

УДК 550.43:552.58 + 547.21

**Олександр ЛЮБЧАК, Юрій ХОХА,  
Дмитро ЛУК'ЯНЧУК, Соломія КАЛЬМУК**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,  
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

**ЗМІНА СКЛАДУ РІВНОВАЖНОЇ СИСТЕМИ  
ГАЗ–РОЗСІЯНА ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА  
ЗАЛЕЖНО ВІД УМОВ ЛІТОГЕНЕЗУ  
ТА РЕГІОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФІЗМУ**

Досліджено термодинаміку розсіяної органічної речовини в процесі літогенезу та регіонального метаморфізму органовмісних осадових порід. Показано перспективу застосування термодинаміки для визначення нафтогазового потенціалу таких порід. Виявлено недоліки наявних термодинамічних моделей газоутворення під час перетворення керогену. Запропоновано методику розрахунку складу системи газ–розсіяна органічна речовина, яка базується на формалізмі Джейнса. Визначено склад модельної системи та показано принципovu можливість утворення важких вуглеводнів у процесі літогенезу. Встановлено, що зі збільшенням глибини пропорційно збільшується частка важких вуглеводнів у газовій складовій. Окреслено шляхи вдосконалення розробленого методу.

*Ключові слова:* газогенерація, осадові породи, літогенез, регіональний метаморфізм, термодинамічна рівновага, формалізм Джейнса.

Аналіз механізму та умов генерації газів розсіяною органічною речовиною (РОР) стоїть на порядку денному геохімії та літології вже понад півстоліття. Важливість вирішення цього питання зумовлена двома спорідненими складовими: теоретичною та практичною. Теоретична частина мала б описати шлях перетворення органічних сполук, синтезованих з неорганічних структур живими організмами, знову в неорганічні, таким чином замкнувши цикл вуглецю в межах біо- та літосфери. Це складова глобального процесу осадо- та породоутворення від екзогенної мобілізації речовини до її перетворення в послідовності процесів літогенезу та регіонального метаморфізму включно з переплавленням речовини. Практична – безпосередньо пов'язана із потребою у вилученні все більших кількостей енергоносіїв на вимогу народного господарства. Ця складова має бути кількісною та виражатися в м<sup>3</sup> газової суміші на кілограм породи. Зрозуміло, що практичні розрахунки прогнозних запасів горючих газів у породах можна здійснити

спираючись на експеримент (як і робиться зараз) або ж виходячи з теоретичних міркувань щодо механізмів деструкції органічної речовини (ОР).

Нині широко застосовуються методи оцінки газо- та нафтогенераційного потенціалу порід (точніше їхньої органічної частини) суто експериментальні, зокрема Rock-Eval (Sykesa, Snowdon, 2002; Nuñez-Betelu, Baceta, 1994; Comparative Rock-Eval..., 1990), який базується на піролізі досліджуваного матеріалу. Результатом дослідів є визначення різних параметрів, наприклад, нафтового потенціалу ( $S_2$ ), водневого індексу (HI), вмісту вільних вуглеводнів ( $S_1$ ), за якими визначають типи керогену, термальну зрілість, інтенсивність генерації рідких вуглеводнів та інші показники генераційних властивостей порід (Carrie et al., 2012; Behar et al., 2001).

Процес фосилізації ОР в умовах осадової товщі, результатом якого є утворення газу та нафти, є нічим іншим, як хімічним перетворенням. Звідси випливає, що хімізм деградації ОР можна описати доступними і надійними теоріями, які використовують хіміки. На жаль, протягом останніх десятиріч у галузі хімічної кінетики не відбулося прориву, який би дозволив емпірично описати складні процеси нафто- та газоутворення. Отже, геохіміки й надалі змушені працювати з модельними системами, припускаючи, що вони перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Тому застосовується аналітичний апарат термодинаміки, надійність використання якого підтверджена більш як сторіччям успішної роботи науковців.

Численні роботи з розгляду термодинаміки нафтоподібних систем в умовах високих тисків і температур, які розпочав видатний український учений, професор Е. Б. Чекалюк, довели, що в певному діапазоні глибин, за умов наявності «будівельного матеріалу» – сполук, які містять водень, вуглець, кисень та азот, імовірний синтез низько- та високомолекулярних сполук, які є компонентами сумішей, що складають природні вуглеводні. Термодинаміка перетворень ОР в умовах осадової товщі описана в роботах (Добрянский, 1961; A chemical and thermodynamic..., 2009). Частина цих робіт обмежується розглядом одного або декількох гомологічних рядів. Так, до прикладу, доводиться можливість утворення високомолекулярних алканів із жирних кислот, що можуть вивільнитися внаслідок гідролізу естерів гліцерину (жирів) та їхньої подальшої декарбоксілізації.

Об'єктом досліджень роботи є розсіяна органічна речовина в рівновазі з газами, вибір яких здійснено з урахуванням таких факторів: їхнє поширення в природі та наявність перевірених коефіцієнтів напівемпіричного рівняння стану. Предметом дослідження є закономірності зміни співвідношень компонентів газів у рівновазі з РОР залежно від термобаричних режимів літогенезу та регіонального метаморфізму.

Вирішення поставленого завдання зводиться до складання рівнянь, що описують систему РОР–гази, яка перебуває в стані рівноваги, та визначення мольних часток компонентів за різних термобаричних умов.

Додаткові похибки при подібних розрахунках виникають тоді, коли дослідники намагаються визначитися із хімічним складом вихідного рослинного та тваринного матеріалу. Ми не маємо відомостей про склад цих систем, а у своїх міркуваннях опираємося на склад сучасної рослинності, вибираючи види з давньою історією та не враховуючи неминучих еволюційних змін.

З іншого боку, як початкові дані можна використати співвідношення базових атомів органічної речовини – С, Н, N, О та S. Такі відомості доступні, вони не містять додаткових припущень щодо наявності конкретних функціональних груп або структур. Однак загальноприйняті методи розрахунку, виходячи з принципів побудови систем лінійних рівнянь, дають можливість визначити лише п'ять невідомих (сполук або відносних кількостей груп атомів).

Щоб уникнути такої похибки, ми приймаємо, що вихідний матеріал – РОР впливає на компонентний склад газів лише своїм елементним складом (співвідношенням С, Н, N, О та S). При формалізації використана інформаційна термодинаміка у викладенні М. Трайбуса (1970), який застосував формалізм Джейнса (складова частина інформаційної фізики). Основа методу статистики полягає в тому, що замість вивчення еволюції цієї системи в часі ми вивчаємо сукупності аналогічних систем.

Аналогічним методом користуються в літології при описі еволюції осадових систем від осадонагромадження через діа- та катагенез до переплавлення (Япаскерт, 2008). Неможливо прослідкувати зміни такої складної системи в часі або цілком відтворити її в лабораторії через значну тривалість процесу. Натомість дослідники відокремлюють з сукупності різних порід модельні зразки, яким присвоюють свій час та умови перетворень, що надає їм повну інформацію про зміну всієї системи в часі, який вимірюється геологічними періодами. Перевірити, чи це правильно, можна за принципом несуперечності, так само, як це реалізується в нижченаведеному методі.

Аналітичний вираз, за яким обчислені мольні частки  $v_i$  газової складової:

$$v_i = \frac{\text{EXP}\left(-\frac{\Delta_T^P G_i}{R \cdot T}\right)}{\sum_i \text{EXP}\left(-\frac{\Delta_T^P G_i}{R \cdot T}\right)} = \frac{{}^P_T a_i}{\sum_i {}^P_T a_i}, \quad (1)$$

де  $R$  – універсальна газова константа (8,31441 Дж/(моль×К));  $T$  – температура (К);  ${}^P_T a_i$  – активність  $i$ -тої сполуки за тиску  $P$  (Па) та температури  $T$ ;  $\Delta_T^P G_i$  – енергія Гіббса  $i$ -тої сполуки за тиску  $P$  та температури  $T$  (Дж/моль).

Залежність (1) одержана шляхом прирівнювання до нуля (мінімізації) варіацій функції

$$S = -R \sum_i v_i \cdot \ln(v_i), \quad (2)$$

де  $S$  – загальна ентропія 1 моля газу (Дж/(моль×К)), за умов:

$$\sum_i \Delta G_i v_i = \Delta G; \quad \sum_i v_i = 1$$

у позначеннях формули (1).

Одержані результати підтверджують хибність уявлення про осадову товщу, як про оболонку, у якій можлива генерація лише метану. Дійсно, розрахунки, проведені класичними методами, коли в систему закладаються вуглеводні, вода, водень та оксиди вуглецю, показують, що в рівновазі вміст алканів, важчих за метан, в умовах осадової товщі майже дорівнює нулю (залежно від точності, закладеної в метод розрахунку та рівняння стану). Методи інформаційної термодинаміки розширюють горизонти наших уявлень про

перетворення ОР в умовах осадової товщі, у процесі як літогенезу, так і регіонального метаморфізму.

Наведемо схему побудови графіків. Спочатку система складалася з азоту, води, вуглекислого газу та метану. Відтак у неї послідовно додавали етан та пропан, після чого проводили повторний розрахунок. Визначення енергії Гіббса за тиску  $P$  та температури  $T$  проводили за напівемпіричним рівнянням стану (Теоретичні основи..., 2007), яке показало свою ефективність для обрахунків в умовах астеносфери. Вибір лише трьох алканів – метану, етану та пропану, пов'язаний із намаганням отримати максимально точний результат (для цих вуглеводнів найкраще визначені коефіцієнти рівняння стану). Аналіз результатів показав, що введення в систему кожного наступного алкану змінює характер розподілу вмісту попереднього однаково чинном. Наприклад, якщо в системі з вуглеводнів наявний лише метан, то спостерігається зростання його мольної частки, яка прямує до постійного значення. Проте при введенні етану картина змінюється і розподіл метану по глибинах являє функцію з максимумом, натомість мольна частка етану із зростанням глибини теж зростає та прямує до постійного значення. Уведення пропану змінює розподіл етану аналогічним до метану чином, тільки максимум вмісту для етану ( $\approx 7,5$  км) спостерігається на глибинах, більших ніж у метану ( $\approx 2$  км).

Ми вважаємо, що введення в розрахунок наступних членів гомологічного ряду алканів (бутан, пентан і т. д.) буде призводити до таких самих наслідків. Кожна сполука матиме свій максимум концентрації, який буде зсуватися в бік більших глибин зі зростанням молекулярної ваги (довжини ланцюга). Проте відомо, що зі зростанням довжини ланцюга в гомологічному ряду фізико-хімічні властивості сполук збігаються. Тому максимуми для важких вуглеводнів будуть, найімовірніше, накладатися, а абсолютне значення їхніх концентрацій збігатися.

Враховуючи неоднозначні результати визначення компонентного складу газу в рівновазі з надлишком ОР на глибинах до 750 м, можна стверджувати, що діагенез неможливо описати засобами термодинаміки, оскільки його умови далекі від рівноважних. І це природно, з огляду на вкрай малі (термодинамічно) температури діагенезу. Треба врахувати, що, згідно з трактуванням Н. М. Страхова, діагенез – стадія врівноважування реакційноздатних речовин осадів, що перетворюються в породу (Япаскерт, 2008). Тобто, процес важко визначити як рівноважний, він має виражено динамічний характер. Більше того,  $P$ – $T$  режим діагенезу мало впливає на процес утворення порід, який проходить, в основному, за рахунок внутрішніх запасів енергії компонентів системи.

На рис. 2 видно, як виглядає розподіл компонентів газової фази в рівновазі з РОР на глибинах від 0 до 5 км.

На рис. 1 та 2 не показано вмісту води в рівновазі з газами та РОР. Це пов'язано з її малою концентрацією, проте вода в рівновазі наявна (рис. 3).

Мінімум концентрації води у рівновазі, який зафіксовано на глибині  $\approx 750$  м, ми оцінюємо неоднозначно. Є ймовірність, що його поява пов'язана із недоліками методики розрахунку, утім, зважаючи на вищенаведені міркування щодо діагенезу, ми можемо знехтувати діапазоном малих глибин. Одер-

жання більш надійного результату можливе при врахуванні гідрогеологічних режимів конкретного регіону, для РОР якого проводиться розрахунок.

Ми провели розрахунок для двох граничних термобаричних зон земної кори – сильно- та слабкопрогрітої (Чекалюк, 1971). Як і очікувалося, рівноважні концентрації компонентів для вказаних ділянок виявилися різними, та відмінність зростає із зростанням глибини (для зручності на рис. 4 показано лише три компоненти).

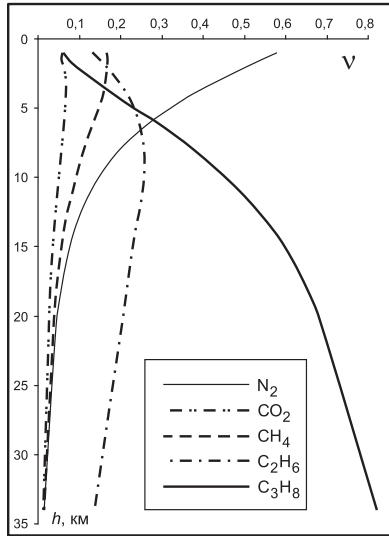


Рис. 1. Розподіл мольних часток в компонентах газової фази в рівновазі з РОР

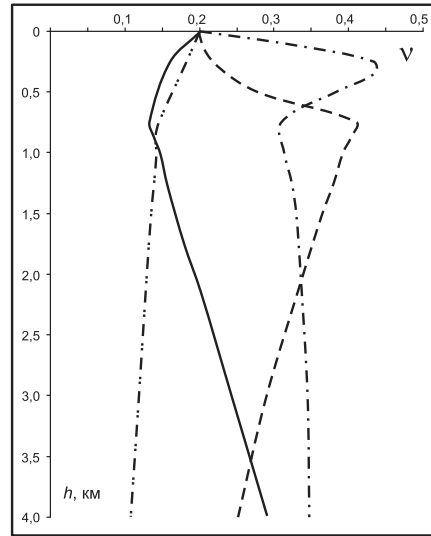


Рис. 2. Розподіл мольних часток в компонентах газової фази в рівновазі з РОР у діапазоні глибин 0–5 км (позначення див. рис. 1)

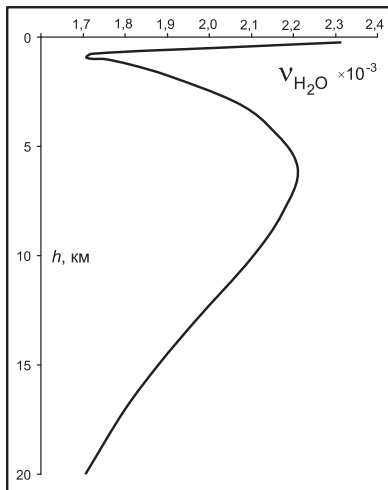


Рис. 3. Мольна частка води в рівновазі з газами та РОР

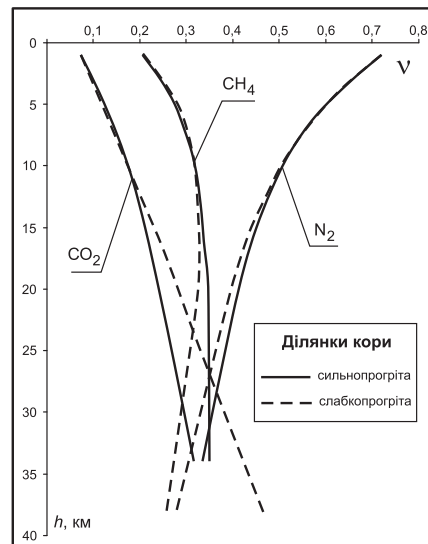


Рис. 4. Вміст метану, азоту та двоокису вуглецю в рівновазі з РОР для сильно- та слабкопрогрітих ділянок земної кори

Удосконалення моделі процесу утворення вуглеводневих газів з РОР потребує відомостей щодо палеотермобаричних режимів конкретного регіону, де відбувалося її нагромадження, катагенез та метаморфізм.

**Висновки:**

1. В умовах літогенезу та регіонального метаморфізму в рівновазі з РОР можливо утворення важких гомологів метану.

2. Із збільшенням температури та тиску (глибини) зростає частка важких вуглеводнів, а вміст легких – зменшується, залежність вмісту вуглеводневих компонентів від глибини має максимум.

Наступні дослідження:

1. Увести в розрахунок алкани до ейкозану (C<sub>20</sub>) включно.

2. Урахувати інші органічні сполуки з інших гомологічних рядів, насамперед, базові ароматичні та аліциклічні (нафтени).

*Добрянский А. Ф.* Химия нефти. – М. : Гостоптехиздат, 1961. – 224 с.

*Теоретичні основи розрахунку геотехнологічних процесів вилучення паливно-енергетичних ресурсів з надр Землі / Д. В. Брик, Ю. В. Стефаник, Ю. В. Хоха, О. В. Любчак // Углехим. журн. – 2007. – № 3–4. – С. 64–70.*

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

*Чекалюк Э. Б.* Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. – Киев : Наук. думка, 1971. – 256 с.

*Япаскурт О. В.* Литология. – М. : Академия, 2008. – 336 с.

*A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks / H. C. Helgeson, L. Richard, W. F. McKenzie et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – N 73. – P. 594–695.*

*Behar F., Beaumont V., Penteaedo H. L. De B.* Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments // Oil & Gas Science and Technology. – 2001. – N 56. – P. 111–134.

*Carrie J., Sanei H., Stern G.* Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils // Organic Geochemistry. – 2012. – N 46. – P. 38–53.

*Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis / D. Delvaux, H. Martin, P. Leplat, J. Paulet // Ibid. – 1990. – N 16. – P. 1221–1229.*

*Nuñez-Betelu L., Baceta J. I.* Basics and Application of Rock-Eval/TOC Pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene In The Basque Basin, Western Pyrenees // Munibe Ciencias Naturales. – 1994. – N 46. – P. 43–62.

*Sykesa R., Snowdon L. R.* Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis // Organic Geochemistry. – 2002. – N 33. – P. 1441–1455.

Стаття надійшла  
13.05.14

**Oleksandr LUBCHAK, Yuri KHOKHA,  
Dmytro LUKYANCHUK, Solomiya KALMUK**

**CHANGES OF COMPOSITION  
OF EQUILIBRIUM SYSTEM GAS-DISSIPATED ORGANIC MATTER  
DEPENDING ON REQUIREMENTS OF LITHOGENESIS  
AND REGIONAL METAMORPHISM**

Thermodynamics of dissipated organic matter in the process of lithogenesis and regional metamorphism of sedimentary strata is considered. The prospects of application of thermodynamics methods for definition of oil and gas potential of such formations are demonstrated. Shortages of available thermodynamic models of gas-forming in the course of kerogens transforming are determined. The method of calculation of composition of system gas-dissipated organic matter which is based on the Jaynes' formalism is offered. In model are put in: kerogen, carbonic gas, water, nitrogen, methane, ethane and propane. Kerogen, in accordance with requirements of the Jaynes' formalism, is represented by a set of 44 additive composites. For each additive components energy of Gibb's was calculated by method of D. W. van Krevelen. Influence of pressure upon energy of Gibb's for gas components was calculated with the aid of earlier elaborated equation of state which yields correct results in wide boundaries of pressures and temperatures. Composition of modeling system depending on pressures and temperatures which are realised in sedimentary thickness is determined. It is positioned that the elaborated model yields adequate outcomes for pressures and temperatures at a depth of from 750 m. The principal possibility of formation of heavy hydrocarbons from kerogen in the process of lithogenesis is demonstrated. It is established that with depth the share of heavy hydrocarbons in gas compounding systems is proportionally increased. Ways of improvement of the elaborated method are planned.