

УДК 551.24:552.58

МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ ДЕКАРБОКСИЛІЗАЦІЇ ВИКОПНОЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ (ВУГІЛЛЯ, СЛАНЦІ, ТОРФ)

Любчак О. В., Яковенко М.Б., Хоха Ю.В.

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
Львів, Україна, oleksandr.lyubchak@gmail.com; myroslavakoshil@ukr.net;
khoha_yury@ukr.net*

Подано стислий огляд моделі кінетики декарбоксилізації викопної органічної речовини в ході катагенезу. Обґрунтовано «ранній» вихід CO₂; розмежовано оборотну взаємодію з ароматичним ядром і необоротний розклад аліфатичних кислот. Параметри (ароматичність, Н-зв'язки, радикали) калібруються ІЧ-спектроскопією. Модель придатна для басейнового прогнозу газоутворення та оцінки CO₂/CH₄.

Ключові слова: катагенез; декарбоксилізація; кероген; CO₂; басейнове моделювання.

MODELING OF THE DYNAMICS OF FOSSIL ORGANIC MATTER (COAL, SHALE, PEAT) DECARBOXYLISATION

Lyubchak Oleksandr, Yakovenlo Myroslava, Khokha Yurii

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the
National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
oleksandr.lyubchak@gmail.com; myroslavakoshil@ukr.net;
khoha_yury@ukr.net*

A brief overview of the model of the kinetics of decarboxylation of fossil organic matter during catagenesis is given. The “early” release of CO₂ is justified; the reversible interaction with the aromatic nucleus and the irreversible decomposition of aliphatic acids are distinguished. The parameters (aromaticity, H-bonds, radicals) are calibrated by IR spectroscopy. The model is suitable for basin-wide gas production forecasting and CO₂/CH₄ estimation.

Keywords: catagenesis; decarboxylation; kerogen; CO₂; basin modeling.

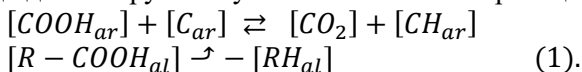
Декарбоксилізація функціональних груп органічної речовини є одним із ранніх і масових каналів утворення вуглекислого газу під час катагенезу. Саме CO₂ часто з'являється раніше за вуглеводні і супроводжує їхнє формування на всіх етапах термічної еволюції керогену [1, 3]. Кількість, темп та часовий профіль цього газу визначають геохімію порового флюїду, парціальні тиски, буферність середовища і, зрештою, умови генерації та збереження термогенних газів. Тому моделювання кінетики декарбоксилізації потрібне не лише для пояснення

лабораторних даних, а й для прив'язки геохімічних індикаторів до реальних термобаричних історій басейнів, що підвищує надійність прогнозу газоутворення. Дані з літературних джерел показують, що «ранній» CO_2 із керогену виникає вже за слабого теплового впливу і піддається кількісному опису в межах каліброваних кінетичних схем; це дозволяє переносити результати до моделей захоронення і прогріву порід та оцінювати внесок джерельних товщ у газонакопичення й еволюцію флюїдного тиску [1–3].

Гідропіроліз (лабораторне нагрівання органічної речовини у присутності води) демонструє, що CO_2 є домінантним летким продуктом при низькій і високій термічній зрілості, утворюючись як безпосередньо з керогену, так і при розкладі бітумів; отже, роль декарбоксилізації і споріднених реакцій не обмежується стадією діагенезу [2]. Це уточнює часові вікна генерації газів і вибір кінетичних параметрів у басейновому моделюванні [2, 3].

Системне моделювання декарбоксилізації дає прикладний ефект: допомагає відрізнити внесок органічної і неорганічної складових CO_2 , оцінити буферні реакції з мінералами, інтерпретувати індикатори зрілості та прогнозувати співвідношення CO_2/CH_4 у покладах і фоні [1]. Це особливо важливо для глибоких і «холодних» частин басейнів, де «ранній» CO_2 змінює хімію вод і впливає на траєкторії катагенезу [2].

У процесі фосилізації органічної речовини одним з газів, що виділяється є вуглекислий газ. Його джерело, в основному становить карбоксильна група органічної речовини. Необхідно розділяти декарбоксилізацію ароматичних і аліфатичних карбонових кислот. У першому випадку процес є зворотним, у другому ні, що демонструє наступна схема хімічних реакцій:



В подальшому, як і в схемі (1), квадратні дужки позначають кількість відповідної речовини. Схема (1) показує, що існує своєрідна хемосорбція (десорбція) вуглекислого газу на ароматичному вуглецю процес якої ускладнений постійним розкладом аліфатичних карбонових кислот. Таким чином, разом з впливом тиску та температури, на процес виділення вуглекислого

газу викопною органічною речовиною впливає коефіцієнт ароматичності вуглецю. Разом з цим динаміка декарбоксилізації контролюється вмістом водню, який з'єднаний з ароматичним кільцем та кількістю кислотних радикалів. Всі необхідні дані про будову твердої фази для проведення розрахунків можна отримати за допомогою інфрачервоної спектроскопії, а початкову кількість CO_2 – газовою хроматографією.

Використавши правила формальної кінетики на основі схеми (1) складаємо наступну систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{COOH}_{ar}]}{dt} &= -k_1[C_{ar}][\text{COOH}_{ar}] + k_2[\text{CO}_2][\text{CH}_{ar}] \\ \frac{d[R - \text{COOH}_{al}]}{dt} &= -k_3[R - \text{COOH}_{al}]\end{aligned}\quad (2),$$

де k_1 , k_2 (1/моль×с) константи швидкостей прямої та зворотної реакції декарбоксилізації ароматичних кислот, k_3 (1/с) константа швидкості реакції розкладу аліфатичних кислот. Перше рівняння системи (2) визначає зміну у часі кількості карбоксильних груп з'єднаних з ароматичним ядром, а друге – з аліфатичним радикалом. Розв'язок другого рівняння системи (2) має вигляд закону радіоактивного розкладу:

$$[\text{CO}_2]_{al} = [R - \text{COOH}_{al}](1 - e^{-k_3 t}) \quad (3).$$

Підставивши (3) у перше рівняння системи (2) отримуємо диференціальне рівняння для визначення зміни вмісту вуглекислого газу з часом. Цей розв'язок можливо отримати тільки наближеними методами. Незважаючи на це можна записати наступне рівняння:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{([\text{COOH}_{ar}]_0 - [\text{CO}_2]_{ar})([C_{ar}]_0 - [\text{CO}_2]_{ar})}{([\text{CO}_2]_0 + [\text{CO}_2]_{al} + [\text{CO}_2]_{ar})([\text{CH}_{ar}]_0 + [\text{CO}_2]_{ar})} \quad (4),$$

де K безрозмірна величина, яка є константою рівноваги першого процесу схеми (1). Залежність (4) це квадратне рівняння відносно кількості вуглекислого газу зі коефіцієнтами, які є функціями часу. Можливість сформулювати (4) ґрунтується на тому факті, що декарбоксилізація аліфатичних кислот в процесі занурення осадової товщі, йде набагато повільніше ніж встановлення рівноваги хемосорбції вуглекислого газу. Константа рівноваги K визначається із значення геостатичного тиску.

Розв'язок рівняння (4) зручно записати в наступному вигляді:

$$\frac{[CO_2] - [CO_2]_0}{[CO_2]_\infty - [CO_2]_0} = \eta = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5),$$

де нижній індекс 0 позначає початковий стан ($t=0$), індекс ∞ рівноважний стан ($t \rightarrow \infty$), характеристичний час $\tau=1/k_3$ (с). Безрозмірна величина η , приймає значення в інтервалі від 0 до 1, та має фізичний зміст повноти реакції декарбоксилізації, то вона показує на яку частину до моменту часу t пройшов процес.

Таким чином пропонується кінетична схема декарбоксилізації для викопної органічної речовини з розмежуванням двох трендів: для ароматичних карбонових кислот процес оборотний (хемосорбція/десорбція CO_2 на ароматичному вуглеці), для аліфатичних кислот – практично необоротний розклад.

Модель вводить рівноважну константу для «ароматичного» компоненти як функцію геостатичного тиску і температури та визначальну константу швидкості для «аліфатичної» компоненти, що задає характерний час системи. Ключові параметри: коефіцієнт ароматичності, вміст водню, пов'язаного з ароматичними ядрами, і кількість карбоксильних радикалів. Для параметризації рекомендовано ІЧ-спектроскопію (будова твердої фази) і газову хроматографію (початковий вміст CO_2).

Висновки.

1. Запропонована схема дає обґрунтовану і прикладну картину кінетики декарбоксилізації під час катагенезу. Вона пояснює «ранній» вихід CO_2 , тимчасову затримку на ароматичних структурах та подальше наближення до рівноваги за рахунок повільного розкладу аліфатичних кислот.

2. Модель придатна до практичного застосування: вхідні параметри визначаються рутинною ІЧ-спектроскопією та газовою спектроскопією; результати аналізів безпосередньо конвертуються у профілі парціального тиску і масообміну, необхідні для басейнового моделювання та оцінки газонасиченості.

3. Отримані висновки відповідають науковим повідомленням щодо домінування CO_2 серед летких продуктів на широкому діапазоні зрілості та існування «раннього» вікна нафтидогенезу.

4. Інтеграція схеми у басейнові моделі дозволить краще відокремити органічний і мінеральний внески CO_2 , оцінити вплив на еволюцію флюїдного тиску, уточнити часові інтервали

генезису термогенних газів і оптимізувати стратегії пошуку та випробувань газових об'єктів.

Перелік використаної літератури

1. Deniau I., Béhar F., Largeau C., De Cannière P., Beaucaire C., Pitsch H., Van Geet M.. Determination of kinetic parameters and simulation of early CO₂ production from the Boom Clay kerogen under low thermal stress. *Applied Geochemistry*. 2005. 20(11), pp. 2097–2107. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.07.006>
2. Li X., Horita J. Kinetic and equilibrium reactions on natural and laboratory generation of thermogenic gases from Type II marine shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2022. 330, pp. 293–309. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.07.020>
3. Lorant F., Largeau, C., Béhar F., De Cannière P. Improved kinetic modeling of the early generation of CO₂ from the Boom Clay kerogen: Implications for simulation of CO₂ production upon disposal of high-activity nuclear waste. *Organic Geochemistry*. 2008. 39(9), pp. 1294–1301. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.05.008>