

Дослідження та методи аналізу

УДК 550.84:552.58

DOI: 10.31471/1993-9973-2020-3(76)-33-45

МОДЕЛЮВАННЯ УМОВ ЕВОЛЮЦІЇ КЕРОГЕНУ МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМІКИ (НА ПРИКЛАДІ ПІВДЕННОГО НАФТОГАЗОНОСНОГО РЕГІОНУ)

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

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України; 79060, м. Львів, вул. Наукова, 3-а,
e-mail: k h o h a _ y u r y @ u k r . n e t

В публікації розглянуто способи оцінки глибини трансформації в процесі катагенетичних перетворень органічної речовини, розсіяної в осадових товщах. Показано ефективність досліджень керогену вуглепетрографічними методами та палинологічним аналізом, метою яких є встановлення палеотемператури, що реалізувалась в процесі еволюції. Оцінено переваги та недоліки встановлення генераційного потенціалу органічної речовини піролітичними методами, насамперед піролізом за Rock-Eval. В контексті методів непрямого дослідження еволюції органічної речовини подано короткі відомості про газову геохімію та перелічено основні показники, які використовуються при аналізі хімічного складу газів родовищ вуглеводнів. Показано, що засоби рівноважної термодинаміки можуть надавати відомості про умови та глибину трансформації органічних сполук в літосфері. Наведено загальні відомості про геологічну історію предмету досліджень - Південний нафтогазоносний регіон України та показано основні події, які вплинули на режими перетворень органічної речовини. Найважливішими з них були процеси зіткнення плит та спрединг, що їх супроводжував, які реалізувались при зближенні континенту Аравії з Євразією, що спричинило формування сітки розломів: субмеридіональних та субширотних. За хімічним складом родовищ регіону побудовано графіки в координатах C_2/C_3 до $C_2/i-C_4$ та $\ln(C_2/C_3)$ до $\ln(C_1/C_2)$, за якими встановлено тренди еволюції органічної речовини: розвиток у напрямку дозрівання та утворення з керогену без вторинної деструкції. Наведено інформацію про спосіб розрахунку складу системи кероген/газ за формалізмом формалізму Джейнса. За даними термодинамічного моделювання, поєднаним з хімічним складом родовищ, побудовано картосхеми рівноважних температур та глибин для декількох температурних потоків. Показано вплив геологічної будови окремих покладів на шлях еволюції його вмісту. Складена картосхема генераційної виснаженості керогену регіону. За результатами аналізу картосхем встановлено, що кероген Керченсько-Таманського міжпериклінального прогину максимально виснажився, натомість кероген південного борту Каркінітсько-Північно-Кримського прогину зберігає високий потенціал до утворення легких вуглеводнів.

Ключові слова: рівноважна термодинаміка, формалізм Джейнса, кероген, Азово-Чорноморський регіон, нафтогазоносність.

В публикации рассмотрены способы оценки глубины трансформации органического вещества, рассеянного в осадочных толщах, в процессе катагенетических превращений. Показана эффективность исследований керогена углепетрографическими методами и палинологическим анализом, целью которых является установление палеотемпературы, которая реализовалась в процессе эволюции вещества. Оценены преимущества и недостатки определения генерационного потенциала органического вещества пиролизическими методами, прежде всего пиролизом по Rock-Eval. В контексте методов косвенного исследования эволюции органического вещества представлены краткие сведения о газовой геохимии и перечислены основные пока-

затели, используемые при анализе химического состава газов месторождений углеводородов. Показано, что средства равновесной термодинамики могут предоставлять сведения об условиях и глубине трансформации органических соединений в литосфере. Подана информация про расчет состава системы кероген/газы по формализму Джейнса. Приведены общие сведения о геологической истории предмета исследований – Южного нефтегазоносного региона Украины – и показаны основные события, повлиявшие на режимы преобразования органического вещества. Важнейшими из них были процессы столкновения плит и спрединг, которые реализовывались при сближении континента Аравии с Евразией, что повлекло за собой формирование сетки разломов: субмеридиональных и субширотных. По химическому составу месторождений региона построены графики в координатах C_2/C_3 к $C_2/i-C_4$ и $\ln(C_2/C_3)$ к $\ln(C_1/C_2)$, по которым установлены тренды эволюции органического вещества: развитие в направлении созревания и образования изкерогена без вторичной деструкции. По данным термодинамического моделирования в комплексе с химическим составом месторождений построены картосхемы равновесных температур и глубин для нескольких температурных потоков. Показано влияние геологического строения отдельных залежей на путь эволюции его содержимого. Составлена картосхема генерационной истощенности керогена региона. По результатам анализа картосхем установлено, что кероген Керченско-Таманского межпериклиналичного прогиба максимально истощился, тогда как кероген южного борта Каркинитско-Северо-Крымского прогиба сохраняет высокий потенциал образования легких углеводородов.

Ключевые слова: равновесная термодинамика, формализм Джейнса, кероген, Азово-Черноморский регион, нефтегазоносность.

The article considers the methods for estimating the level of organic matter transformation, scattered in sedimentary strata, in the process of catagenetic transformations. The authors show the efficiency of kerogen property research by coal petrographic methods and palynological analysis, the purpose of which is to establish the paleotemperature that was actualized in the process of evolution. The advantages and disadvantages of establishing the organic matter generation potential by pyrolytic methods, primarily by pyrolysis by Rock-Eval, are evaluated. In the context of the organic matter evolution indirect study methods, brief information on gas geochemistry is given and the main indicators used in the analysis of the chemical composition of gases in hydrocarbon deposits are listed. It is shown that the equilibrium thermodynamics apparatus can provide information about the conditions and level of organic compounds transformation in the lithosphere. The general information on geological history of the Southern oil and gas region of Ukraine is given and the main events that influenced the modes of transformation of organic matter are shown. The most important of these were the plate collision processes and the accompanying spreading that took place during the approaching of the Arabian continent and Eurasia, which led to the formation of a faults network: submeridional and sublatitudinal. According to the chemical composition of the region's deposits, graphs within the coordinates C_2/C_3 to $C_2/i-C_4$ and $\ln(C_2/C_3)$ to $\ln(C_1/C_2)$ are plotted. According to the graphs, the authors establish the trends of organic matter evolution: development in the direction of maturation and kerogen formation without secondary oil destruction. Information on the method of calculating the kerogen/gas system composition according to the Jaynes formalism is given. According to thermodynamic simulation combined with the chemical composition of deposits, maps of equilibrium temperatures and depths for several temperature flows are constructed. The effect of the individual deposits geological structure on the evolution of its contents is shown. The map of generation depletion of the region kerogen is made. According to the results of the map analysis, it is found that the kerogen of the Kerch-Taman interpericline depression is maximally depleted, while the kerogen of the southern side of the Karkinitzky-North-Crimean depression retains the high potential for the formation of light hydrocarbons.

Key words: equilibrium thermodynamics, Jaynes formalism, kerogen, Azov-Black Sea region, oil and gas potential.

Вступ

Оцінка здатності органічної речовини (ОР), розсіяної в продуктивних осадових комплексах порід нафтогазоносних регіонів, до генерування вуглеводнів є важливим елементом системних робіт з пошуку нових родовищ енергетичної сировини та оцінки перспективності окремих районів загалом. Крім того, аналіз геохімічних особливостей складу газової та рідкої фракцій сучасних родовищ викопних вуглеводнів надає інформацію про еволюцію речовини, умови її утворення та зміни, що відбувались в часі, включно з міграцією – вертикальною, латеральною та змішаною. Повнота уявлень про

еволюцію ОР можлива лише із залученням відомостей про геодинамічні умови розвитку регіону, палеореконструкцію температурного та редокс-режиму тощо, що досягається використанням широкого комплексу методів сучасної геологічної науки, насамперед геофізичних та геохімічних. Введення додаткових елементів, які деталізують складну картину динамічних перетворень структурно-речовинних комплексів нафтогазоносних регіонів, покращує стан розуміння змін якісних та кількісних параметрів всієї системи в часі загалом. Позаяк кінцевою метою кожного моделювання є відтворення подій минулого на базі відомостей сього-

дення із проекцією на майбутнє, ми вважаємо, що використання та вдосконалення методів, суміжних з геологією наук, у тому числі й рівноважної термодинаміки, є важливим та актуальним завданням в контексті оцінювання перспектив нафтогазоносності тих чи інших ділянок земної кори.

Перевіреною методом оцінки глибини трансформації материнської ОР, що представлена переважно керогенами II, III та зрідка I типів, є дослідження ступеня їхньої катагенетичної зрілості вуглепетрографічними методами, у тому числі палінологічним аналізом [1, 2]. Сучасні засоби мікроскопії дозволяють вирізняти в осадових породах ОР та визначати його кількісні та якісні характеристики. Мікрокомпонентний склад ОР визначають в тонких шліфах у світлі, що проходить та відбивається, та в УФ-світлі, а ступінь катагенетичного перетворення встановлюють або за показником відбиття вітриніту, або за забарвленням мікрокомпонентів (мікрофітофосилій). Колір мікрофітофосилій закономірно змінюється від світло-жовтого через відтінки коричневого до чорного слідом за зростанням ступеня теплового впливу на породи, що вміщують досліджувану ОР [3]. Низка палінологічних методів дозволяє використовувати різноманітні мікрофітофосилії (спори, пилок, акритархи, водорості тощо) як індикатори катагенетичних перетворень ОР за шкалою, яка корелюється зі ступенем відбиття вітриніту – одним з найважливіших методів вуглепетрографії при встановленні глибини трансформації вихідного рослинного матеріалу.

Так, за допомогою палінологічного аналізу встановлено, що для ОР, яка перебуває в зоні «нафтового вікна» (ступінь перетворень в діапазоні початкового мезокатагенезу MK^1_1 - MK^2_1), колір мікрофітофосилій змінюється від темно-жовтого до темно-коричневого, причому показник відбиття вітриніту (R_o) знаходиться в межах 0,65–1,4 %. Це відповідає досить широкому діапазону палеотемператур – 65–170 °С. Очевидно, що для застосування цього методу необхідно вилучити зразки порід в кількості, достатній для виокремлення та концентрування ОР.

Інше завдання в контексті виявлення умов еволюції ОР – пряме встановлення генераційного потенціалу ОР, здійснюється різноманітними піролітичними методами, серед яких «класичні» визначення показника термічної стійкості, встановлення виходу летких речовин, елементного складу тощо, і найбільш поширений останніми десятиріччями піроліз за Rock-Eval [4, 5]. Його виконання включає нагрівання

зразку масою приблизно 100 мг в пристрої для піролізу, який підключено до детектора іонізації полум'я. Вимірюється декілька параметрів, таких як S_1 , S_2 , S_3 і T_{max} . Величина S_1 , показує кількість вуглеводнів, що виділились при нагріванні до 300 °С, тобто це вміст вуглеводнів, які вже були у зразку до дослідження. Величина S_2 показує кількість вуглеводнів, утворених при нагріванні від 300 до 550 °С з кроком 25 °С на хвилину – це генераційний потенціал керогену. Температура, при якій виділення вуглеводнів при S_2 вимірюванні досягає свого максимуму, називається T_{max} . Для остаточних висновків визначають також загальний вміст органічного вуглецю (ТОС). За встановленими при піролізі параметрами розраховують такі величини, як водневий (HI) та кисневий (OI) індекси, індекс продуктивності (PI) та кількість вуглецю, яка піддається піролізу (PC). Виконання піролітичних досліджень так само, як вуглепетрографічних та палінологічних, потребує наявності зразків порід, що вміщують ОР.

Низка робіт, які здійснювались за останні десятиріччя, переконливо доводять, що склад газів у сучасних покладах містить інформацію про еволюцію ОР – від утворення через низку трансформацій до деструкції. На основі цих робіт утворилась нова галузь – газова геохімія. Інтерпретація хімічного складу родовищ вуглеводнів, особливо низькомолекулярних складових, стає все більш досконалим інструментом для розуміння геологічної історії нафтогазоносних регіонів. Складну історію перетворень вуглеводнів непросто уявити за допомогою лише декількох показників, які десятиліттями використовувались в газовій геохімії – вологість (сухість) газу та ізотопний склад вуглецю метану. Станом на сьогодні виокремлено більше десятка показників, які сумарно дають широкий спектр даних про еволюцію ОР, зокрема це співвідношення C_2/C_1 , C_2/C_3 , $i-C_4/n-C_4$, крім того оцінюється вміст окремих ізотопів – $\delta^{13}C_1$, $\delta^{13}C_2$, $\delta^{13}C_3$, $\delta^{13}i-C_4$, $\delta^{13}n-C_4$, $\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_3$, $\delta^{13}n-C_4-\delta^{13}i-C_4$, та $\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_1$; три з них пов'язані з ефективністю накопичення (три останні різниці коефіцієнтів ізотопних співвідношень), а три – з відстанню, що подолана при міграції (всі параметри включають метан) [6].

Простота одержання матеріалу для досліджень разом із нескладною технікою його виконання є позитивною стороною газової геохімії. Суміш газоподібних органічних і неорганічних сполук містить невелику кількість компонентів, яка легко розділяється газовою хроматографією на двох і більше колонках. Високі концентрації складників не вимагають особли-

во точних детекторів для їхнього кількісного визначення. Як зазначено вище, сучасні геохімічні інструменти включають дослідження ізотопного складу вуглеводневих газів [7], проте з огляду на складність таких досліджень і відсутність достатньої кількості фактичного матеріалу, в своїх розрахунках ми обмежились лише хімічним складом газів родовищ Південного нафтогазоносного регіону України (ПНГР) за даними [8].

Ще одна перевага методів, заснованих на інтерпретації складу газів сучасних родовищ – можливість використання методів термодинаміки для встановлення закономірностей еволюції складних систем, які складаються з органічних та неорганічних компонентів. Як зазначалось вище, піролітичні методи займають чільне положення серед технік дослідження ОР. Проте, очевидним є той факт, що безпосередня екстраполяція результатів піролітичних дослідів на шлях еволюції ОР неможлива, з огляду на значні відмінності в умовах, особливо щодо температури та тривалості. Виведення кількісних закономірностей з піролітичних дослідів здається сумнівним, однак, вони можуть демонструвати загальні тенденції у змінах геохімічних показників природного газу відповідно до зміни геологічної ситуації.

З іншого боку, якщо прийняти за основу перебування геохімічної системи в стані термодинамічної рівноваги, то для розрахунку її складу можна застосувати перевірені методики рівноважної термодинаміки [9]. Ми вважаємо, що природний газ у покладі є достатньо ізольованим від зовнішнього впливу, перебуває у пастиці тривалий час і на нього впливають лише термодинамічні умови (температура та тиск) та склад матеріалу керогену. В такий спосіб використання методів рівноважної термодинаміки може показати якісний характер змін, що відбуваються з газами в контакт з ОР порід.

Наші попередні роботи [10, 11] засвідчили, що термодинамічне моделювання складу системи кероген/газова фаза надає відомості щодо глибини перетворення керогену, умови, в яких відбувались його катагенетичні перетворення тощо.

Мета дослідження: засобами рівноважної термодинаміки та газової геохімії встановити режими еволюції та оцінити потенційну продуктивність керогену ПНГР.

Предмет дослідження

Предметом дослідження є поклади вкопних вуглеводнів ПНГР, їхній хімічний склад та

умови формування. Історія еволюції ОР літосфери нерозривно пов'язана із енергетичними та матеріальними потоками, їхнім просторовим та часовим розподілом. Геодинаміка регіону протягом мільйонів років його формування регулювала ці потоки та перенаправляла їх.

Південний нафтогазоносний регіон України складається з материкової та акваторіальної частин – Кримського півострову та шельфів Чорного і Азовського морів. Їхнє формування відбувалось протягом альпійського циклу тектоногенезу в субдукційному геодинамічному режимі та режимі задугового спредінгу [12]. Внаслідок взаємодії країв плити в процесі занурення, в регіоні спостерігався активний вулканізм, що, очевидно, впливало на палеотемпературний режим. В свою чергу, магматичний матеріал, що піднімався в області рифтів у процесі спредінгу, здійснював тотальне прогрівання всього масиву осадових порід в області свого впливу. Ще одним важливим параметром, який впливає на рівноважні концентрації суміші ОР/гази, є тиск. Слід припустити наявність локальних ділянок аномально високих тисків, пов'язаних з поверхнями зіткнення Аравійського та Євразійського континентів.

Періоди активізації тектоногенезу спостерігались в тріасі-ранній юрі, крейді та олігоцені-пліоцені. У тріас-юрський період розглянута територія Євразійської активної континентальної окраїни західнотихоокеанського типу. Сучасні моря регіону є реліктами океану Тетіс, які почали розширюватись у період пізньої крейди і досягли максимальних розмірів в еоцені.

Процеси зіткнення плит та спредінг, що їх супроводжував, прискорився у міру зближення континенту Аравії з Євразією. На північному Аравійському виступі, що просунувся до Євразійської окраїни Тетісу, виокремлюються два блоки, на торцях яких безпосередньо відбувалось зіткнення та нагромадження континентальних мас. В такий спосіб були утворені складчасті пасма Таврид. Плітотектонічні процеси супроводжувались формуванням гірської споруди Криму.

Серед тектонічних структур ПНГР важливе місце посідають розломи, які утворюють сітки – субмеридіональну та субширотну. Субмеридіональні розломи – це давні дорифейські диз'юнктивні дислокації, які спрямовані майже перпендикулярно до загального простягання альпійської складчастості. Найбільш помітними з них є Одеський, Білозерський та Фрунзенсько-Арцизький. Субширотні розломи є молодими диз'юнктивними порушеннями, які розділяють в Південному регіоні блоки кори із різ-

Таблиця 1 – Хімічний склад родовищ ПНГР, використаний у термодинамічному моделюванні

Родовище	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	H ₂ S	CO ₂	N ₂	He
Східно-Саратське(н)	74,33	11,06	5,29	1,750	0,877	0,48	0,53	–	0,20	2,73	–
Жовтоярське(н)	84,98	4,69	1,34	0,42	0,23	0,16	0,13	–	0,56	7,37	–
Штормове (гк)	85,70	6,49	2,90	0,77	0,65	0,31	0,39	–	0,31	2,20	–
Західно-Октябрське(гк)	80,00	10,40	3,40	1,70	0,89	0,68	–	–	0,33	2,30	0,008
Кіровське (г)	81,80	10,60	3,80	0,80	1,00	0,10	0,30	–	0,20	1,40	–
Глібівське(гк)	87,60	5,80	2,30	0,60	0,60	0,50	–	–	0,80	1,30	–
Семенівське(н)	83,37	7,30	0,41	0,14	0,30	0,50	0,30	–	7,07	1,80	–
Куйбишевське (г)	95,35	2,30	0,70	0,18	0,18	0,075	–	–	0,80	0,30	0,200
Олексіївське(г)	92,76	5,33	0,97	0,04	0,06	–	–	–	2,30	0,55	–

ним режимом тектонічних рухів, що зумовило їхню різну геологічну історію. Вони є шовними структурами, які позначають границі великих тектонічних елементів регіону, в яких локалізовані і родовища вуглеводнів. В контексті нафтогазосності варто розглядати лише три таких тектонічних елементи: Східноєвропейську платформу, Скіфську плиту та Чорноморську глибоководну западину. Четверта складова – складчаста споруда Гірського Криму не містить родовищ нафти і газу [12, 13].

Зазначені зони розуцільнення тісно пов'язані з просторовим розміщенням покладів вуглеводнів та впливали на процеси їхньої міграції та акумуляції як флюїдопроводи різного рангу та напрямків руху речовини. Таким чином, можна стверджувати, що зони нафтонагромадження в межах ПНГР контролюються переважно регіональною розломною тектонікою. Просторово в межах Азово-Чорноморського регіону поклади нафти, газу та газоконденсату приурочені до двох великих тектонічних одиниць лінійного простягання – Індоло-Кубанського та Каркінітсько-Північнокримського прогинів. Різні за величиною геодинамічні напруження компресії пояснюють відмінність між регіональними нафтогазовими структурами цих одиниць, внаслідок яких виникло три зони накопичення нафти і газу – акваторіальна частина, де відбувалось газонагромадження, Індоло-Кубанський прогин, що характеризується нафтогазонагромадженням та суходіл, для якого характерним є газонафтонагромадження.

Методика

Основою для розрахунку складу системи кероген/газ включно із кількістю метану, який

міг бути згенерованим ОР, є відомості про родовища вуглеводнів ПНГР, зібрані в шостому томі атласу родовищ нафти і газу України [8]. Нами відібрано відомості (табл. 1) про хімічний склад газів газоконденсатних та газових родовищ, та вільні і розчинені гази нафтових родовищ регіону. Основним критерієм відбору була наявність даних про вміст метану та кожного з ізомерів бутану.

В першій колонці після назви родовища індексом «г» позначені газові, «н» – нафтові та «гк» – газоконденсатні. Щоб розрахунки були збіжними, об'ємні частки приводились до 100%.

Дані з таблиці 1 були використані для побудови декількох графіків, які надають інформацію про тренди еволюції родовищ регіону. Оцінку напрямку перетворень газу, що відбулись після акумуляції в покладі, ми здійснили за допомогою графіку, де на осі ординат відкладено відношення етану до пропану (C₂/C₃), абсцисі – етану до ізобутану (C₂/i-C₄) [6], як показано для родовищ ПНГР на рис. 1.

Цей спосіб аналізу нечасто використовується в оцінці еволюції ОР, втім він дає змогу оцінити один з двох основних трендів, за яким може відбуватись перетворення системи газ/кероген – це дозрівання (на рис. 1. позначено як «Зрілість») або біодеградація (Prinzhofer, 2000). Експерименти з штучного катагенезу (піролізу за помірних температур без доступу кисню) засвідчили, що кількість ізобутану i-C₄ зростає швидше, ніж пропану за ідентичних умов. Натомість, під час біодеградації пропан швидше розкладається до легших сполук (порівняно із ізобутаном). З рис. 1. випливає, що родовища ПНГР розвивались у напрямку дозрівання, і ОР Олексіївського газового родовища

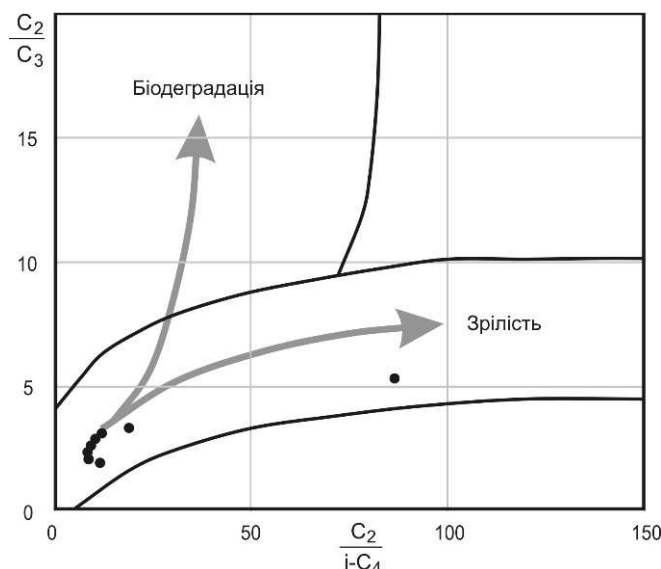


Рисунок 1 – Тренди перетворень системи кероген/газ для родовищ ПНГР

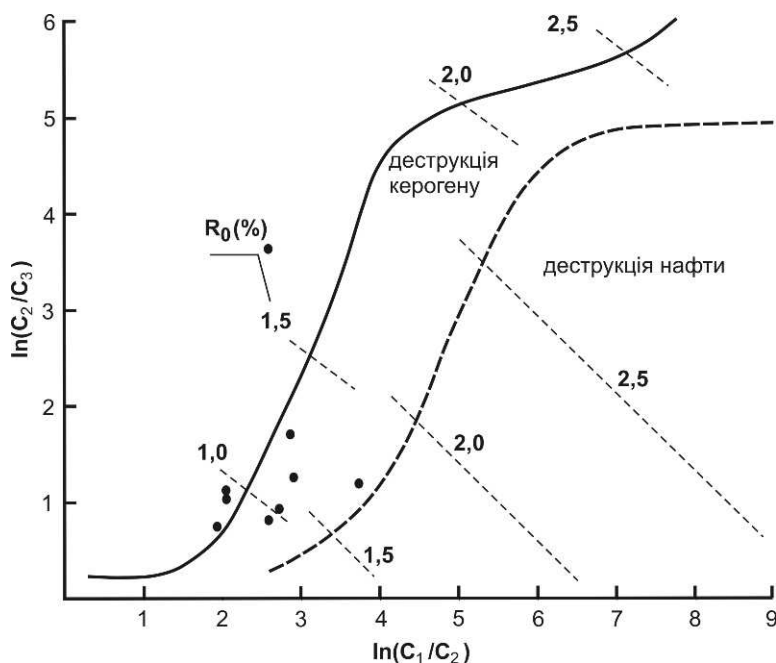


Рисунок 2 – Діаграма шляхів утворення газів родовищ ПНГР за співвідношенням метану, етану та пропану в їхньому хімічному складі

можна вважати максимально зрілою серед усіх ($C_2/i-C_4 = 88,8$).

З метою оцінки ймовірності утворення газів родовищ ПНГР внаслідок вторинної деструкції, нами побудовано графік залежності двох геохімічних показників – відношення метану до етану (C_1/C_2) та етану до пропану (C_2/C_3) в логарифмічній формі [14], як показано на рис. 2.

Побудова рис. 2. спиралась на дослідження (Li, 2017), який провів аналіз масиву даних про співвідношення перших трьох найлегших алканів, що не мають ізомерів (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) в газах різного генезису – первинних, що утворились при деструкції керогену та вторинних, де

початковим матеріалом була нафта. Особливості пропорційного вмісту метану, етану та пропану пояснюються відмінністю в хімічній будові нафти та керогену, отже і енергією активації, необхідною для їхнього крекінгу або деградації. За діаграмою на рис. 2. можливо відокремити гази, утворені безпосередньо при деструкції керогену, та згенеровані через утворення первинної нафти.

З рис. 2 випливає, що всі розглянуті родовища ПНГР належать до групи сформованих внаслідок первинної деструкції керогену. Це дозволяє припустити наявність потужного теп-

лового потоку, який сприяв реалізації такого шляху перетворень первинного матеріалу.

Розрахунок складу системи керован/гази спирався на аналітичний апарат рівноважної термодинаміки у поєднанні із формалізмом Джейнса. В геологічній літературі будову природних полімерів традиційно описують модельними структурами, які будують на базі накопиченої інформації про елементний склад, довжину ланцюгів та відомостей про функціональні групи, одержані переважно спектральними фізико-хімічними методами [1, 15]. Ми пропонуємо інший шлях – уявляти природні полімери як набір адитивних складових, кожна з яких робить свій внесок у термодинамічні потенціали. Серед адитивно-групових методів, що застосовуються для визначення термодинамічних функцій, нами обрано метод ван Кревелена [16], що широко застосовується в геохімії.

Вихідні дані для розрахунку не містять достатньої кількості інформації для визначення ймовірностей, під якими ми маємо на увазі мольні частки компонентів газу та адитивні складові ОР. Для вирішення подібного завдання слід звернутись до математичного апарату, який дозволяє розрахувати найбільш несуперечливий розподіл ймовірностей. В 1957 році Е. Т. Джейнс дійшов висновку, що методи статистичної механіки, які лежать в основі термодинаміки, є окремим випадком загальної методики попередження помилок. В обчисленнях за методом Джейнса, так само, як в загальній методиці попередження помилок, ми намагаємось визначити функцію ймовірності на основі заданих середніх значень.

Метод формалізму Джейнса в термодинаміці був формалізований М. Трайбусом [17]. Завдання пошуку найменш суперечливого розподілу ймовірностей p_i зводиться до максимізації невідомої функції S , яка задовольняє рівнянням зв'язку (1) та (2):

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

для поставленого завдання умова (1) зводиться до суми мольних часток:

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

де індекс *add* відповідає 44-м адитивним складовим, з яких складається природній полімер за (van Krevelen and Chermine, 1951), *m* – кількість газів у системі, а сукупність адитивних складових та газів назвемо «компоненти»;

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

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

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

де N_r^{el} – кількість елементу *r* в 1 молі компонентів, з яких складена система. Цільова функція S задається рівнянням:

$$S = -K \sum_i p_i \cdot \ln(p_i), \quad (3)$$

де K – постійна; для обраної системи цільова функція:

$$S = -R \left[\sum_{i=1}^{44} n_i^{add} \cdot \ln(n_i^{add}) + \sum_{i=1}^m n_i^{gas} \cdot \ln(n_i^{gas}) \right]. \quad (4)$$

Прирівнювання до нуля варіації функції (4) є залежність для визначення мольної частки компоненту системи (як адитивної складової, так і газу), вираженої через потенціал Планка:

$$n_i = e^{-\left(\lambda_0 + \lambda_C \cdot N_i^C + \lambda_H \cdot N_i^H + \lambda_O \cdot N_i^O + \lambda_N \cdot N_i^N + \lambda_S \cdot N_i^S\right)}, \quad (5)$$

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

де $N^C, N^H \dots$ – кількість елементу в компоненті. Для елементів λ – невизначений множник Лагранжа, фізичний зміст якого є безрозмірний потенціал Планка, μ – потенціал Гіббса (Дж/моль) компонента; а λ_0 – нульовий множник Лагранжа:

$$\lambda_0 = \ln \left(\sum_{i=1}^{44+m} \lambda_C N_i^C + \lambda_H N_i^H + \lambda_O N_i^O + \lambda_N N_i^N + \lambda_S N_i^S + \Delta G_i / RT \right). \quad (6)$$

Застосування цього методу на практиці потребує інформації про хімічний потенціал компонентів системи. Щоб визначити цей потенціал, достатньо володіти інформацією про енергію Гіббса утворення кожної зі сполук, що складають систему. Цей потенціал при стандартному тиску може бути розрахований квантово-хімічними методами. Якщо тиск відмінний від стандартного, необхідно використати рівняння стану, яке врахує його консолідуючий вплив на сили міжмолекулярної взаємодії.

Для кожного з газоподібних компонентів системи обрано надійне рівняння стану, рекомендоване NIST. Якщо межі застосування рівняння стану менші, ніж тиск або температура розрахунку, то нами оцінювалась можливість екстраполяції рівняння стану.

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

$$\Delta G_f^P(T) = \Delta G_f^0(T) + \left[\left(G_T^P - G_T^0 \right)_{com} - \sum \left(G_T^P - G_T^0 \right)_{el} \right], \quad (7)$$

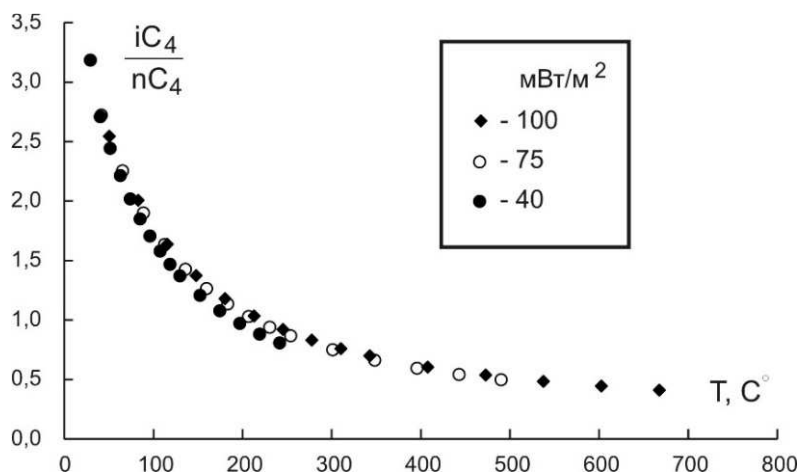


Рисунок 3 – Залежність відношення і-С₄/п-С₄ від рівноважної температури

у якому значення енергій Гіббса G_T^P та G_T° визначали за рівнянням стану із використанням бібліотеки CoolProp [18], а енергію Гіббса утворення індивідуальної речовини при стандартному тиску P і температурі T , позначену як $\Delta G_f^\circ(T)$, обирали з результатів квантово-механічних розрахунків, детально описаних у роботі [19]. Розрахунок $\Delta G_f^\circ(T)$ проводився після встановлення значень ентальпії $\Delta H_f^\circ(T)$ та ентропії $\Delta S_f^\circ(T)$.

Результати

Для визначення умов еволюції ОР ПНГР нами за формулами (1-7) проведено розрахунок складу системи кероген II типу/гази (склад газів див. табл. 1) в межах глибин 1-20 км та 3-х теплових потоків: 40, 75 та 100 мВт/м². Результати, одержані при термодинамічному моделюванні, задовільно збігаються із дослідями з піролізу керогену.

За результатами термодинамічного моделювання встановлено, що коефіцієнт і-С₄/п-С₄ демонструє монотонну залежність від рівноважної температури, як показано на рис. 3.

Різниця між значенням коефіцієнта і-С₄/п-С₄ для різних теплових потоків значуща лише в діапазоні від 90 до 300 °C; в ділянках малих та високих температур відмінності нівелюються. Графічним або інтерполяційним методами за даними, наведеними на рис. 3, можна встановити рівноважну температуру утворення системи газ/кероген, де складники перебувають у контакті, для різних теплових потоків.

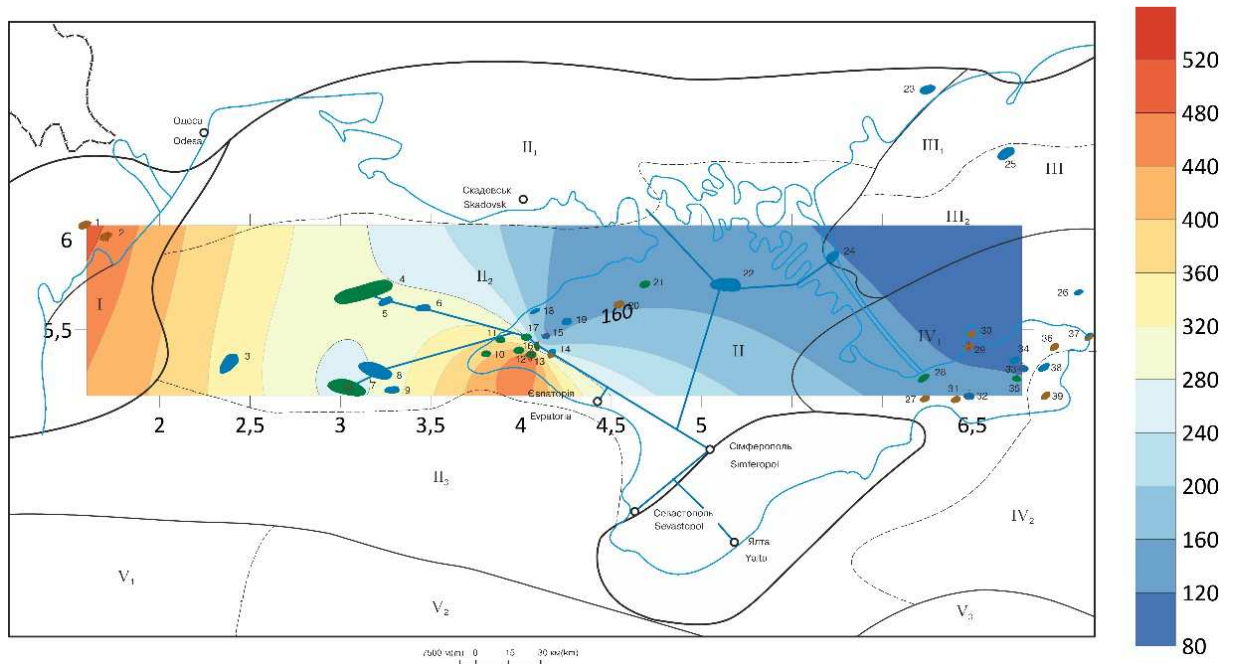
При візуалізації використані дані з табл. 1. Для кожного з теплових потоків побудована картосхема рівноважних температур утворення системи заданого складу. Наприклад, для потоку в 75 мВт/м².

Розподіл рівноважних температур для інших теплових потоків подібний за тенденціями (рис. 4). Звертає увагу відмінність у значеннях рівноважних температур для родовищ Кілійсько-Зміїного та Каламітського підняття, що характеризуються високими температурами катагенезу, у порівнянні із родовищами Керченсько-Таманського міжпериклінального прогину.

Цікавою є відмінність між трьома родовищами, розташованими в межах Каламітського підняття: газоконденсатними Західно-Октябрським і Глібівським та газовим Кіровським. Так, для теплового потоку в 75 мВт/м² рівноважна температура утворення Кіровського та Глібовського родовищ становить 150 та 204 °C, тоді як Західно-Октябрське, яке географічно знаходиться близько до них, показує 492 °C. Всі три родовища приурочені до південного борту Каркінітсько-Північно-Кримського прогину.

Причиною цієї відмінності ми вважаємо різницю у джерелах наповнення родовищ ОР та, відповідно, умовах за яких відбувалась деструкція первинної речовини. Якщо аналізувати їхню геологічну будову, до перші два, антиклінального типу, знаходяться в палеогенових горизонтах на глибинах 900-1100 м та пов'язані із органо-детритовими вапняками палеоцену. Натомість Західно-Октябрське родовище цілком відмінне від них – поклад виявлений у породах верхньої крейди (альбійський ярус) на глибині 3000-3300 м. Він, на відміну від Кіровського та Глібовського, порушений скидами субширотного простягання, які, вочевидь, могли слугувати флюїдопроводами, якими крила покладу наповнювались ОР.

Ця різниця в будові та наявність ймовірного розуцілення підтверджується результатами термодинамічного моделювання і зумовлює



Номера та назви родовища, включених у розрахунок:
 1 – Східно-Саратське, 2 – Жовтоярське, 7 – Штормове, 13 – Західно-Октябрське, 15 – Кіровське,
 16 – Глібівське, 29 – Семенівське, 32 – Куйбишевське, 33 – Олексіївське [8]

Рисунок 4 – Розподіл рівноважних температур утворення газів вуглеводневих родовищ ПНГР для теплового потоку 75 мВт/м²

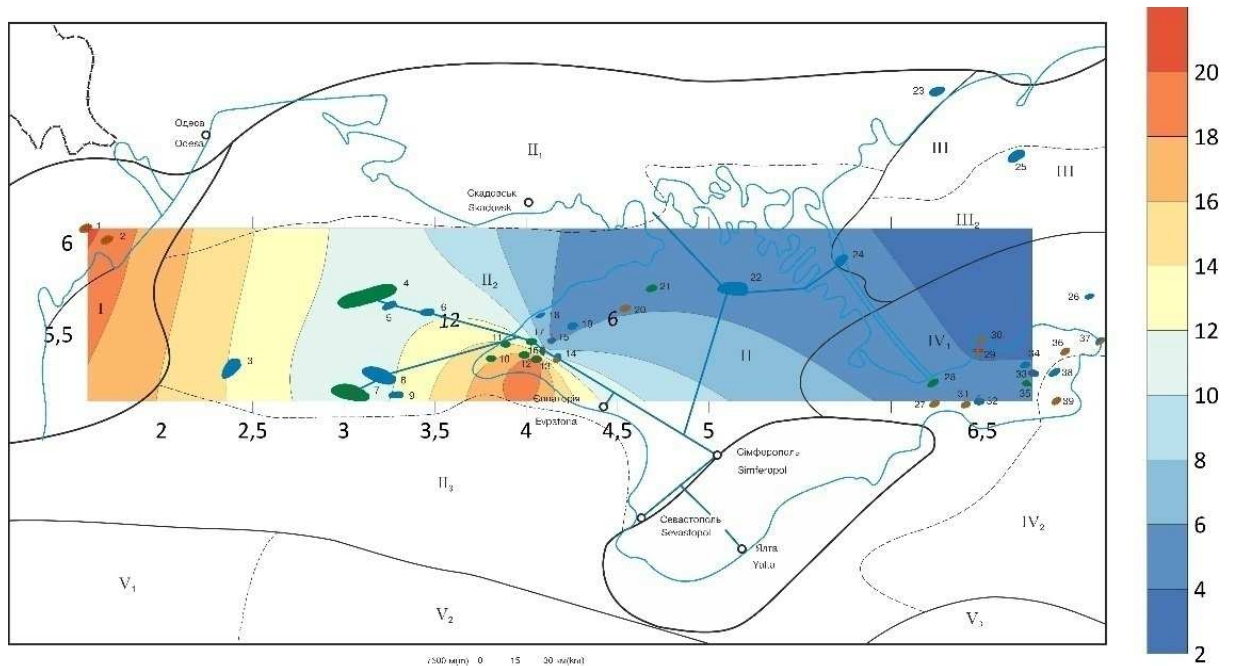


Рисунок 5 – Розподіл рівноважних глибин утворення газів вуглеводневих родовищ ПНГР для теплового потоку 75 мВт/м². (Номери та назви родовища див. рис. 4)

високу рівноважну температуру формування ОР Західно-Октябрського родовища. Ці дані можна порівняти з нашими попередніми роботами, де термодинамічне моделювання методом констант незалежних хімічних реакцій показало відмінність між речовиною багатоплас-

тових покладів, що надходила з глибинних джерел, та з осадових продуктивних шарів [20]. Залежно від геологічної будови, рівноважні глибини утворення окремих пластів Архангельського та Голіцинського родовищ коливались від 30-33 до 120 км.

Родовища Керченсько-Таманського міжпериклінального прогину належать до Індоло-Кубанської нафтогазоносною області. Всі три розглянутих поклади – Семенівське, Куйбишевське та Олексіївське характеризуються малими відмінностями в рівноважних температурах, які для теплового потоку в 75 мВт/м^2 знаходяться в межах від 106 до 142 °С. Продуктивні пласти знаходяться в породах неогену, палеогену та крейди на різних горизонтах від 200 до 3600 м і характеризуються наявністю чисельних порушень, що дозволяє припустити єдине джерело наповнення покладів ОР, що й зумовило рівномірний розподіл розрахованих характеристик.

Два родовища в межах Кілійсько-Зміїного підняття належать до Передобрудзької нафтогазоносною області – Східно-Саратське та Жвотоярське. Обидва характеризуються практично однаковою будовою, знаходяться в породних комплексах девону на значних глибинах, що й зумовило близькі значення рівноважних температур, глибин та продуктивності керогену за термодинамічним розрахунком.

Позаяк температура для кожного теплового потоку пов'язана із глибиною, нами побудовані карти рівноважних глибин утворення родовищ ПНГР за даними термодинамічного моделювання:

Розраховані нами абсолютні значення рівноважних глибин і температур не несуть повної кількісної інформації про умови катагенезу ОР регіону. Їх слід приймати як відносний показник, який вказує на особливості еволюції речовини сучасних родовищ, насамперед усереднених температур катагенезу. Чим вище значення рівноважної температури, тим активніше прогрівалася породи, насичені ОР, під час формування речовини родовищ.

Причиною отримання занадто високих значень для глибин і рівноважної температури термодинамічними методами (порівняно із палинологічними чи вуглепетрографічними) є особливості обраної моделі, насамперед вимоги до досягнення термодинамічної рівноваги. За результатами розрахунку адитивних складових ОР встановлено, що в стані термодинамічної рівноваги відбувається цілковита дегідрогенізація твердої фази. На практиці повної дегідрогенізації керогену практично не спостерігається. Лише за певних умов утворюються речовини, схожі за елементним складом на антрацит. Можна прийняти, що термодинамічне моделювання відтворює еволюцію ОР саме до стадії глибинних перетворень метакатагенезу.

Крім значень рівноважних температур та глибин, нами розраховано об'єм метану, що продукується з 1 кг керогену II типу при співвідношенні ізомерів бутану, яке спостерігається в сучасних покладах і є відбитком, який вказує на температуру катагенезу початкової ОР. Обчислення проведено за формулою:

$$V(CH_4) = V_m \left(Ae^{\frac{1}{2B}} + C \right) \frac{n_{CH_4}}{\sum n_i};$$

де $V(CH_4)$ – об'єм метану в дм^3 ,

V_m – молярний об'єм ідеального газу ($22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$),

A і C – безрозмірні коефіцієнти, які дорівнюють 0,1594 та 0,0494 відповідно,

B – безрозмірне відношення об'ємних часток ізобутану до н-бутану,

n_{CH_4} – об'ємна частка метану в газі;

$\sum n_i$ – сума мольних часток всіх компонентів газової суміші, для яких проводилось вимірювання. Вищенаведена формула дає надійні результати лише в діапазоні відношення ізомерів бутану B від 0,3 до 3,5.

Приклад картосхеми розподілу метаногенеративної продуктивності керогену II типу для ПНГР наведено на рис. 6.

З рис. 6 випливає, що ОР регіону загалом характеризується невисокими значеннями згенерованого метану. Це означає, що кероген ПНГР, за винятком крайніх східних ділянок Керченсько-Таманського міжпериклінального прогину, ще зберігає достатній потенціал для наповнення екранованих резервуарів вуглеводневим матеріалом.

Висновки

1. Методи рівноважної термодинаміки у поєднанні з формалізмом Джейнса можна застосувати для розрахунку еволюції складної системи органічних та неорганічних речовин в геодинамічних умовах літосфери.

2. Рівноважні температури утворення газів Південного нафтогазоносного регіону України, розраховані методами рівноважної термодинаміки, несуть в собі інформацію про первинні умови катагенезу керогену та корелюються з геологічною будовою окремих родовищ.

3. Методи рівноважної термодинаміки дають змогу за хімічним складом газів сучасних родовищ викопних вуглеводнів розрахувати кількість метану, який генерується ОР, що дозволяє встановити газогенераційний потенціал окремих ділянок нафтогазових регіонів.

4. Для Південного нафтогазоносного регіону виявлено, що кероген Керченсько-Таман--

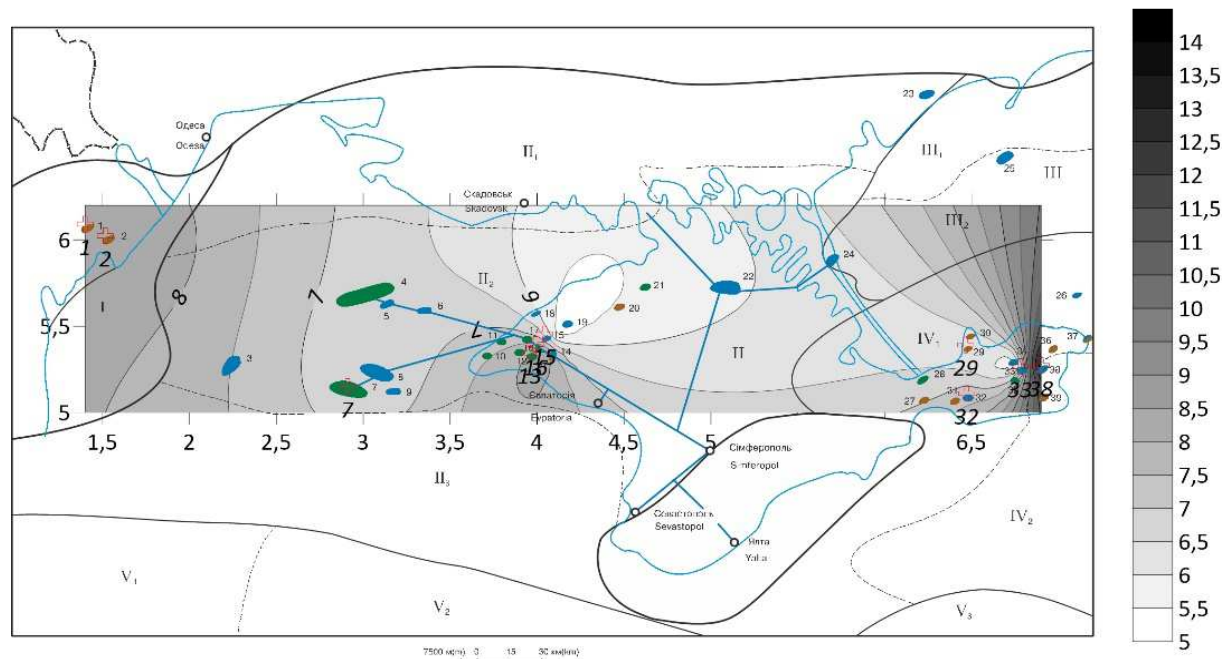


Рисунок 6 – Об'єм метану $V(CH_4)$, згенерованого ОР ПНГР (номери та назви родовища див. рис. 4)

ського міжпериклінального прогину максимально виснажився, і його газогенераційні можливості, з огляду на втрату водню, є мінімальними, натомість кероген південного борту Каркінітсько-Північно-Кримського прогину зберігає високий потенціал до утворення легких вуглеводнів.

Література

1. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
2. Иванова А.В. Методика обработки данных витринитовой термометрии для проведения палеогеотермических и палеотектонических реконструкций. *Геологический журнал*. 1992. № 6. С. 32–36.
3. Іваніна А. Катагенетичні зміни нерозчинної дисперсної органіки як критерій нафтогазоносності девонських і кам'яновугільних відкладів Волино-Поділля. *Вісник Львівського університету. Серія геологічна*. 2016. № 30. С. 16–30.
4. Behar F., Beaumont V., De B. Penteado H.L. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology*. 2001. Vol. 56. No 2. P. 111-134.
5. Peters K.E. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin*. 1986. Vol. 70. No 3. P. 318-329.
6. 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. No 8. P. 1152–1172.
7. Prinzhofer A., Battani A. Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2003. Vol. 58. No 2. P. 299-311.
8. Атлас родовищ нафти і газу України. В 6 т. / За ред. Іванюти М. М. Львів: Центр Європи, 1998. 2354 с.
9. Хоха Ю.В. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності. Київ: Наукова думка, 2014. 57 с.
10. Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. Термодинаміка трансформації керогену II типу. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 3(180). С. 25-40.
11. 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.
12. Павлюк М. І. Геодинамічна еволюція та нафтогазоносність Азово-Чорноморського і Баренцевого морського периконтинентальних шельфів. Львів: ТзОВ "ПРОМАН", 2014. 365 с.
13. Савчак О.З. Структурні умови формування нафтових і газових родовищ Азово-Чорноморського шельфу. К.: Наук. думка, 2010. 95 с.

14. Li J., Li Z., Wang X., Wang D., Xie Z., Li J., Wang Y., Han Z., Ma C., Wang Z., Cui H., Wang R., Hao A. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases. *Petroleum Exploration and Development*. 2017. Vol. 44. No 4. P. 535-543.

15. Vandenbroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 2007. Vol. 38. P. 719-833.

16. Van Krevelen D. W., Chermis 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. No 2. P. 66-80.

17. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 504 с.

18. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemort V. Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. No 6. P. 2498-2508.

19. Stull D.R., Westrum Jr. E.F., Sinke G.C.. The chemical thermodynamics of organic compounds. J. Wiley, 1969. 865 p.

20. Lyubchak O. V., Kolodiy I. V., Khokha Yu.V. Thermobaric conditions of oil and gas contents and predicting of hydrocarbon phase state (on the example of the Bilche-Volytsa oil- and gas-bearing area). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія "Геологія. Географія. Екологія"*. 2017. № 46. С. 15-23.

References

1. Tyso B., Velte D. *Obrazovanye y rasprostranenyje nefty*. М.: Myr, 1981. 501 p. [in Ukrainian]

2. Ivanova A.V. Metodika obrabotki danyh vitrinitovoy termometrii dlya provedeniya paleogeotermicheskikh i paleotektonicheskikh rekonstruktsiy. *Geologichnyi zhurnal*. 1992. No 6. P. 32-36. [in Russian]

3. Ivanina A. Katahenetychni zminy nerozchynnoi dyspersnoi orhaniky yak kryterii naftohazonosnosti devonskykh i kamiano-vuhilnykh vidkladiv Volyno-Podillia. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya heolohichna*. 2016. No 30. P. 16-30. [in Ukrainian]

4. Behar F., Beaumont V., De B. Pentead H.L. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology*. 2001. Vol. 56. No 2. P. 111-134.

5. Peters K.E. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin*. 1986. Vol. 70. No 3. P. 318-329.

6. 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. No 8. P. 1152-1172.

7. Prinzhofer A., Battani A. Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2003. Vol. 58. No 2. P. 299-311.

8. Atlas rodovyshch nafty i hazu Ukrainy. V 6 t. / Za red. Ivaniuty M. M. Lviv: Tsentr Yevropy, 1998. 2354 p. [in Ukrainian]

9. Khokha Yu.V. Termodynamika hlybynnykh vuhlevodniv u prohnozuvanni rehionalnoi naftohazonosnosti. Kyiv: Naukova dumka, 2014. 57 p. [in Ukrainian]

10. Khokha Yu., Liubchak O., Yakovenko M. Termodynamika transformatsii kerohenu II typu. *Heolohiia i heokhimiia horiuchykh kopalyn*. 2019. No 3(180). P. 25-40. [in Ukrainian]

11. Khokha Yu., Liubchak O., Yakovenko M. Vplyv temperaturnoho rezhymu na hazoheneratsiinyi potentsial huminovykh kyslot orhanichnoi rechovyny. *Heolohiia i heokhimiia horiuchykh kopalyn*. 2018. No 3-4 (176-177). P. 49-63. [in Ukrainian]

12. Pavliuk M. I. Heodynamichna evoliutsiia ta naftohazonosnist Azovo-Chornomorskoho i Barentsevo morskoho perykontynentalnykh shelfiv. Lviv: TzOV "PROMAN", 2014. 365 p. [in Ukrainian]

13. Savchak O.Z. Strukturni umovy formuvannia naftovykh i hazovykh rodovyshch Azovo-Chornomorskoho shelfu. K.: Nauk. dumka, 2010. 95 p. [in Ukrainian]

14. Li J., Li Z., Wang X., Wang D., Xie Z., Li J., Wang Y., Han Z., Ma C., Wang Z., Cui H., Wang R., Hao A. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases. *Petroleum Exploration and Development*. 2017. Vol. 44. No 4. P. 535-543.

15. Vandenbroucke M., Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 2007. Vol. 38. P. 719-833.

16. Van Krevelen D. W., Chermis 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. No 2. P. 66-80.

17. Traybus M. Термостатика і термодинаміка. М.: Энергія, 1970. 504 p. [in Russian]

18. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemort V. Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. No 6. P. 2498-2508.

19. Stull D.R., Westrum Jr. E.F., Sinke G.C.. The chemical thermodynamics of organic compounds. J. Wiley, 1969. 865 p.

20 Lyubchak O. V., Kolodiy I. V., Khokha Yu.V. Thermobaric conditions of oil and gas contents and predicting of hydrocarbon phase state (on the example of the Bilche-Volytsa oil- and gas-bearing area) *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu imeni V.N. Karazina, seriia "Heolohiia. Heohrafiia. Ekolohiia"*. 2017. No 46. P. 15–23.