

**Юрій ХОХА, Мирослава ЯКОВЕНКО,
Олександр ЛЮБЧАК, Дмитро БРИК**

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

**РІВНОВАЖНІ ТЕМПЕРАТУРИ ФОРМУВАННЯ
ВУГЛЕВОДНЕВИХ ГАЗІВ В ОСАДОВИХ ТОВЩАХ
ЗАХІДНОГО НАФТОГАЗОНОСНОГО РЕГІОНУ УКРАЇНИ
(за даними термодинамічного моделювання)**

Розглянуто питання інтерпретації компонентного складу природних газів з точки зору їхньої еволюції. Виокремлені доступні для вивчення параметри, які демонструють сильну кореляцію з умовами утворення, міграції та накопичення природних вуглеводневих газів. Серед цих параметрів для термодинамічного аналізу відібрано співвідношення ізомерної форми бутану до нормальної як надійний показник температурного режиму деструкції керогену.

Методом, що базується на формалізмі Джейнса, розраховано склад рівноважної системи газу/кероген в умовах осадової товщі для двох теплових потоків – 75 та 100 мВт/м². Серед вуглеводневої компоненти газів обчислювався вміст усіх ізомерних форм бутану і пентану, а також метану, етану та пропану. За результатами обчислень виявлено монотонну залежність рівноважної температури та глибини утворення від відношення ізобутану до н-бутану ($i-C_4/n-C_4$).

Для 59 родовищ Західного нафтогазоносного регіону, відомості про яких містилися дані $i-C_4/n-C_4$, визначено рівноважні температури утворення та побудовано їхні картосхеми. Аналіз картосхем показав наявність двох чітко виражених температурних максимумів, зосереджених у Бориславсько-Покутському нафтогазоносному районі на перетині регіональних розломів. Висунуто припущення про віддалення джерела вуглеводнів від сучасного покладу.

Ключові слова: кероген, Західний нафтогазоносний район, ізомери бутану, еволюція газу, температура утворення, формалізм Джейнса.

Геохімія природних вуглеводневих газів поступово перетворюється в досконалий інструмент, який дозволяє зрозуміти їхню геологічну історію від народження унаслідок деструкції керогену чи синтезу в мантийному осередку, через міграцію і диференціацію, до накопичення в пастках. Аналіз складу газів вуглеводневих родовищ також важливий при плануванні бурових робіт, оскільки він надає цінну інформацію про шляхи міграції вуглеводнів від зони утворення до продуктивного пласта, ступінь диференціювання і зрілість. Оскільки складну історію природних вуглеводневих газів непросто розшифрувати з допомогою небагатьох показників, доступних при проведенні рутинного аналізу газових проб, дослідники в галузі нафтогазової геохімії

доклали чимало зусиль для кращого розуміння хімічних та фізико-хімічних процесів, які впливають на мінливість складу газів. Упродовж десятиліть двома основними хімічними показниками газу були вологість газу (відношення суми вуглеводнів від C_2 до C_5 до загальної суми вуглеводнів) та ізотопний склад вуглецю метану ($\delta^{13}C$).

Із розвитком аналітичної техніки з'явилися новітні методи, які дають доступ до ширшого набору геохімічних показників. До прикладу, різновид газової хроматографії із мас-спектрометричним закінченням GC-C-IRMS (gas chromatograph-combustion interface-isotopic ratio mass spectrometer) забезпечує легке одержання відомостей про значення $\delta^{13}C$ для легких алканів від метану до бутану включно та вуглекислого газу (Prinzhofer et al., 2000; Prinzhofer, Battani, 2003). Утім упровадження цього методу в широку практику є малоімовірним через високу вартість обладнання. Значно більшу кількість геохімічних даних по природному газу одержано звичайною хроматографією, яка дозволяє із високою точністю визначати концентрації вуглеводневих та неорганічних складників у широкому діапазоні з чутливістю по алканах до 1 ppm при використанні детектора йонізації полум'я.

Шлях вуглеводнів від зони утворення до покладу супроводжується еволюційними змінами в їхній концентрації як абсолютній, так і у відносних значеннях. Ці зміни, зафіксовані в кінцевому складі природних вуглеводнів, відображають різноманітні процеси диференціації. Для термогенних газів, що утворюються в гірській породі з розсіяної органічної речовини, можна передбачити три можливі джерела генерування: газ, що утворюється з керогену в процесі генезису нафти, пізнє генерування газу зі «зрілого» керогену (це переважно метан) та газ, що утворюється при термічній деградації нафти (Prinzhofer et al., 2000; Тиссо, Вельте, 2001). Уже на стадії утворення кожна з газових сумішей характеризуватиметься своїми особливостями складу, з огляду на відмінності у вихідному матеріалі.

Відтак газу мігрують у напрямку градієнта тиску, що неодмінно призводить до сегрегації, характер якої залежить від низки параметрів: фільтраційних якостей породи, наявності води, швидкості руху та температури. Якщо поклад залягає неглибоко, на склад газу може вплинути метан бактеріального походження. З моменту акумуляції газу в покладі починається процес зміни його компонентного складу, який керується законами термодинаміки і спрямований на досягнення термодинамічної рівноваги, тобто максимальної ентропії за мінімальної енергії Гіббса для всієї системи. Таким чином, можна прийняти, що склад газу родовищ викопних вуглеводнів одночасно віддзеркалює динамічні зміни геологічної обстановки під час їхнього утворення та статичні зміни хімічного складу після акумуляції в покладі (Хоха, 2014).

Найперше завдання – відібрати ті геохімічні характеристики природного газу, які демонструють кореляцію з умовами утворення, накопичення або міграції вуглеводнів. Якщо не враховувати інформативність ізотопного складу по Карбону та Гідрогену (Дейтерію) вуглеводневих компонентів цього газу, то на розгляді залишаються п'ять незалежних змінних – концентрації алканів від метану до бутану, включно із двома ізомерними модифікаціями останнього. Ми свідомо не враховуємо концентрації трьох ізомерних модифікацій пентану, через малу кількість даних щодо його вмісту в природному газі.

Незалежні змінні можуть комбінуватися за різними відношеннями, як тими, що вже згадані вище (вологість газу), так і іншими.

Численні експерименти з піролізом керогену в закритих системах продемонстрували деякі залежності, які можуть бути використані як геохімічні критерії, що описують його еволюцію в контексті утворення природного газу. Оскільки прийнято, що основним джерелом викопних вуглеводнів за «органічною теорією» є саме кероген (Тиссо, Вельте, 1981; Vandenbroucke, Largeau, 2007), даних щодо піролізу інших природних органічних сполук, таких як гумінові кислоти чи бітуми, не брали до уваги.

Кероген початково являє собою суміш органічних полімерів неупорядкованої структури, яка накопичується в давніх осадових породах. Під впливом температурного фактора протягом тривалого часу відбувається його деструкція із генеруванням рідких та газоподібних вуглеводнів меншої молекулярної маси, які складають основну частку матеріалу родовищ нафти, газоконденсату і природного газу. Сам кероген у процесі цієї деструкції, яку називають «дозріванням», змінюється хімічно та структурно в процесі втрати Гідрогену й Оксигену. Його класифікують з допомогою діаграми ван Кревелена, по осі абсцис якої відкладено співвідношення числа атомів Оксигену до Карбону (O/C), а по осі ординат – Гідрогену до Карбону (H/C). Згідно з атомарними співвідношеннями, виокремлюють три групи керогену: I, II та III. Кероген I типу характеризується високим значенням співвідношення H/C, яке сягає 1,5 та більше, та малим значенням O/C – від 0,03 до 0,1 (показники H/C і O/C наведено на один атом Карбону). Продукти деградації керогену I типу збагачені довголанцюговими алканами. Для керогену II типу співвідношення H/C та O/C становлять усереднено 1,3 і 0,15 відповідно. На відміну від I типу, продукти температурної деградації II типу містять значну частку циклоalkanів та ароматичних структур, у т. ч. поліароматичних, що містять декілька конденсованих ароматичних циклів. Вміст поліконденсованих ароматичних сполук закономірно зростає із зростанням ступеня перетворення керогену. III тип відрізняється від попередніх двох малим значенням H/C (переважно меншим, ніж 1,0) та відносно високим O/C, яке коливається в межах 0,2–0,3 (Тиссо, Вельте, 1981; Vandenbroucke, Largeau, 2007).

Ця класифікація є умовною, адже вирізняються керогени, що присутні в проміжному положенні між основними типами. Наприклад, за Тиссо (Тиссо, Вельте, 1981), відомі керогени морського походження, подібні до II типу, які демонструють відчутно більші значення відношення O/C, близькі до I типу. Утім найчастіше в породах, асоційованих із родовищами викопних вуглеводнів, трапляється кероген II типу, тому подальші розрахунки і міркування будуть стосуватися саме цієї вихідної речовини.

Нагрівання керогену в ізольованому від зовнішнього середовища просторі (піролізі) багато десятиліть використовується для швидкого моделювання його перетворень в осадовій товщі. Слід, однак, мати на увазі, що безпосередня екстраполяція результатів піролітичних дослідів на природні феномени неможлива, через значні відмінності в умовах, особливо щодо температури та тривалості. Виведення кількісних закономірностей із піролітичних дослідів здається сумнівним, однак вони можуть демонструвати загальні тенденції в змінах геохімічних показників природного газу відповідно до зміни

геологічної ситуації. Натомість, термодинамічні розрахунки для простих систем можуть надавати достатньо точні відомості щодо складу хімічної системи (Хоха, 2014). На використання методів рівноважної термодинаміки значне обмеження накладає вимога щодо встановлення рівноваги в системі, бо лише за цієї умови розрахунки будуть збігатися з дослідом. Ми вважаємо, що природний газ у покладі є достатньо ізольованим від зовнішнього впливу, перебуває в пастці тривалий час і на нього впливають лише термодинамічні умови (температура та тиск) і матеріал керогену, що з ним контактує.

Щодо часу перебування, то більшість родовищ газу та газоконденсату Більче-Волицької нафтогазоносною провінції розташовані в зовнішній зоні Передкарпатського прогину, у товщах верхньоміоценових молас (тортон, сармат) і, подекуди, у породах крейди, юри та девону. Таким чином, пастка наймолодшого віку в Більче-Волицькій нафтогазоносна провінція датується віком 7,25 млн років. Найстаріша пастка зафіксована в породах нижнього та середнього девону (Локацьке газове родовище) – її вік більший, ніж 385 млн років. Нафтові родовища зосереджені переважно в межах Бориславсько-Покутської нафтогазоносною провінції, за винятком Коханівського та Лопушнрянського родовищ. Майже всі вони залягають у породах палеогену, разом із газоконденсатними, нафтогазовими, газонафтовими та нафтогазоконденсатними родовищами (Крупський, 2001). Такий значний вік продуктивних горизонтів передбачає, загалом, надзвичайно тривалий час перебування вуглеводнів в умовах відносної ізоляції, що може бути підставою для твердження про досягнення стану, близького до термодинамічної рівноваги.

Тепловий потік у межах Західного нафтогазоносного регіону коливається в межах 60–70 мВт/м²; поклади газу розташовані на глибинах \approx 1000 м, тоді як газоконденсатні та інші типи родовищ, зі значною часткою важких алканів, виявляються в межах 1000–3000 м, а нафтові – до 4000 м і глибше (Атлас..., 1998). Температури для цих глибин (взято усереднений тепловий потік 65 мВт/м²) – у межах 38–108 °С. Чим вища температура в замкненій системі, тим швидше вона досягає стану термодинамічної рівноваги. Таким чином, сумарний вплив достатньо високих температур та тривалого часу зсуває геохімічну систему газ/кероген у стан рівноваги і дає нам можливість використовувати методи рівноважної термодинаміки для опису її кількісних характеристик та загальних тенденцій у перерозподілі атомів між окремими компонентами.

Із збільшенням термічної «зрілості» газу закономірно збагачуються метаном. Цей факт підтверджено як дослідним шляхом, так і термодинамічними розрахунками (Хоха та ін., 2019). Рівень збагачення метаном визначається «сухістю» газу, яку встановлюють різними способами: відношенням вмісту метану до суми алканів від C₁ до C₅ включно або обчисленням відношення вмісту метану лише до етану (C₁/C₂), яке, за даними деяких досліджень (Prinzhofer et al., 2000), надає еквівалентну інформацію і легко корелюється з іншими геохімічними співвідношеннями. Незважаючи на поширення цього критерію, на його значення можуть впливати окремі постгенетичні явища – забруднення бактеріальним метаном у покладі, розділення під час міграції тощо. Експерименти з піролізом показали, що із зростанням «зрілості» монотонно зростає відношення ізомерної форми бутану до нормальної (i-C₄/n-C₄).

Крім зазначених відношень, для аналізу перетворень вуглеводневих сумішей у процесі їхньої еволюції використовують вологість газу, відношення етану до пропану (C_2/C_3), етану до ізобутану ($C_2/i-C_4$), метану до суми ізомерів бутану (C_1/C_4) та ін.

Серед перерахованих геохімічних критеріїв особливу увагу привертає відношення ізомерних форм бутану $i-C_4/n-C_4$. Численні дослідження з піролізу керогену засвідчили, що його значення монотонно зростає із збільшенням вологості газу (тобто інтенсивності генерування метану на одиницю маси керогену). Причиною цього явища з точки зору кінетики є відмінності в енергіях активації бутану та ізобутану, а з позицій рівноважної термодинаміки – відмінності в їхніх термодинамічних похідних. Загалом можна стверджувати, що співвідношення $i-C_4/n-C_4$ для природного газу є надійним показником «зрілості», тоді як на коефіцієнти вологості та сухості впливають як зрілість, так і міграція вуглеводнів (Prinzhofer et al., 2000; Wood, Sanei, 2016).

Тенденції в зміні значення $i-C_4/n-C_4$ щодо нормалізованого вмісту метану добре ілюструються даними з тих нафтогазових басейнів, де геологічна будова виключає фактор диференціації при міграції. Прикладом може бути склад газу Mississippian Barnett Shale в Техасі (США) (Wood, Sanei, 2016), дані для якого наведено на рис. 1.

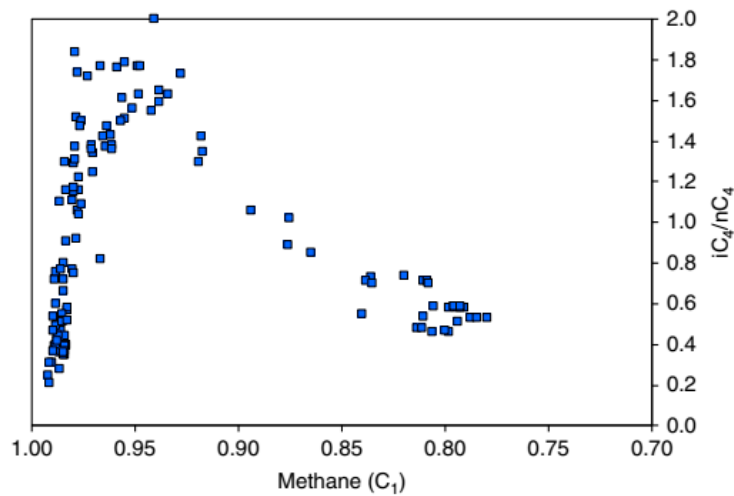


Рис. 1. Залежність коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ від нормалізованого вмісту метану для басейну «сланцевого» газу Barnett Shale в Техасі (Wood, Sanei, 2016)

Рис. 1 показує дві основні тенденції зрілості: у ділянці меншої термічної зрілості, на ранніх стадіях нафто- та газогенерування, пропорція $i-C_4/n-C_4$ зростає одночасно з ростом вмісту метану, концентрація якого і відображає ступінь «зрілості». Під час подальшого збільшення «зрілості» (за теорією органічного походження – це вікно пізньої газогенерації) співвідношення $i-C_4/n-C_4$ помітно та різко зменшується із подальшим зростанням кількості метану. Зростання значення $i-C_4/n-C_4$ за меншої термічної «зрілості» пояснюють особливостями процесу деструкції керогену, нафти або бітумів на цій

стадії. Вважається, що зміна тенденції при подальшому зростанні вмісту метану (понад 95 %) спричинюється вторинними процесами термолізу вже утвореного газу, при якому деструкція ізомерної форми бутану відбувається швидше, ніж нормальної. Таким чином, кероген не бере участі в другій стадії газогенерування.

Досліди з піролізу керогену (Prinzhofer et al., 2000; Wood, Sanei, 2016) впевнено корелюються із тенденцією зростання пропорції $i-C_4/n-C_4$ одночасно із ростом концентрації метану. Утім тенденції до подальшого зменшення $i-C_4/n-C_4$ при збільшенні вмісту метану понад 95 % дослідники не спостерігали. Причиною цього слід вважати досягнення стану, близького до рівноважного, у закритих піролітичних системах. Ця рівновага встановлюється між газовими компонентами, представленими вуглеводнями алканового ряду і неорганічними сполуками та залишком керогену. Якщо це твердження відповідає дійсності, то аналогічні тенденції мають реалізовуватися при термодинамічному моделюванні подібних систем.

Для такого моделювання ми обрали систему, яка складається з керогену II типу та газових компонентів: алканів – від метану до пентану включно, вуглекислого газу, води, сірководню та аміаку. Кероген II типу обрано з огляду на його поширення, вуглеводневі компоненти, важчі, ніж пентан, у розрахунок не вводилися. Для обчислень обрано три зони прогрітості, які характеризуються тепловими потоками 40, 75 та 100 мВт/м².

Розрахунки проведено за методикою, яку розробили автори на базі формалізму Джейнса. Вона докладно описана в публікаціях (Хоха та ін., 2019) і являє собою визначення оптимального несуперечливого розподілу п'яти елементів (C, H, O, N, S) серед 44 адитивних складових конденсованої фази (керогену II типу) та інших індивідуальних речовин, які входять у систему. Рішення шукають максимізацією ентропії, вибираючи з набору квазірівноважних проміжних рішень таке, що характеризується мінімальною енергією Гіббса. Вихідними даними для розрахунку є елементний склад незрілого керогену II типу, температура і тиск, які відповідають глибині встановлення рівноваги (залежно від зони прогрітості) та енергії Гіббса утворення для газових складових системи. Глибини взято в діапазоні від 1 до 20 км. Визначення енергії Гіббса утворення індивідуальних речовин у термобаричних умовах осадової товщі проводили за методикою, наведеною у (Хоха та ін., 2019), з автоматизацією бібліотекою CoolProp (Bell et al., 2014). Елементний склад керогену II типу для розрахунків взято з роботи (Хоха та ін., 2019).

Результати, одержані при термодинамічному моделюванні, задовільно збігаються з дослідом з піролізу керогену. На рис. 2 показано залежність коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ від вмісту метану, поданого в мольних долях, а на рис. 3 той самий коефіцієнт в одиницях моль/моль віднесено до виходу метану з керогену в ммоль/г.

Побудову рис. 3 саме в таких одиницях зроблено для порівняння з експериментальними даними з (Prinzhofer et al., 2000), яке засвідчило однаковість тенденцій із певними відмінностями в числових значеннях. Так, діапазон значення коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ у досліді та в результатах моделювання збігається з високою точністю і є в межах між 0,4–3,2 (так само, як і на рис. 2), тоді як в досліді цей діапазон становить 0,3–3,4.

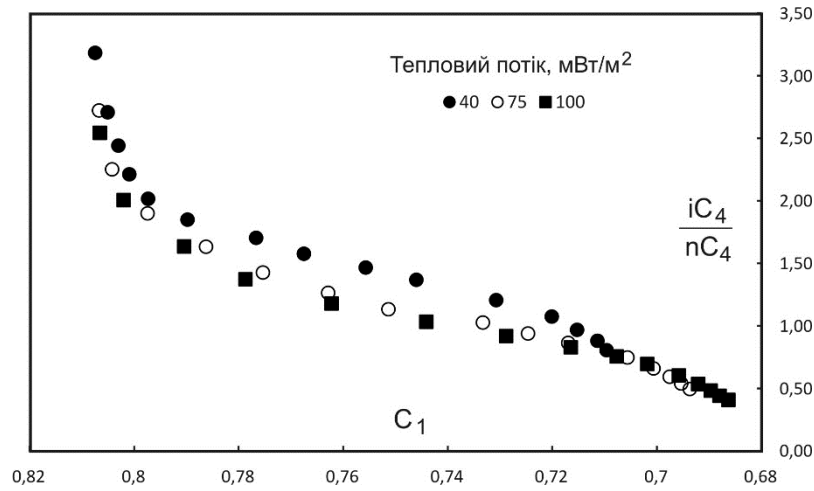


Рис. 2. Залежність коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ (моль/моль) від нормалізованого вмісту метану (моль) за результатами термодинамічного моделювання

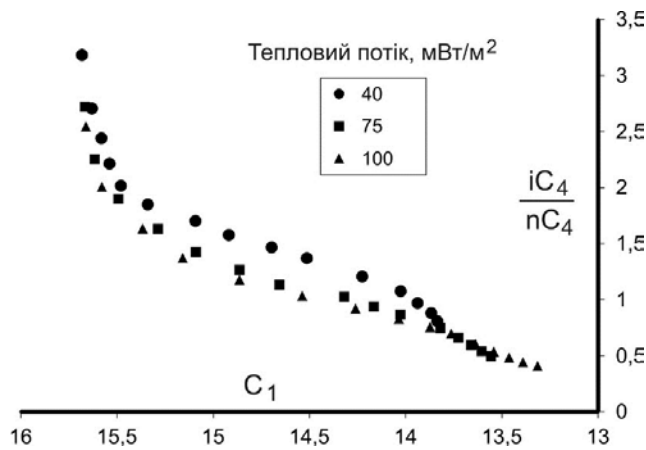


Рис. 3. Залежність коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ (моль/моль) від виходу метану з керовгену (ммоль/г) за результатами термодинамічного моделювання

Водночас об'єми метану, які генеруються з 1 г керовгену, у досліді є принаймні удвічі меншими, ніж дані, одержані при термодинамічному моделюванні. Очевидною причиною цієї відмінності є припущення про стан термодинамічної рівноваги. Розрахунки (Хоха та ін., 2019) показали, що при його досягненні майже весь Гідроген та Оксиген переходять у газову фазу із формування вуглеводневих та неуглеводневих сполук. Дослід триває обмежений час і демонструє лише тенденцію наближення до такого стану. За результатом порівняння досліді та розрахунків доходимо висновку про однаковість тенденцій і відповідність тенденції зростання коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ у міру збільшення виходу метану.

Крім вищенаведеної закономірності, коефіцієнт $i-C_4/n-C_4$ демонструє монотонну залежність від рівноважної температури, як показано на рис. 4.

Різниця між значенням коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ для різних теплових потоків значуща лише в ділянці між 90 та 300 °С; із подальшим зростанням температури відмінності нівелюються. Рис. 4 дає можливість за співвідношенням ізомерів бутану встановити рівноважну температуру утворення системи газ/кероген у покладах, за умови справедливості припущення перебування керогену в контакті із газом.

Щоб перевірити це припущення, ми обрали родовища газу, газоконденсату, нафти, а також нафтогазові, газонафтові та нафтогазоконденсатні родовища Західного нафтогазоносного регіону (Атлас..., 1998), для яких є відомості щодо вмісту ізомерних форм бутану в газовій фазі, у т. ч. розчинених газах нафтових родовищ. Загалом, такі дані виявлені для 61 родовища, з яких два було виключено, з огляду на екстремально малі значення коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$, для яких неможливо знайти відповідності за термодинамічним моделюванням. Таким чином, у розрахунок включено 59 родовищ. Для багатопластових покладів значення концентрацій ізомерних форм бутану усереднилися, і їхній розподіл показано на рис. 5.

Спираючись на дані з рис. 4 та 5, за відношенням $i-C_4/n-C_4$ вираховані рівноважні температури утворення для двох гіпотетичних теплових потоків – 75 та 100 мВт/м² (рис. 6).

Розподіл рівноважних температур утворення газів вуглеводневих родовищ Західного нафтогазоносного регіону, показаний на рис. 6, демонструє певні закономірності. Насамперед, чітко виокремлюються ділянки з високими значеннями рівноважних температур (400–600 °С), зосереджені в Бориславсько-Покутському нафтогазоносному районі, водночас газові родовища Більче-Волицького нафтогазоносного району характеризуються меншими показниками, які практично не перевищують 400 °С. Така закономірність спостерігається на обох моделях, як для 75, так і 100 мВт/м², і незначно змінюється при виборі теплового потоку.

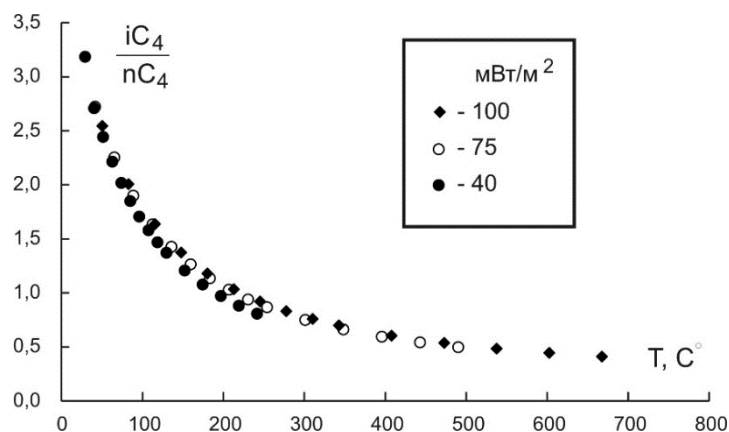


Рис. 4. Залежність відношення $i-C_4/n-C_4$ від рівноважної температури для трьох теплових потоків

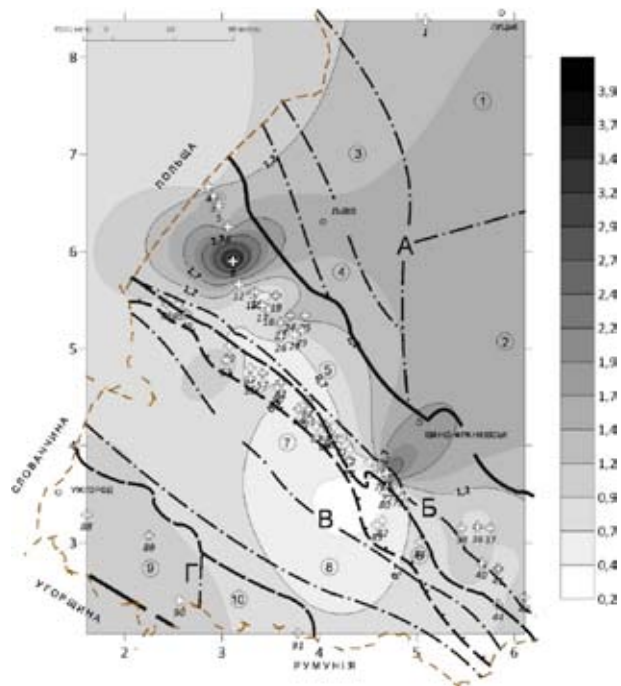


Рис. 5. Розподіл значень коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ на території Західного нафтогазоносного регіону

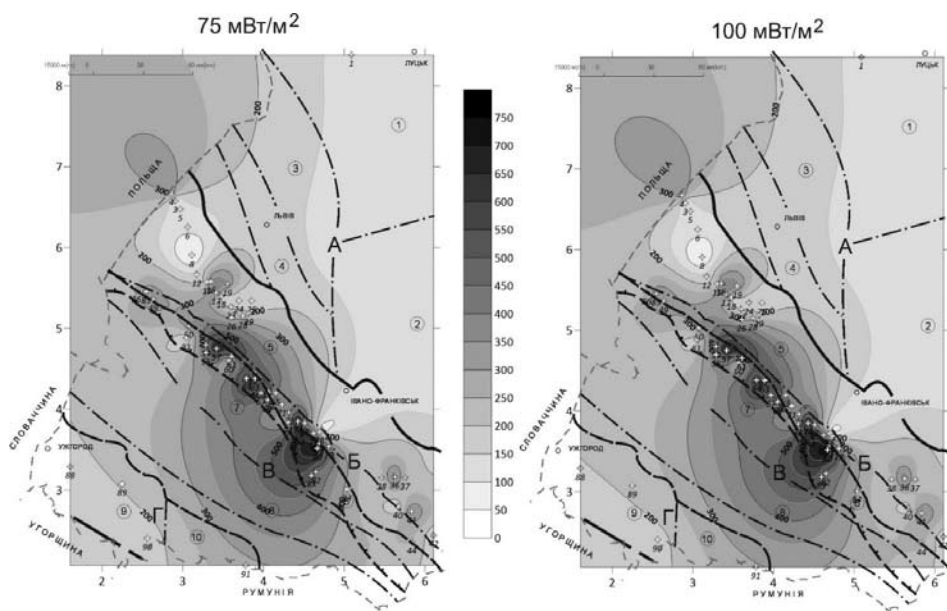


Рис. 6. Розподіл рівноважних температур утворення газів вуглеводневих родовищ Західного нафтогазоносного регіону за відношенням $i-C_4/n-C_4$

Дві ділянки з найбільшими значеннями рівноважної температури (див. рис. 6) із достатньою точністю репрезентують розташування перетинів регіональних розломів – Самбірсько-Надвірнянського з Тячівсько-Надвірнянським у районі м. Надвірна та Судово-Вишнянського з Самбірсько-Надвірнянським (Крупський, 2001). Водночас картосхеми полів рівноваги для цього регіону, обчислені за припущеннями про синтез вуглеводнів в умовах астеносфери Землі, демонструють подібну закономірність із зміщенням центрів температурних максимумів у північно-західному напрямку (Хоха, 2014).

Принциповою відмінністю розрахунку, проведеного в цій роботі, порівняно з (Хоха, 2014), є абсолютні значення температур, які в моделі глибинного походження знаходяться в діапазоні 1100–1800 °С. Передбачається, що консолідуючий вплив тиску, навіть за таких високих температур, потенціє нарощування вуглеводневого ланцюга з утворенням важких алканів. Ми припускаємо, що для моделі формалізму Джейнса, що використана для побудови рівноважних температур за співвідношенням $i-C_4/n-C_4$, діють аналогічні руйнівні сили. За прийнятою теорією, із зануренням та одночасним зростанням температури, кероген у низці деструктивних процесів спочатку утворює нафту, потім жирні гази та наприкінці – сухі гази із максимальним вмістом метану (Тиссо, Вельте, 1981). Однак це припущення не враховує впливу тиску на термодинамічну систему типу суміші вуглеводнів у рівновазі із керогеном. Із термодинамічних розрахунків, які спираються на співвідношення $i-C_4/n-C_4$, випливає, що системи в рівновазі з керогеном збільшують вміст важких органічних складових із зануренням до певної межі.

Наші попередні роботи (Хоха та ін., 2019) засвідчили, що оптимальні режими для консервації систем із вмістом важких вуглеводнів спостерігаються на глибинах 2–5 км, тобто на рівнях «нафтового вікна», причому найкращі умови відповідають найменшим значенням теплового потоку, що цілком логічно з огляду на деструктивний вплив температури за помірних тисків. У цій роботі показано, що за своїм складом гази нафтових родовищ утворюються на більших глибинах, ніж газових і газоконденсатних, а останні займають проміжне положення. При цьому збільшення температури є фактором, який очевидно сприяє утворенню важких вуглеводнів в умовах зростання тиску. Якщо оцінювати глибини утворення сумішей вуглеводнів у рівновазі із керогеном (див. рис. 5), то нафта синтезована на глибинах 12–17 км, газоконденсат – 10–12 км, а газ – 6–8 км.

Значні тиски та температурні параметри, які відповідають умовам утворення алканів родовищ вуглеводнів Західного нафтогазоносного регіону, суттєво відмінні від тих, що реалізовані в пастках. Слід допустити, що ці відмінності є наслідком міграції вуглеводневого флюїду від ділянки утворення до пастки. Факт міграції опосередковано підтверджується діаграмою залежності коефіцієнта $i-C_4/n-C_4$ родовищ цього регіону від нормалізованого вмісту метану. Крім того, на міграцію вказує і локалізація ділянок найбільших температур на перетинах регіональних розломів. Пропорція ізомерів бутану є своєрідним відбитком, який зафіксував у часі реальні умови утворення вуглеводнів Західного нафтогазоносного регіону.

Сумарний компонентний склад газів нафтогазових родовищ при термодинамічному аналізі вказує як на можливість біогенного, так і на ймовірність

абіогенного походження («полігенез нафти»). Обмеженням цих припущень є сама модель, яка передбачає перебування в рівновазі системи, що складається з керогену та вуглеводневих газів. Якщо гази мігрують, а кероген залишається в зоні синтезу, то система починає прямувати до нової рівноваги, яка характеризуватиметься іншим розподілом елементів між складовими системами. Із природних систем ця модель найкраще відповідатиме «сланцевим» газу і нафті, де така рівновага реалізується в закритих порох.

- Атлас родовищ нафти і газу України* (Т. 4). (1998). Львів: Центр Європи.
- Крупський, Ю. З. (2001). *Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України*. Київ: УкрДГРІ.
- Тиссо, Б., Вельте, Д. (1981). *Образование и распространение нефти*. Москва: Мир.
- Хоха, Ю. В. (2014). *Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності*. Київ: Наукова думка.
- Хоха, Ю. В., Любчак, О. В., Яковенко, М. Б. (2019). Термодинаміка трансформації керогену II типу. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3 (179), 25–40.
- Bell, I. H., Wronski, J., Quoilin, S., & Lemort, V. (2014). Pure and Pseudo-Pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (6), 2498–2508.
- Prinzhofer, A., & Battani, A. (2003). Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 58 (2), 299–311.
- Prinzhofer, A., Mello, M. R., & Takaki, T. (2000). Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates. *AAPG Bulletin*, 84 (8), 1152–1172.
- Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38, 719–833.
- Wood, J. M., & Sanei, H. (2016). Secondary migration and leakage of methane from a major tight-gas system. *Nature Communications*, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms13614>

Стаття надійшла:
17.10.2019

**Yurii KHOKHA, Myroslava YAKOVENKO,
Oleksandr LYUBCHAK, Dmytro BRYK**

**EQUILIBRIUM TEMPERATURES
OF HYDROCARBON GAS FORMATION IN SEDIMENTARY STRATA
OF THE WESTERN OIL AND GAS REGION OF UKRAINE
(according to thermodynamic modelling)**

The article reviews the question of interpretation of natural gases component composition from the aspect of their evolution. The parameters available for study, which show a strong correlation with the conditions of formation, migration and accumulation of natural hydrocarbon gases, are selected.

Among these parameters, the ratio of the butanes isomeric form ($i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$) was selected for thermodynamic analysis as a dependable indicator of the kerogen degradations temperature regime. It is shown that the dependence of the $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ ratio on the normalized methane content shows the trend of increasing kerogen maturity, and deviations from this trend indicate a distant migration of hydrocarbon fluid from the formation zone to the current deposit.

Analysis of the residence and thermodynamic conditions of hydrocarbons in the deposits of the Western oil and gas region showed that kerogen/gas systems are in a state close to equilibrium, in terms of thermodynamics.

The composition of the gas/kerogen equilibrium system in the conditions of sedimentary thickness for two heat fluxes – 75 and 100 mW/m² was calculated by the method based on Jaynes's formalism. Among hydrocarbons in gases, the content of isomeric forms of butane and pentane, as well as methane, ethane and propane was calculated. The results of the calculations revealed a monotonic dependence of the equilibrium temperature and depth of formation on the ratio of isobutane to n-butane. It was found that the results of thermodynamic calculations coincide with experiments on kerosene pyrolysis and correlate with studies of the composition and residence of natural gases.

Equilibrium formation temperatures were determined for 59 gas, oil and gas condensate fields of the Western oil and gas region, the information on which contained data on the *i*-C₄/*n*-C₄ ratio. Based on the results of calculations, maps of these temperatures distribution within the region were constructed.

The analysis of the maps showed the presence of two distinct temperature maxima, which are concentrated in the Boryslav-Pokuttya oil and gas region and are located at the intersection of regional faults. It has been suggested that the hydrocarbon source is significantly distant from modern deposits for the study region. The results of the calculation are compared with the data obtained using the model of fossil hydrocarbons inorganic origin.

Keywords: butane isomers, gas evolution, formation temperature, Jaynes's formalism.