

Володимир ХРАМОВ, Юрій ХОХА, Олександр ЛЮБЧАК

**ГЛИБИНИ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ  
ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ,  
ЩО ФОРМУЮТЬ ГАЗОВІ ТА ГАЗОКОНДЕНСАТНІ РОДОВИЩА  
ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ**

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

З позицій класичної термодинаміки розглянуто основні стадії перетворення су-перглибинного флюїду з утворенням вуглеводневої компоненти. Запропоновано ді-лення земної кори та мантиї на зони перетворень. Для кожної зони наведено опис та пояснення.

Опрацьовані дані по 171 газовому, газоконденсатному та нафтогазоконденсат-ному родовищах Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). Проведено розрахунок рівноважних глибин утворення для 118 родовищ.

Побудовано картосхеми полів глибин для ДДЗ. Методом поліноміальної регресії показано рівномірне збільшення значень рівноважних глибин у північно-захід-ному напрямку від 80 до 150 км.

Методом триангуляції з наступною лінійною інтерполяцією відображені локаль-ні ускладнення положення та конфігурації зони рівноваги. Деякі з ускладнень мають концентричні замкнуті контури, крім того, такі кільцеві форми можуть бути як “від’-ємними”, так і “додатними”.

Побудовано графік розподілу глибин утворення для родовищ ДДЗ, який має два виражені максимуми – для глибин в районі 115 та 140 км, та один слабо виражений – для глибин 170–180 км.

*Ключові слова:* природний газ, газоконденсат, глибина утворення, зона рівнова-ги, еволюція вуглеводнів.

**Аналіз попередніх публікацій та актуальність роботи.** Актуальність роботи зумовлена очевидною необхідністю розробки та вдосконалення ін-тегрального критерію прогнозу зон концентрації вуглеводнів у структурно-тектонічно-літологічних пастках земної кори. Важливою складовою цього процесу є встановлення шляхів вертикальної міграції вуглеводнів з верхньої мантиї, тобто, виявлення корових флюїдопроводів з визначенням їхніх чи-сельних параметрів, одним з яких є положення зони рівноваги вуглеводне-вої суміші.

Джерелами вуглеводнів та шляхами їхнього надходження в земну кору активно займаються вчені різних галузей науки з України, Росії, а також ін-ших країн світу. Переважна більшість висококваліфікованих спеціалістів до-тримується такої схеми: джерело матеріалу та енергетики знаходиться в ядрі Землі, підняття до верхньої мантиї відбувається у вигляді складного багато-компонентного флюїду внаслідок розчинення або розплавлення в матеріалі

мантії. Далі відбувається відокремлення та концентрація вуглеводневої компоненти від суперглибинного флюїду у верхній мантії (механізм не встановлено) на певному термодинамічному рівні, підняття вуглеводневої суміші в земну кору зонами глибинних розломів з подальшою акумуляцією в структурно-тектонічно-літологічних пастках земної кори (Нафтогазоносність рифтогенів, 2004; Литосфера..., 1989; Геодинамічні..., 2008; Особливості..., 2002; Тектоносфера України, 1989; Летников, 2008; Перчук, 1996; Сворень, Науко, 2006; Ступка, 2009).

У роботі пропонуємо виділяти чотири зони еволюції вуглеводневої складової суперглибинного флюїду – синтезу, рівноваги, стабільного метану та окиснення. Детально досліджено особливості просторового положення зони рівноваги вуглеводневої суміші. Розрахунки проведені за хімічним складом вуглеводневої суміші у покладах промислових газових та газоконденсатних родовищ Прип'ятсько-Донецької нафтогазоносної провінції. Ми спираємося на розроблену раніше методику визначення глибин утворення рівноважних вуглеводневих сумішей (РВС), які складаються з вуглеводневої та неорганічної складових. Вона дає надійні результати в області температур та тисків, що реалізуються в земній корі та верхній мантії, а самі системи відповідають зафіксованому складу природних газів та газоконденсатів (Любчак і ін., 2010; Любчак, 2009).

**Мета роботи та методи досліджень.** Мета – встановлення закономірностей просторового положення та конфігурації зони рівноваги вуглеводневих сумішей Прип'ятсько-Донецької нафтогазоносної провінції. Для визначення рівноважних глибин ми використовували метод констант рівноваги незалежних реакцій. Активності компонентів вуглеводневої суміші визначали з допомогою розробленого авторами рівняння стану індивідуальної речовини (Теоретичні..., 2007). Для графічних побудов полів глибин утворення рівноважних сумішей вуглеводнів використовували методи поліноміальної регресії та триангуляції з наступною лінійною інтерполяцією на картосхемах регіону.

**Результати роботи та обговорення.** За сучасними даними, матеріалом для утворення вуглеводнів є суперглибинні флюїди (Геодинамічні..., 2008), які дегазуються з центральних шарів Землі і є складною багатокомпонентною сумішшю сполук та елементів, що знаходяться переважно в надкритичному стані. Термодинамічні розрахунки показали, що, починаючи з глибини  $\approx 1000$  км, створюються умови, сприятливі для синтезу вуглеводневих сполук. У роботі (Любчак, Хоха, 2008) визначено, що пікові концентрації вуглеводнів відповідають глибині  $\approx 430$  км. Верхня границя сприятливих для синтезу вуглеводнів термобаричних умов сягає 20 км, натомість на глибинах, менших ніж 20 км, утворення вуглеводнів, важчих за метан, шляхом нарощування вуглеводневого ланцюга, у рівноважному стані, термодинамічними методами не виявлено. Останнє ніяк не заперечує можливої деструкції високомолекулярних сполук. Такі процеси ми не розглядаємо, оскільки умови осадової товщі не відповідають рівноважним і методи класичної термодинаміки не можуть бути використані. На рис. 1 відображено принципову схему еволюції вуглеводневої складової суперглибинного флюїду. Зазначимо, що ми вивчали лише хімізм еволюції вуглеводневої складової суперглибинного флюїду.

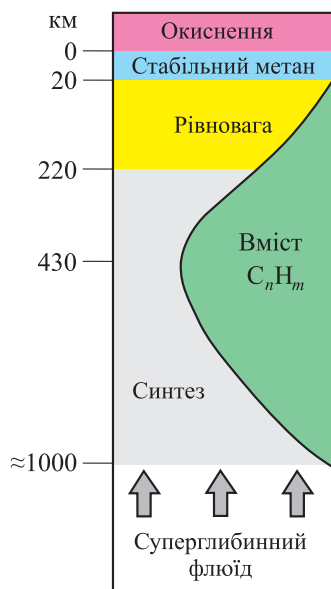


Рис. 1. Схема еволюції вуглеводневої складової суперглибинного флюїду

Отже, починаючи з певних глибин, у земних надрах реалізуються тиски та температури, за яких існування важких вуглеводнів є термодинамічно вигідним. Це означає, що за наявності “будівельного матеріалу”, тобто сполук із вмістом водню та вуглецю (дослідники вважають, що це можуть бути  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ ), у цих умовах будуть утворюватися вуглеводні різних груп. Проведені раніше багатьма авторами термодинамічні розрахунки за різними методами (Термодинамическая..., 1998; Чекалюк, 1971) показали, що такі процеси відбуваються починаючи з глибини  $\approx 1000$  км (за деякими даними, навіть до 2000 км). Спираючись на наші дослідження, ми визначили глибину 1000 км як нижню границю “зони синтезу” вуглеводнів. На рис. 1 кривою “вміст  $\text{C}_n\text{H}_m$ ” показано зміну інтенсивності нарощування вуглеводневого ланцюга залежно від глибини

(Любчак, Хоха, 2008). Початком зони синтезу вважаємо глибину 1000 км, максимум припадає на 430 км. На глибинах, менших ніж 20 км, синтез вуглеводнів, важчих за метан, не відбувається.

Основою роботи є визначення рівноважної глибини утворення суміші заданого хімічного складу. Зауважимо, що ми *не розраховували* термодинамічні умови та глибини утворення конкретного компонента. Запропонована методика (Любчак і ін., 2010) дозволяє визначати лише рівноважний склад усієї суміші, а не кожного її компонента окремо. Так, до прикладу, пропан у природному газі міг бути утворений на глибинах від декількох тисяч до десятків кілометрів, але для конкретного газу, разом з усіма іншими складовими, визначається глибина, де всі вони знаходяться в рівновазі.

Розрахунки показали, що глибини, на яких утворюються рівноважні суміші певного хімічного складу, не відповідають глибинам, на яких знаходяться газові та газоконденсатні родовища. Глибини, на яких формуються рівноважні вуглеводневі суміші, – від 20 до 220 км. Цей інтервал ми назвали “зоною рівноваги”. Нами визначалися латеральні та вертикальні закономірності глибин утворення РВС у цій зоні для родовищ Прип’ятсько-Донецької нафтогазоносною провінції. Оскільки, на нашу думку, саме ця “зона рівноваги” є мантійним осередком вуглеводневих сумішей, які за наявності флюїдопродів надходять у корові пастки.

Над зоною рівноваги знаходиться ділянка, що одержала назву “зона стабільного метану”. За термодинамічними характеристиками в діапазоні від 20 км до денної поверхні єдиним “вигідним” компонентом вуглеводневої суміші є метан. Усі важкі вуглеводні при досягненні рівноваги для суміші мають розпастися на простіші компоненти. Однак у зоні стабільного метану хімічні процеси проходять значно повільніше порівняно з глибшими ділянками. Можна впевнено стверджувати (Галимов и др., 1972; Чекалюк, 1971),

що системи, подібні до природного газу та газоконденсатів, “консервуються” у цих умовах, зберігаючи інформацію про первинні термобаричні параметри.

Вище від денної поверхні ми виділяємо “зону окиснення”. У реальних умовах вона знаходиться дещо нижче від денної поверхні та включає шари ґрунту і осадових порід, у яких є кисень повітря. Термодинамічні розрахунки показують, що за тиску 1 бар та температур, що реалізуються на поверхні Землі та в її атмосфері, за наявності в системі кисню, у рівновазі залишаються тільки вода та вуглекислий газ. Тобто, метан та важкі компоненти розкладаються. Якщо врахувати вплив світла, який значно інтенсифікує реакції окиснення алканів, можна стверджувати про повне окиснення вуглеводневого флюїду в цій зоні. Опосередковано це підтверджують дослідження складу атмосфери.

Результатом роботи є картосхеми полів глибин утворення РВС. Поля рівноважних глибин РВС (далі – ПГ) являють собою проекцію глибин утворення рівноважних сумішей заданого складу на земну поверхню та характеризують зону рівноваги. Визначали поля глибин за такою послідовністю:

1. За раніше створеною методикою розраховували рівноважну глибину для родовищ вуглеводнів.

2. Інтерполювали одержані дані різними методами з подальшим їхнім порівнянням та побудовою картосхем полів глибин для заданої території. Використано два методи інтерполяції – триангуляції, з наступною лінійною інтерполяцією, та поліноміальну інтерполяцію. Методи вибрані з урахуванням їхньої надійності та простоти.

На рис. 2, а методом поліноміальної регресії показано рівномірне збільшення значень ПГ у північно-західному напрямку від 80 до 150 км, тобто поступове занурення зони рівноваги.

На рис. 2, б методом триангуляції з наступною лінійною інтерполяцією відображено локальні ускладнення положення та конфігурації зони рівноваги на фоні загального її занурення в північно-західному напрямку. Автори вважають, що ділянки зі збільшеними значеннями вказують на зони в земній корі з кращими параметрами для руху флюїду.

Деякі з ПГ мають концентричні замкнуті контури, крім того, такі кільцеві форми можуть бути як “від’ємними”, так і “додатними”. Можна припустити, що таким чином локалізуємо ділянки флюїдопровідності різної інтенсивності.

За нашими уявленнями, поля глибин являють собою відображення двох функцій флюїду, а саме швидкість його міграції від місця утворення суміші до покладу та термобаричні умови утворення. Від швидкості міграції залежить, скільки важких гомологів різних вуглеводневих рядів досягнуть пастки, де вони “законсервуються”, враховуючи незначні температури в умовах залягання промислових родовищ, для яких виконані дослідження. Чим менша швидкість міграції, тим більше часу буде проводити флюїд у верхніх зонах рівноваги. З попередніх розрахунків відомо, що зі зменшенням глибини, без залежності від закладеного хімічного складу, відсотковий вміст метану збільшується. Відповідно на схемах полів глибин ми отримуємо ділянки менших значень. Якщо не враховувати швидкості міграції та прийняти їх рівними між собою для різних родовищ та горизонтів, то поля глибин будуть

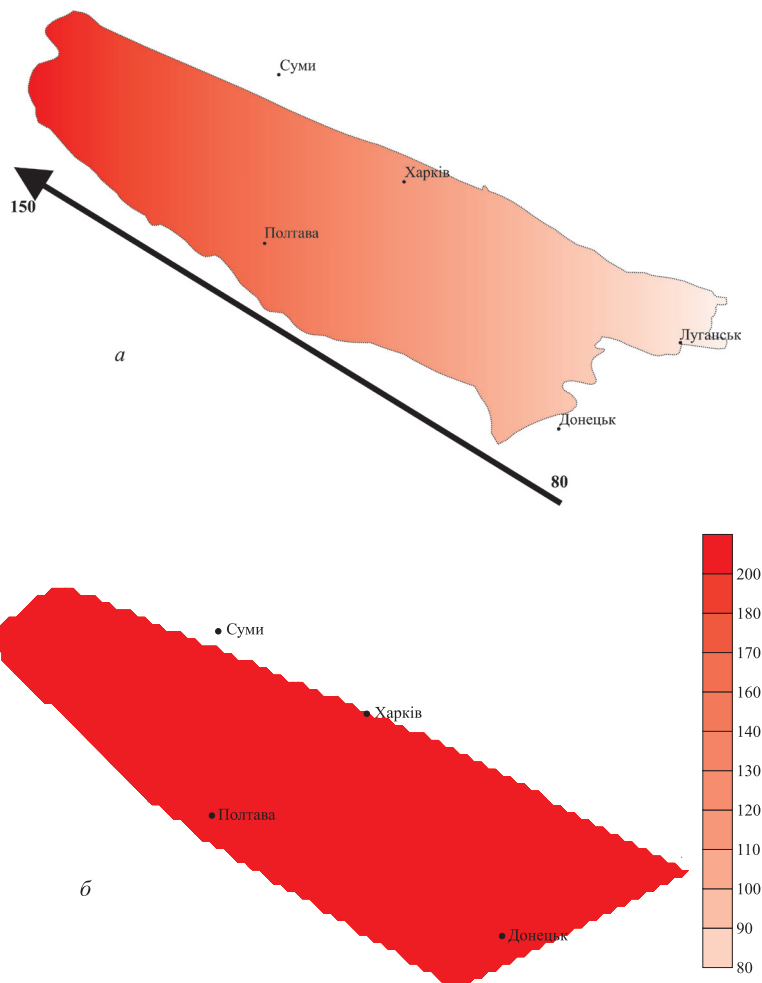


Рис. 2. Поля глибин утворення рівноважних сумішей Прип'ятсько-Донецької нафтогазоносної провінції:

*a* – метод триангуляції з лінійною інтерполяцією; *б* – метод поліноміальної інтерполяції.

відображати термобаричні умови синтезу вуглеводнів у земній корі та верхній мантії.

Ми не виконували розрахунки для нафтових родовищ, оскільки рівняння стану, з допомогою якого визначаються активності індивідуальних сполук в умовах мантії Землі, має коефіцієнти для обмеженої кількості сполук. Надалі плануємо провести дослідження, визначити коефіцієнти, яких бракує, та провести повний розрахунок усіх вуглеводневих проявів у вибраному регіоні. При визначенні глибин утворення конденсатів розраховувалися алкани від метану до ейкозану включно. Для різних родовищ кількість важкої фракції коливалася в дуже широких межах, але глибина утворення залежала не від кількості, а винятково від співвідношення компонентів. Тому припускаємо таку саму залежність і для нафтових родовищ.

Ми опрацювали дані хімічного складу 171 родовища вуглеводнів Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). Для розрахунків використано дані по газових, газоконденсатних та нафтогазоконденсатних родовищах (Атлас..., 1999).

Картосхеми побудовано за результатами визначення рівноважної глибини утворення 118 родовищ. Для 29 родовищ розрахунок не проводився, у зв'язку із некоректністю вхідних даних. Ще для 24 родовищ одержані результати знаходилися в дуже великому діапазоні глибин (верхня та нижня межа відрізнялися більш ніж удвічі). Щоб уникнути некоректності при побудові полів глибин, ці родовища також не враховували.

За результатами розрахунку побудовано графік розподілу глибин утворення для родовищ ДДЗ.

Гістограма, наведена на рис. 3, має два виражені максимуми – для глибин у районі 115 та 140 км, та один слабо виражений – для глибин 170–180 км.

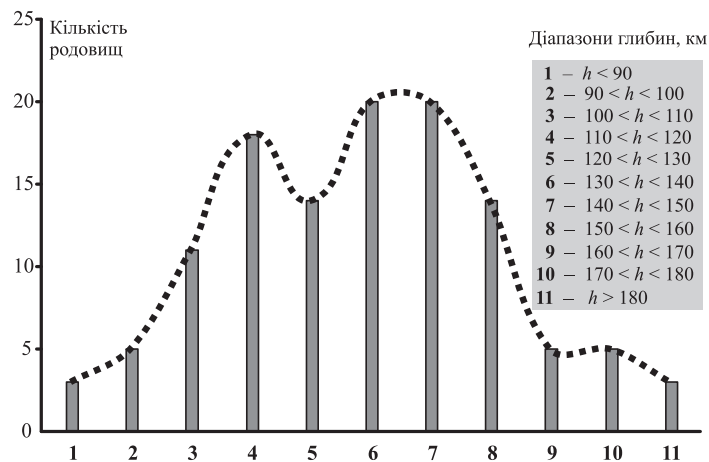


Рис. 3. Розподіл рівноважних глибин утворення для родовищ вуглеводнів Прип'ятсько-Донецької нафтогазоносноної провінції

Однозначно пояснити це явище неможливо. Таке відхилення від стандартних законів розподілу випадкових величин (Справочник..., 1979) вказує на не випадковість спостереження, що має мати певне тлумачення. На нашу думку, природу цього явища можна розкрити двома причинами: дискретністю (різноімпульсністю) надходження вуглеводневого флюїду в родовища регіону та/або часовими змінами гіпсометричного рівня зони рівноваги через внутрішньомантіїні процеси. У цілому, ці складні питання потребують подальших досліджень.

**Висновки.** Встановлено закономірність рівномірного підвищення значень полів глибин від 80 до 150 км у північно-західному напрямку, тобто поступове занурення зони рівноваги.

На фоні загального занурення в північно-західному напрямку в розподілі полів глибин спостерігаються ускладнення двох видів. Перші мають концентричні замкнуті контури. Крім того, такі кільцеві форми можуть бути як "від'ємними", так і "додатними". Другі – не мають чітко виражених закономірностей у плані.

Розподіл рівноважних глибин утворення родовищ ДДЗ має два чітко виражені максимуми, що з високою ймовірністю вказує на дискретність надходження вуглеводнів у пастки земної кори.

*Атлас родовищ нафти і газу України* : у 6 т. / гол. ред. М. М. Іванюта. – Львів : Центр Європи, 1999. – Т. 1–6.

*Галимов Э. М., Посягин В. И., Порохов В. С.* Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе  $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6\text{--C}_3\text{H}_8\text{--C}_4\text{H}_{10}$  при различных температурах // *Геохимия*. – 1972. – № 8. – С. 977–987.

*Геодинамічні умови формування нафтогазоносних провінцій України* / М. Павлюк, М. Галабуда, Б. Різун і ін. // *Геологія і геохімія горючих копалин*. – 2008. – № 3 (144). – С. 16–24.

*Летников Ф. А.* Геофлюиды в геологической истории Земли // *Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы* : матер. Всерос. конф. (Москва, 22–25 апр. 2008 г.). – М. : ГЕОС, 2008. – С. 8–11.

*Литосфера Центральной и Восточной Европы: Восточно-Европейская платформа* / В. Б. Соллогуб, А. В. Чекунов, Р. Г. Гарецкий и др. ; отв. ред. В. Б. Соллогуб ; АН УССР. Ин-т геофизики им. С. И. Субботина. – Киев : Наук. думка, 1989. – 188 с.

*Любчак А. В., Хоха Ю. В.* Термобарические условия образования алканов ( $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ ) в земной коре и верхней мантии // *Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы* : матер. Всерос. конф. (Москва, 22–25 апр. 2008 г.). – М. : ГЕОС, 2008. – С. 300–303.

*Любчак О.* Термобаричні умовини утворення природного газу в надрах Землі // *Геологія і геохімія горючих копалин*. – 2009. – № 1 (146). – С. 18–24.

*Любчак О., Хоха Ю., Храмов В.* Застосування методики констант рівноваги реакцій для визначення глибин утворення природних газів (на прикладі газових родовищ України) // *Там само*. – 2010. – № 1 (150). – С. 21–34.

*Нафтогазоносність рифтогенів* / М. І. Галабуда, М. І. Павлюк, С. О. Варичев і ін. – Львів : Вид-во “ДК”, 2004. – 112 с.

*Особливості розломної тектоніки і нафтогазоносність Дніпрово-Донецької западини* / М. І. Галабуда, С. О. Варичев, Є. О. Скачедуб, Л. Г. Гузарська // *Геологія і геохімія горючих копалин*. – 2002. – № 4. – С. 30–37.

*Перчук Л. Л.* Флюиды в земной коре и верхней мантии Земли // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 6. – С. 74–83.

*Сворень Й. М., Наумко І. М.* Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм // *Доп. НАН України*. – 2006. – № 2. – С. 111–116.

*Справочник по специальным функциям* / под. ред. М. Абрамовича и И. Стиган. – М. : Наука, 1979. – 832 с.

*Ступка О. С.* Походження нафти в контексті мобілістичної концепції тектогенезу // *Доп. НАН України*. – 2009. – № 7. – С. 109–113.

*Тектоносфера України* : сб. науч. тр. / отв. ред. А. В. Чекунов ; АН УССР. Ин-т геофизики им. С. И. Субботина. – Киев : Наук. думка, 1989. – 188 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.

*Термодинамическая модель системы С–Н в условиях высоких температур и давлений* / В. С. Зубков, А. Н. Степанов, И. К. Карпов, В. А. Бычинский // *Геохимия*. – 1998. – № 1. – С. 95–101.

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

Стаття надійшла  
03.02.10

**Volodymyr KHRAMOV, Yuriy KHOKHA, Oleksandr LYUBCHAK**

**DEPTH OF THERMODYNAMIC BALANCE OF HYDROCARBON MIXTURES  
FORMING GAS AND GAS-CONDENSATE FIELDS  
OF THE DNIEPER-DONETS DEPRESSION**

The main stages of the transformation of superdeep fluid with the formation of a hydrocarbon component are considered from the position of classical thermodynamics. We have proposed the division of the earth's crust and mantle into zones of the following transformations (depth ranges are given in km):

1. Zone of synthesis (1000–220).
2. Zone of balance (220–20).
3. Zone of stable methane (20–0).
4. Oxidation zone (over daylight surface).

For every zone the description and explanations are given.

Data for 171 gas, gas-condensate and oil and gas-condensate fields of the Dnieper-Donets Depression were worked out. Calculation of balanced depths of formation was carried out for 118 fields.

We have compiled maps-diagrams of depth fields for the Dnieper-Donets Depression using two methods of interpolation: triangulation with further linear interpolation and polynomial interpolation.

The method of polynomial regression has allowed us to show an even increase in the value of balanced depth in the north-western direction from 80 to 150 km, that is to say, gradual dipping of the zone of balance.

Using the method of triangulation, it was possible to depict local complications of the position and configuration of the zone of balance. Some of complications have concentric closed contours; moreover such circular forms may be both “negative” and “positive”.

We have constructed the graph of the distribution of formation depths for fields of the Dnieper-Donets Depression which has two marked maxima: for depth close to 115 and 140 km, and one slightly marked: for depths between 170–180 km.