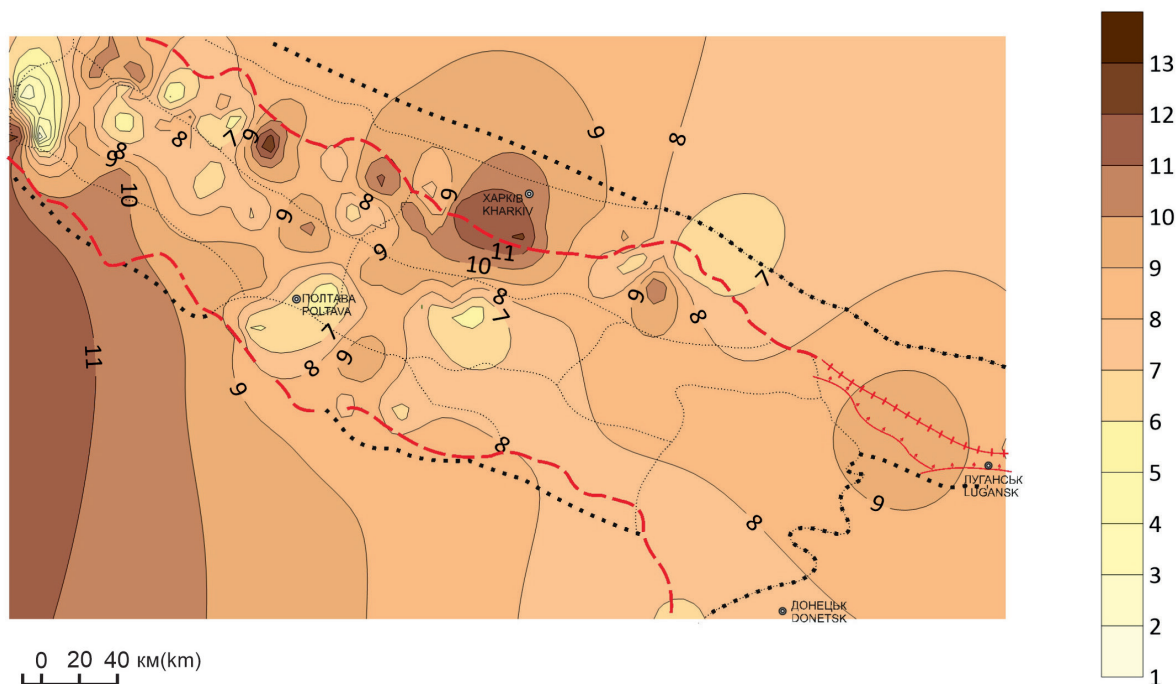
$530, 511$  і  $526 \text{ }^\circ\text{C}$  відповідно. Ще один локальний максимум рівноважних температур наявний поблизу східно-південного борту Ізюмського сегменту. Він складається з трьох родовищ — два газоконденсатних Степне та Розумівське та нафтогазоконденсатне Новогригорівське (Руденківсько-Пролетарський нафтогазоносний район), для яких розраховані рівноважні температури  $439, 497$  та  $485 \text{ }^\circ\text{C}$  відповідно.

Інша картина спостерігається при бортах рифту. Велика група родовищ на північному сході Донецького головного сегменту суттєво вирізняється від решти малими значеннями рівноважних температур. Ці поклади приурочені до трансрегіональних тектонічних швів Донецько-Брянськ і розташовані фактично на межі центрального рифту. Палеотемператури в цій ділянці більші за осьові і сягають  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$ . Водночас поклади за крайовим розломом характеризуються відчутно більшими рівноважними температурами, незважаючи на географічну близькість. Ми вважаємо це ознаками різних шляхів їхнього наповнення ВВ. Розрізи літосфери по профілях в цій ділянці ДДЗ (Старостенко и др., 2017) показують ймовірні флюїдопроводи для кожної з цих груп родовищ. Примітно, що поклади на межі крайового розлому в сусідньому Ізюмському сегменті також характеризуються високими значеннями рівноважних температур, причому як у зоні рифту, так і за його межами.

Слід розуміти, що розраховані нами абсолютні значення рівноважних глибин і температур не несуть повної інформації про умови катагенезу ОР регіону. Їх варто оцінювати як відносний показник, який вирізняє речовину сучасних родовищ за умовами їхнього катагенезу, насамперед прогрітості нафтоматеринських товщ під час формування основної маси ВВ. Чим вище значення рівноважної температури, тим активніше прогрівалася материнська ОР. На нашу думку, може існувати кореляція між розрахованою рівноважною температурою і показником термальної зрілості  $T_{\text{max}}$ , який оцінюється в піролітичному методі Rock-Eval (температура, при якій  $S_2$  досягає свого максимуму, залежить від природи та зрілості керогену).

Причиною отримання завищених значень рівноважної температури за термодинамічним розрахунком порівняно із класичними методами оцінки палеотемператур, є абстрактність моделі термодинамічної рівноваги. Якщо аналізувати склад твердої фази (керогену), який має залишитись у рівновазі з органічними та неорганічними





**Рис. 4.** Об'єм метану (л/кг), згенерованого керогеном II типу для родовищ вуглеводнів ДДЗ (номери родовищ та позначення див. на рис. 3)

**Fig. 4.** Volume of methane (l/kg) generated by type II kerogen for DDD hydrocarbon deposits (for map symbols see Fig. 3)

продуктами деструкції, то практично весь його склад являтиме собою ароматичні групи, що складатимуть поліциклічні ядра з мізерним вмістом водню. Тобто, в стані термодинамічної рівноваги відбувається цілковита дегідрогенізація початкової ОР. Проте на практиці повної дегідрогенізації керогену, розсіяного в продуктивних товщах нафтогазоносних регіонів, практично не спостерігається. Лише за певних умов утворюються максимально карбонізовані продукти на кшталт антрациту у вугільних покладах. Можна прийняти, що термодинамічне моделювання відтворює еволюцію ОР саме до стадії глибинних перетворень метабензу.

Крім значень рівноважних температур та глибин, нами отримана розрахункова кількість метану, яка може вироблятися з 1 кг керогену II типу при співвідношенні ізомерів бутану, що спостерігається в сучасних покладах і є показником, який вказує на температуру катагенезу початкової ОР. Приклад картосхеми розподілу метаногенераційної продуктивності керогену II типу для ДДЗ, побудованої для теплового потоку  $75 \text{ мВт/м}^2$ , наведена на рис. 4.

Середнє значення газогенераційного потенціалу керогену ДДЗ становить  $8,4 \text{ дм}^3$  метану з 1 кг ОР. Ця величина показує, наскільки кероген ще придатний до генерування легких фракцій ВВ.

Чим менше метану було згенеровано в процесі еволюції ОР, тим більше водню доступно для подальшого генерування. Вибір саме метану для оцінки генераційного потенціалу полягає у тому, що його утворення забирає найбільшу кількість водню на 1 моль речовини з початкового матеріалу.

#### ВИСНОВКИ

На підставі одержаних результатів можна стверджувати, що ОР центральної осьової частини ДДЗ ще не вичерпала свій газогенераційний потенціал. Лише локальні ділянки по обох бортах рифту вже виснажилися через високі палеотермічні градієнти, які суттєво вплинули на глибину деструкції керогену.

Методи розрахунку газогенераційного потенціалу керогену, що спираються на термодинамічне моделювання, надають реалістичну інформацію про умови катагенезу материнської речовини, яка корелюється із сучасними відомостями про розвиток нафтогазоносних провінцій.

Встановлено, що середня рівноважна температура формування систем «кероген/гази» для ДДЗ для теплового потоку  $75 \text{ мВт/м}^2$  становить  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  (глибина  $13,2 \text{ км}$ ), а для  $100 \text{ мВт/м}^2$  –  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $11,8 \text{ км}$ , відповідно.

## REFERENCES

- Ivanyuta M. M. (ed.), (1998). Atlas of oil and gas fields of Ukraine. In 6 vol. Lviv: Center of Europe, 2354 p. (In Ukrainian).
- Vakarchuk S. G., Zeykan O. Y., Dovzhok T. E. and others, 2013. Unconventional sources of hydrocarbons in Ukraine. Book V. Prospects for the development of shale gas and shale oil resources of the Eastern oil and gas region of Ukraine. Kyiv: VTS PRINT LLC, 240 p. (In Ukrainian).
- Ivanova A. V., 1992. Methods for processing vitrinite thermometry data for carrying out paleogeothermal and paleotectonic reconstructions. *Geological Journal (Ukraine)*. Vol. 6 (267), pp. 32–36. (In Russian).
- Ivanova A. V., 2012. Catalog of vitrinite reflection indicators of coal organic matter of Don-Dnieper and Preddobrudzhinsky troughs sedimentary strata with established paleogeothermal gradients and amplitudes of tectonic structures vertical displacements. Kyiv: Institute of Geological Sciences NAS of Ukraine, 100 p. (In Russian).
- Karpenko I., 2014. Lithological and geophysical properties of shale rocks with increased kerogen content. *Visnyk Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, vol. 1 (64), pp. 41–47. (In Russian).
- Lazaruk Ya. G., 2014. The role of geodynamics in the spatial distribution of traditional and non-traditional hydrocarbon deposits of the Dnieper-Donetsk basin. *Geodynamics*, vol. 2 (17). pp. 39–52. (In Ukrainian).
- Panchenko S. I., Golub P. S., Semenyuk V. G., Pogorelov V. L., 2015. Practical application of scientifically-methodological solutions (design, research) to determine of the prospects for search of shale gas and basin-centred gas within of Mehediv's'ko-Holotovshchyn's'ke and Svyrydiv's'ke fields. *Scientific proceedings of UkrSGRI*, vol. 2. pp. 100–108. (In Ukrainian).
- Solovov A. P., 1985. Geochemical methods of prospecting for mineral deposits. Moscow: Nedra, 294 p. (In Russian).
- Starostenko V., Pashkevich I., Makarenko I., Kupriienko P. Ya., Savchenko O. S., 2017. Lithosphere heterogeneity of the Dnieper-Donets basin and its geodynamical consequences. II part. Geodynamics interpretation. *Geodynamics*, No. 2 (23), pp. 83–103. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.23939/jgd2017.02.083>
- Tribus M., 1970. Thermostatics and thermodynamics. Moscow: Energy, 504 p. (In Russian).
- Khokha Yu., Lyubchak O., Yakovenko M., 2019. Thermodynamics of type II kerogen transformation. *Geology and geochemistry of combustible minerals*, vol. 3 (180), pp. 25–40. (In Ukrainian).
- Khokha Yu., Lyubchak O., Yakovenko M., 2018. Influence of temperature regime on gas-generating potential of humic acids of organic matter. *Geology and geochemistry of combustible minerals*, vol. 3–4 (176–177), pp. 49–63. (In Ukrainian).
- Khokha Yu.V., 2014. Thermodynamics of deep hydrocarbons in forecasting regional oil and gas potential. Kyiv: Naukova Dumka, 57 p. (In Ukrainian).
- Атлас родовищ нафти і газу України. В 6 т.: Іванюта М. М. (ред.). Львів: Центр Європи, 1998. 2354 с.
- Вакарчук С.Г., Зейкан О.Ю., Довжок Т.Є. та ін. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Кн. 5. Перспективи освоєння ресурсів сланцевого газу та сланцевої нафти Східного нафтогазоносного регіону України. Київ: ТОВ «ВТС ПРИНТ», 2013. 240 с.
- Іванова А.В. Методика обработки данных витринитовой термометрии для проведения палеогеотермических и палеотектонических реконструкций. *Геологічний журнал*. 1992. № 6. (267). С. 32–36.
- Іванова А.В. Каталог показателей отражения витринита угольной органики осадочной толщи Доно-Днепровского и Преддобруджинского прогибов с установленными палеогеотермическими градиентами и амплитудами вертикальных перемещений тектонических структур. Київ.: Ин-т геол. наук, 2012. 100 с.
- Карпенко И. Литолого-геофизические свойства сланцевых пород с повышенным содержанием керогена. *Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка. Геологія*. 2014. № 1 (64). С. 41–47.
- Лазарук Я.Г. Роль геодинаміки у просторовому розподілі традиційних та нетрадиційних покладів вуглеводневої сировини Дніпровсько-Донецької западини. *Геодинаміка*. 2014. № 2 (17). С. 39–52.
- Панченко С. І., Голуб П. С., Семенюк В. Г., Погорелов В. Л. Практичне використання науково-методичних розробок з визначення перспектив пошуку газу сланцевих товщ та газу центральнобасейнового типу в межах Мехедівсько-Голотівщинського та Свиридівського родовищ. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2015. № 2. С. 100–108.
- Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Москва: Недра, 1985. 294 с
- Старостенко В., Пашкевич И., Макаренко И., Куприенко П.Я., Савченко О.С. Неоднородность литосферы Днепровско-Донецкой впадины и ее геодинамические следствия. Ч. II. Геодинамическая интерпретация. *Геодинаміка*. 2017. № 2 (23). С. 83–103. DOI: <https://doi.org/10.23939/jgd2017.02.083>
- Трайбус М. Термостатика и термодинамика. Москва: Энергия, 1970. 504 с.
- Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. Термодинаміка трансформації керогену II типу. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 3 (180). С. 25–40.
- Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. Вплив температурного режиму на газогенераційний потенціал гумінових кислот органічної речовини. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2018. № 3–4 (176–177). С. 49–63.
- Хоха Ю.В. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності. Київ: Наукова думка, 2014. 57 с.

Behar F., Beaumont V., De B. Penteadó H. L., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology* 56 (2). pp. 111–134. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2001013>

Koukkari P., 2014. Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research. VTT Technical Research Centre of Finland, Finland, 118 p.

Peters K. E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin* 70 (3). Pp. 318–329.

Prinzhofer, A., Battani, A., 2003. Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 58 (2). Pp. 299–311. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2003018>.

Prinzhofer, A., Mello, M. R., Takaki, T., 2000. Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates. *AAPG Bulletin*, 84 (8). Pp. 1152–1172. DOI: <https://doi.org/10.1306/A9673C66-1738-11D7-8645000102C1865D>.

van Krevelen D. W., Chermin 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). Pp. 66–80. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(51\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(51)85002-4).

Behar F., Beaumont V., De B. Penteadó H. L. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology*. 2001. vol. 56 (2). P. 111–134. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2001013>

Koukkari P. Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research. VTT Technical Research Centre of Finland, Finland, 2014. 118 p.

Peters K. E. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin*. 1986. Vol. 70 (3). P. 318–329.

Prinzhofer, A., Battani, A. Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2003. Vol. 58 (2). P. 299–311. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2003018>.

Prinzhofer, A., Mello, M. R., Takaki, T. Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates. *AAPG Bulletin*. 2000. vol. 84 (8). Pp. 1152–1172. DOI: <https://doi.org/10.1306/A9673C66-1738-11D7-8645000102C1865D>.

van Krevelen D. W., Chermin H. A.G., Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions. *Chemical Engineering Science*. 1951. Vol. 1 (2). P. 66–80. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(51\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(51)85002-4).

Manuscript received September 30, 2020;  
revision accepted November 16, 2020

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

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ РЕЖИМОВ ЭВОЛЮЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ**

**Ю. В. Хоха, М. И. Павлюк, М. Б. Яковенко, А. В. Любчак**

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, 3-а, ул. Научная, г. Львов, 79060

Рассмотрена возможность определения режимов эволюции органического вещества по химическому составу газовой фазы современных месторождений. Проведена оценка объективности термодинамических методов при моделировании процессов деструкции и синтеза органических веществ. Показано, что аппарат равновесной термодинамики в сочетании с методом максимизации энтропии позволяет провести расчет состава системы «кероген/газы» в широком диапазоне температур и давлений. Алгоритм такого расчета опирается на формализм Джейнса, позволяющий получить непротиворечивые данные при неопределенном составе исходной системы. Оценено влияние геодинамических режимов формирования Днепровско-Донецкой впадины на основные факторы, влияющие на эволюцию органического вещества. Построены картосхемы равновесных температур и глубин формирования месторождений региона. Установлены закономерности распределения равновесных температур в пределах Днепровско-Донецкого рифта в зависимости от его строения. Выявлено, что залежи, расположенные в непосредственной близости к оси рифта, характеризуются равновесными температурами и глубинами, находящимися в узком диапазоне значений. Проведена оценка количества метана, образованного при деструкции керогена в процессе катагенетических преобразований. Обнаружено, что кероген центральной осевой части рифта еще не исчерпал свой газогенерационный потенциал; в тоже время отдельные участки по бортам существенно истощились в результате глубокой деструкции вещества керогена.

**Ключевые слова:** органическое вещество; кероген; эволюция; равновесная термодинамика; Днепровско-Донецкий рифт; геодинамический режим.