

Юрій ХОХА, Олександр ЛЮБЧАК, Мирослава ЯКОВЕНКО

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

ГАЗОГЕНЕРАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ БІТУМІНОЗНИХ АРГІЛІТІВ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ ЗА ФОРМАЛІЗМОМ ДЖЕЙНСА

Проаналізовані літературні джерела та встановлені основні критерії визначення газогенераційного потенціалу порід. Зроблено спробу розширити спектр цих критеріїв, використовуючи відомості щодо елементного складу органічної речовини, розсіяної в породах. Розрахунки проведені на базі рівноважної термодинаміки в поєднанні з формалізмом Джейнса. Результати розрахунків порівнювали з результатами, одержаними методом Рок-Евал. Виявлено, що обчислення термодинамічним методом дає занижені результати щодо кількості газу, генерованого органічною речовиною. Натомість він дозволяє встановлювати зміни хімічної структури органічної речовини порід. Окреслено шляхи вдосконалення методу.

Ключові слова: газогенераційний потенціал, формалізм Джейнса, рівноважна термодинаміка, розсіяна органічна речовина

Постановка проблеми. Аналіз вітчизняних та зарубіжних джерел (Лебега, 2017, Крупський і ін., 2014) показує спектр параметрів, що використовуються як критерії нафтогазоносності та за якими встановлюють газогенераційний потенціал сланцюватих порід, насичених органічною речовиною (у т. ч. й бітумами). Базовою вимогою слід вважати факт наявності бітумогазоносних літолого-стратиграфічних комплексів осадових порід, представлених чорними сланцями та аргілітами. Решту параметрів можна умовно розділити на дві групи: характеристики органічної речовини (ОР) та властивості порід, що її містять.

Перша група – це коли вміст органічного вуглецю більший ніж 0,5 %; достатня термальна зрілість порід – показник відбиття вітриніту R^o понад 0,5 %, стадія катагенезу від раннього мезокатагенезу MK_2 до раннього апокатагенезу AK_1 (за Н. Б. Вассоєвичем, А. Е. Конторовичем та М. В. Лопатіним).

Друга група являє собою суму геологічних критеріїв, таких як: глибина залягання (1,5–4 км), товщина продуктивного горизонту понад 30 м; мінералогічно-петрографічна характеристика порід; пористість та щільність; підвищені значення теплового потоку з надр тощо. Крім того, до неї входять параметри, що обумовлюють можливість та легкість вилучення вуглеводнів із порід продуктивної товщі, до прикладу, достатній вміст кварцової складової, що визначає крихкість порід; наявність аномально високих пластових

тисків і т. д. Чинники, які впливають на цінність газосланцевих родовищ, поділяють на чотири групи: геолого-фізичні, фізико-хімічні, технологічні та еколого-економічні (Лебега, 2017).

При визначенні здатності ОР до газогенерації слід вважати найбільш значимим вміст органічної речовини (ТОС) та глибину її перетворення, яка традиційно виражається показником відбиття вітриніту. Для встановлення значення ТОС використовують методику піролізу Rock-Eval (Tissot, Welte, 1984), яка, крім того, надає додаткові відомості щодо властивостей та газогенераційного потенціалу досліджуваного зразка за піками S_1 , S_2 та S_4 , такі як індекс продуктивності або водневий індекс.

Незважаючи на розвиток та загальне визнання методів піролізу як інструменту для встановлення здатності ОР до утворення вуглеводнів, ми вважаємо, що в цьому методі не враховується важлива характеристика ОР – її елементний склад. Із загальних міркувань зрозуміло, що вихідний розподіл елементів, що утворюють адитивні функціональні групи, з яких складена структура ОР, безпосередньо впливатимуть як на характеристику вихідної речовини, так і на продукти, що утворюватимуться з неї під час катагенетичних трансформацій.

Для окремих компонентів складної суміші ОР, які традиційно вважаються протосполуками в нафтогазогенезисі, процеси зміни елементного та структурного складу при катагенезі частково досліджені. Це стосується, насамперед, гумінових кислот та лігніну, виокремлення та очищення яких є порівняно нескладним процесом (Humic acids..., 2001). Ці дослідження показали кореляції між змінами в розподілі аналітико-функціональних груп гумінових кислот та їхнім газогенераційним потенціалом (Хоха і ін., 2018). Коректне з точки зору чистоти експерименту виокремлення бітумів становить проблему, з огляду на деструктивний вплив розчинників та температурного фактора на первинний матеріал. У кінцевому результаті зразок, що одержується при тривалій екстракції в жорсткому режимі, буде суттєво відрізнитись за складом від первинного бітуму.

З іншого боку, рівноважна термодинаміка дає можливість встановлювати склад нерегулярного полімеру, яким і є бітум розсіяної ОР, у рівновазі із газами, без застосування деструктивних лабораторних методик (Любчак і ін., 2018, Хоха, 2014). Для досягнення цієї мети слід застосувати формалізм Джейнса, який дає можливість встановити найбільш імовірний розподіл функціональних груп компонента, що не стискається (порода, кероген або бітум – тобто рідка чи тверда речовина) у рівновазі з газами за обраної температури та тиску в стані термодинамічної рівноваги.

Застосування методів термодинаміки дає можливість відмовитися від розрахунків, які спираються на кінетичні рівняння, що виводяться з результатів експериментів, переважно – піролізу, для окремих класів викопної ОР (Behar et al., 2010). Найбільш тривалі досліді сягали 5 років, тоді як час перебування органічної речовини в породі вимірюється геологічними масштабами, тобто мільйонами років. Екстраполяція в тисячі разів є небезпечним базисом для проведення обчислень.

Історія вивчення проблеми. Упродовж останніх десятиріч в усьому світі триває інтенсивне вивчення бітумінозних порід, з огляду на їхню по-

тенційну нафтогазоносність. Ці роботи особливо інтенсифікувалися після розробки та широкого впровадження в практику методів видобутку із чорносланцевих товщ горючих газів та, пізніше, рідких вуглеводнів.

На території України наявна низка геологічних об'єктів різного ступеня перспективності, які містять бітумінозні породи, що за своїми характеристиками, згідно з прийнятими сьогодні уявленнями, можуть бути джерелом рідких та газоподібних вуглеводнів. Серед таких об'єктів слід відзначити (Дякончук, Кузьменко, 2015, Крупський і ін., 2014):

- чорносланцеві товщі девону і карбону Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) – глибина залягання (у прибортових частинах) 2–4 км, складені з чорних сланців, аргілітів та алевролітів, $C_{\text{орг}}$ 1,5–2,3 %;

- чорносланцеві породи венду, нижнього кембрію та силуру Волино-Поділля – глибина залягання (у південно-західній частині Східноєвропейської платформи) 2–4 км, складені з чорних гідрослюдистих аргілітів, $C_{\text{орг}}$ у відкладах силуру 0,2–1,5 %, $C_{\text{орг}}$ венду 1,2–3 %.

- менілітова світа олігоцену Карпат – товщина до 1,5 км, $C_{\text{орг}}$ 4–8 %.

В Україні саме бітумінозні аргіліти менілітової світи Карпат слід вважати одними з найбільш збагачених органічною речовиною. Ці сланці залягають на різних глибинах у різних тектонічних поверхах Внутрішньої зони Передкарпатського прогину і Скибової зони Карпат та подекуди виходять на денну поверхню. Це робить їх зручним об'єктом для досліджень. За даними численних досліджень, саме менілітова вважається основною нафтоматеринською світою Західного нафтогазоносного регіону України (Крупський і ін., 2014). Отже, дослідження ОР цього геологічного утворення дає змогу оцінити перспективи нафто- та газозносності значної частини Західного регіону. І хоча до менілітових відкладів приурочені переважно нафтові родовища Бориславо-Покутського НГР, на кшталт Рожнятівського або Спаського-Глибинного (Крупський, 2001), вивчення газогенераційного потенціалу ОР методами рівноважної термодинаміки може стати першим кроком до розробки методу встановлення її нафтогенераційної здатності.

Відомо, що менілітові сланці Українських Карпат – чорні та темно-сірі аргіліти, які складають значну частку менілітової світи олігоцену Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Складчастих Карпат. Як уже зазначалося, основні поклади Бориславсько-Покутської зони, що приурочені до менілітової товщі, характеризуються рідкою фазою корисної копалини, утім трапляються й окремі поклади газу, переважно на Вигодській ділянці. Крім того, наявні нечисленні газоконденсатні поклади в межах району. Усі вони розкриті на незначних глибинах (до 1650 м) (Крупський, 2001).

Катагенетичні перетворення ОР менілітової світи вивчалися методом Rock-Eval (Petroleum generation..., 1998). За даними цього дослідження встановлено, що $T_{\text{макс}}$ знаходиться в діапазоні 457–500 °С, що відповідає зоні генерування газу. У літературі (Габинет и др., 1976) наведені детальні мінералого-геохімічні дослідження аргілітів менілітової світи Передкарпатського прогину окремо по верхній, середній та нижній підсвітах, для яких встановлений вміст $C_{\text{орг}}$ суму бітумоїдних речовин та окремі фракції, залежно від природи екстрагента (хлороформ, спиртобензольна суміш). Аналогічна робота виконана і для кросненської світи.

Мета цієї роботи – методами рівноважної термодинаміки та формалізму Джейнса встановити вплив елементного складу бітуму, розсіяного в мінеральній матриці порід, та температури катагенезу на склад та кількість газу, який генерується з нього.

Виклад основного матеріалу. Для проведення досліджень ми виокремили дві ділянки для відбору проб. Перша ділянка розташовувалася біля смт Верхнє Синьовидне. Опорні точки та місця відбору проб показано на рис. 1.

За мостом через р. Опір (позначка 1 на рис. 1) починається селище Верхнє Синьовидне, розташоване на другій надзаплавній терасі р. Стрий. На його південній околиці праворуч добре виділяється в рельєфі третя тераса висотою приблизно 25 м. Із цієї тераси добре спостерігається крутий правий берег ріки з еоцен-олігоценовим розрізом, включно з нижньоменілітовими відкладами. Рух відбувався вздовж берега р. Опір, напрямом – проти течії. Ми вибрали дві точки для відбору проб, що позначені 3 та 4 на рис. 1.

Ліворуч, біля залізничного тунелю, є два великі відслонення вигодських пісковиків, які залягають майже горизонтально. Далі догори по ріці вирізняються окремі гривки тих самих пісковиків. Після закритої ділянки видно блакитно-сірі відслонення, що починаються від берегового урвища. За ними, біля початку пологої сідловини, розміщені щільні роговики (кременистий горизонт) основи менілітової світи, а далі тягнуться виходи чорних менілітових сланців. У наступному зниженні берега розвинуті лоп'янецькі верстви, які утворюють ядро синкліналі. Ще далі на південь, там, де починається підйом на пологу височину, у відслоненнях знову є менілітові сланці, які утворюють полого південне крило та широку основу Побужської антикліналі.

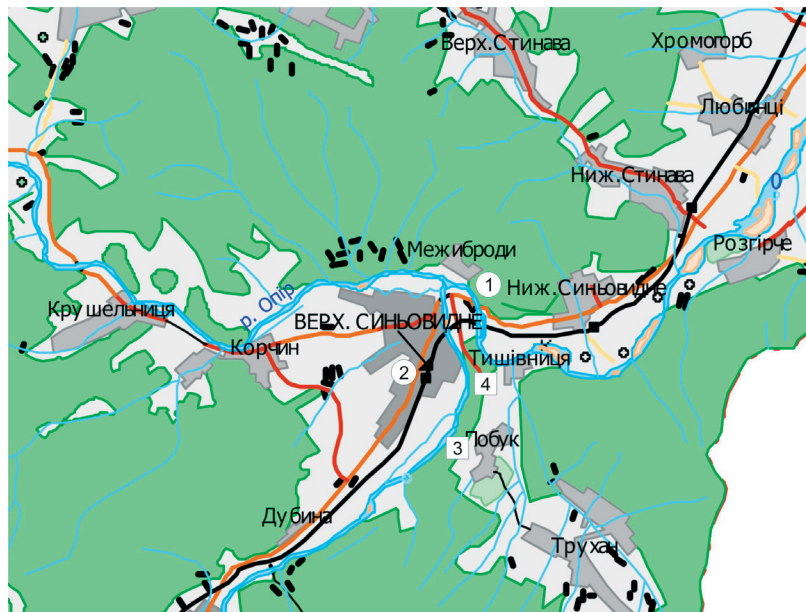


Рис. 1. Маршрут та місця відбору зразків у смт Верхнє Синьовидне Сколівського району Львівської області:

1 – міст через р. Опір; 2 – залізнична станція; 3, 4 – місця відбору проб

Для доступу до невивітрілих зразків менілітових сланців ми робили розчистку на відслоненні завглибшки до 30 см, звідки виймали зразки сланців (окремі плитки) по 1,5–2 кг з кожної точки.

Другою ділянкою, де відбувався відбір проб, була р. Східничанка, що протікає вздовж смт Східниця Львівської області. Місця відбору проб показані на рис. 2.

Якщо в першій точці відбору р. Східничанка лише незначно відкривала прошарки чорних менілітових сланців, то із подальшим рухом проти течії доступ до самих сланців ставав легшим, а товщина прошарків збільшувалася.

Умови відбору проб та їхній склад дещо відрізнялися, з огляду на відмінність умов відбору, проте, як для смт Верхнє Синьовидне, так і для смт Східниця, під час здійснення маршрутів було встановлено подібність умов залягання.

Породи в межах світ утворюють пачки порід, які ритмічно чергуються, різняться між собою не тільки ритмами, але й кольором та текстурою. Так, ми розрізняли пачки сіро-зелених аргілітів, кремнисто-мергелистих порід, піщаників тощо.

Як показали дослідження, органічна речовина сланців характеризується дуже складною природою їхнього утворення. Лише невелика частина органічної маси утворює взаємозалежні гумінові та бітумні речовини, які порівняно легко екстрагуються органічними розчинниками (спиртобензолом, хлороформом) і лужними водяними розчинами. Сумарний вміст гумінових і бітумних речовин разом зі сланцевою смолою складає 6–10 % на органічну масу. Основна ж її маса близько 90 % становить щільно сконденсовану систему, яка може бути зруйнована лише за температури піролізу органічної речовини. Лабораторні дослідження екстракції органічними розчинниками, а також результати досліджень в умовах високих тисків і температур свідчать про досить стійкий зв'язок мінеральної й органічної маси менілітових сланців Карпат.

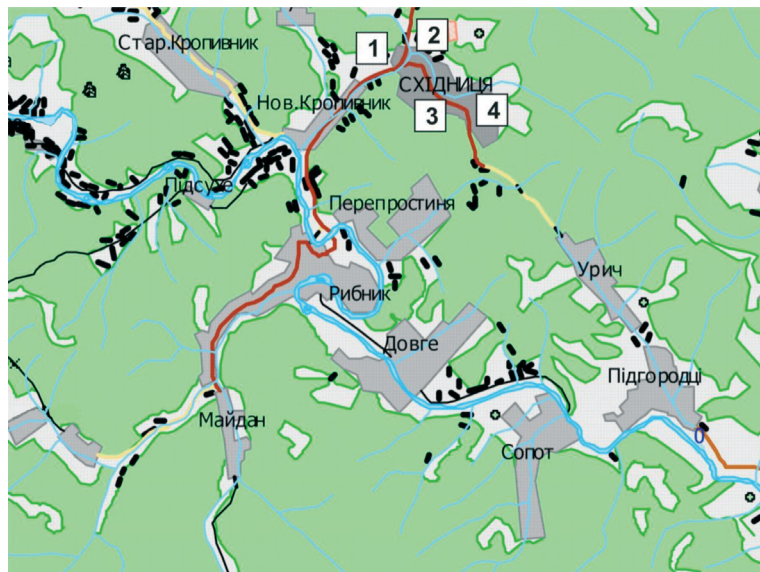


Рис. 2. Маршрут та точки відбору зразків у смт Східниця, Львівська область

Встановлено, що загальна середньозважена зольність, перелічена на суху масу, коливається від 84,5 до 88,0 %, а зольність сланців, відділених від порожніх порід – 81,1–84,3 % (тобто, ненабагато менша).

Вологість сланців визначалася висушуванням проб за температури 105 °С. Вона коливається від 0,4–0,7 до 5–6 %. За даними попередніх досліджень, вологість кернових проб 1,5–2,5 %, проте у пробах, відібраних із відслонень, вологість досягала 5–6 %.

Елементний склад органічної речовини менілітових сланців (за усередненими літературними даними) можна схарактеризувати так: вміст Карбону змінюється в межах від 57,1 до 78,7 % (середній 65–72 %), Гідрогену – від 5,8 до 8,1 % (середній 6,5–6,8 %); Сульфору (органічного) – від 3,2 до 7,9 % (середній 4–5 %), Нітрогену – від 0,2 до 3,1 % (середній 1–2 %), Оксигену – 6,8–30,1 % (середній 15–20 %).

Мінеральна складова менілітових сланців (фракція менш ніж 0,001 мм) досліджувалася методом рентгеноструктурного аналізу (лабораторія рентгеноструктурного аналізу відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ІГГК НАН України, аналітик к. геол. н. Я. В. Яремчук). Паралельно досліджували зразки вихідного й орієнтованого препаратів – нативного та після обробки (насичення етиленгліколем для отримання діагностичних ознак щодо вмісту монтморилоніту та відпалення за температури 550 °С упродовж 1 год для отримання точних діагностичних ознак каолініту. Це традиційні методи вивчення лабільних структур глинистих мінералів.

Для проб, відібраних у смт Верхнє Синьовидне (відслонення вздовж р. Опір) одержані такі відомості (для неорієнтованого препарату).

На дифрактометричних кривих вихідних зразків (неорієнтованого препарату) менілітових сланців (фракція менш ніж 0,001 мм), одержаних із відслонень р. Опір, чітко виділяються серії базальних рефлексів кварцу (0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,1812 нм), польового шпату (плагіоклазу) (0,318 нм) та гідрослюди (0,99; 0,449; 0,255 нм) (рис. 3).

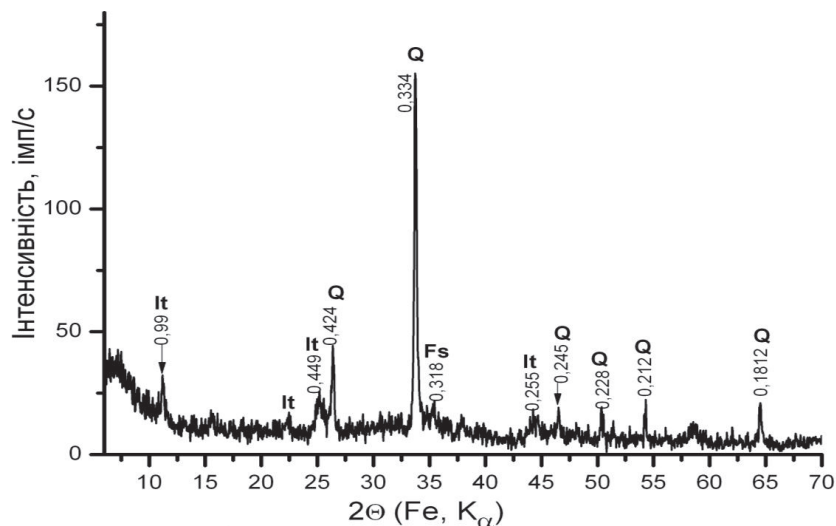


Рис. 3. Дифрактограма неорієнтованого препарату бітумінозного аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм). Проба 2, смт Верхнє Синьовидне, р. Опір. Мінеральний склад: Q – кварц; Fs – польові шпати (плагіоклаз); It – гідрослюда

Порівняльний графік залежності піків інтенсивностей вихідного та орієнтованого препарату зразків бітумінозного аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм, смт Верхнє Синьовидне) до обробки (вихідний, повітряно-сухий) та після обробки (насичений етиленгліколем та відпалений за $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) наведений на рис. 4. На дифрактометричних кривих первинних та орієнтованих зразків зафіксовано серії базальних рефлексів, за якими ідентифікуються гідрослюда (0,99; 0,49; 0,44; 0,33 нм), монтморилоніт (1,42 нм), каолініт (0,702; 0,357 нм), а також кварц (0,424; 0,334 нм) та ярозит (0,57; 0,5; 0,311; 0,307 нм). Наявність міжплощинних відстаней гідрослюди 0,44 та 0,33 нм дає змогу діагностувати цей мінерал як діоктаедричний різновид слюди типу іліту. Насичення етиленгліколем дає можливість визначити монтморилоніт за зміщенням піків, а відпалюванням (тривалість 1 год) ідентифікуємо каолініт, пік якого зникає після термічної обробки. Встановлено, що зразки, одержані з відслонень р. Опір, містять ярозит, якого не знайдено в пробах з р. Східничанка.

Аналогічні рентгенфазові дослідження проведено і для зразків бітумінозного аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм), одержаних із відслонень р. Східничанки, смт Східниця (рис. 5, 6).

Аналіз та порівняння дифрактограм для неорієнтованого та орієнтованих проб (до та після обробки реагентом та відпалення) аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм) смт Східниця показали подібні результати, як і в зразках бітумінозного аргіліту смт Верхнє Синьовидне. Проте відмінністю є наявність у неорієнтованому зразку, одержаному в смт Східниця, кальциту, який діагностується за базальним рефлексом 0,301 нм, та відсутність ярозиту.

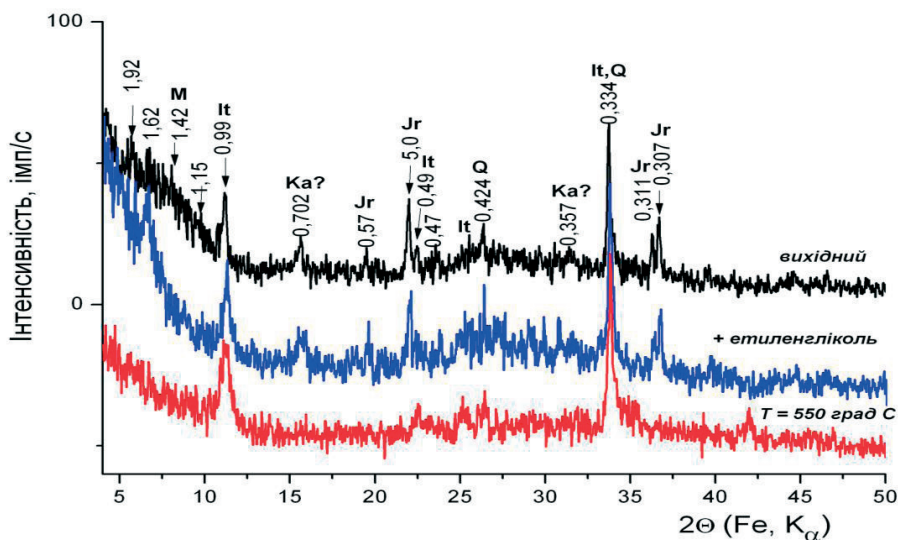


Рис. 4. Дифрактограма орієнтованого препарату бітумінозного аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм) до обробки (вихідний, повітряно-сухий) та після обробки (насичений етиленгліколем і відпалений за $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Проба 2, смт Верхнє Синьовидне, р. Опір.

Мінеральний склад: М – монтморилоніт; Іт – гідрослюда; Ка – каолініт?; Q – кварц; Яр – ярозит

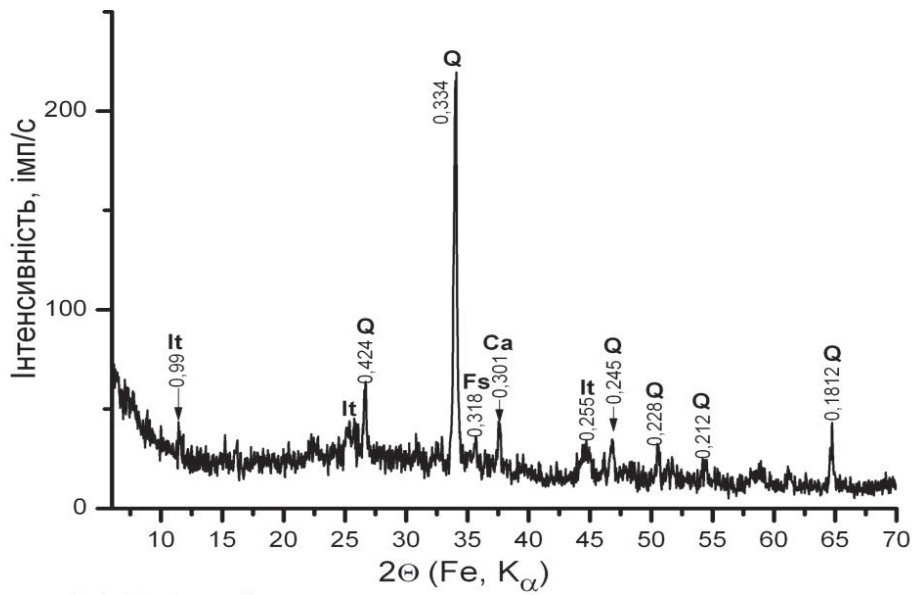


Рис. 5. Дифрактограма неорієнтованого препарату бітумінозного аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм). Проба 1, смт Східниця, р. Східничанка. Мінеральний склад: Q – кварц; Ca – кальцит; Fs – польові шпати (плагіоклаз); It – гідрослюда

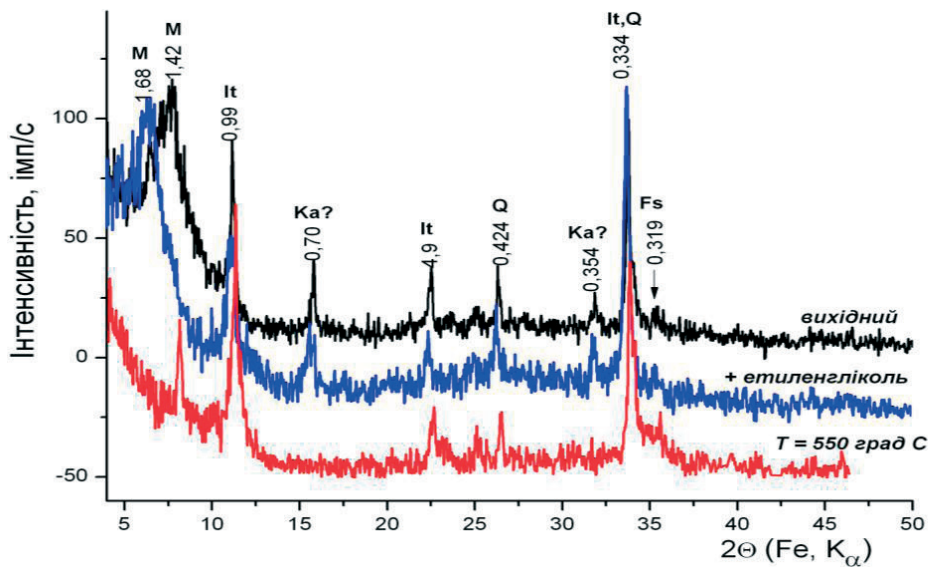


Рис. 6. Дифрактограма орієнтованого препарату бітумінозного аргіліту менілітової світи (фракція менш ніж 0,001 мм) до обробки (вихідний, повітряно-сухий) та після (насичений етиленгліколем та відпалений за $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$). Проба 1, смт. Східниця, р. Східничанка.

Мінеральний склад: M – монтморилоніт; It – гідрослюда; Ka – каолініт?; Q – кварц; Fs – польові шпати (плагіоклаз)

Отже, основними складовими мінеральної частини досліджуваних бітумінозних аргілітів менілітової світи є глинисті мінерали: гідрослюда, монтморилоніт, каолініт. Серед неглинистих мінералів трапляються: кварц, польові шпати (плагіоклаз), іноді кальцит та ярозит.

Для визначення складу рівноважної системи, що складається з розсіяної органічної речовини та газу, була використана методика, яка базується на формалізмі Джейнса (Любчак і ін., 2018).

Вихідними даними для розрахунку став елементний склад бітумоїдів менілітових сланців Українських Карпат, а також температура та тиск, за яких відбувалося його перетворення. Бітумоїди являють собою складну суміш органічних речовин, здатних екстрагуватися розчинниками. Визначити окремі сполуки, з яких він складається, фактично неможливо, тому ми розраховуємо не сам хімічний склад, а співвідношення атомарних груп, з яких складається бітум.

Ми розглянули групи атомів, що складаються з Карбону, Гідрогену, Оксигену, Нітрогену та Сульфуру. Вихідними даними є масовий вміст п'яти елементів (виражений у відсотках), які складають ОР.

Ми використали адитивно-груповий метод розрахунку енергії Гіббса за Д. В. ван Кревеленом (Van Krevelen, Chermín, 1951) для 44 аналітико-функціональних груп, що формують гомологічні ряди алканів, алкенів, алкінів, ароматичних структур, гетероциклічних (киснево-, азото- та сірковмісних), карбонільних та карбоксильних груп, ациклічних груп, що містять Сульфур, Нітроген та Оксиген, у межах температур 300–600 К (27–327 °С). Кожен розрахунок завершувався отриманням результатів, які заносилися в проміжну таблицю.

Після одержання початкових даних відбувалося сортування результатів та як найбільш надійний обирався той, що мав найменшу енергію Гіббса за максимальної ентропії. Наявність такої кількості результатів свідчить: поперше, про ймовірність існування множини метастабільних станів ОР, а подруге, про особливості 5-вимірного простору, у якому і відбувається пошук рішення. Результатом розрахунку є відносний вміст функціональних груп в ОР залежно від температури в стані термодинамічної рівноваги.

Аналітичний вираз, за яким обчислені концентрації газів (мольні частки v_i), що знаходяться в рівновазі з ОР, має таку форму:

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

де R – універсальна газова константа, $R = 8,31441$ Дж/(моль \times К); T – температура, К; $^P a_i$ – 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 мінімізації варіацій функції:

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

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

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

умовні позначення ідентичні (1).

Кількісно вміст окремих газів визначався так: спочатку обчислювали загальну енергію Гіббса одного стандартного метра кубічного газу заданої пропорції (1-2). Визначали цей параметр за рівнянням стану (Хоха, 2014), оскільки активність речовини в газовій фазі сильно залежить від тиску, на відміну від твердої речовини, коефіцієнт активності якої приймаємо рівним одиниці.

У свою чергу, відношення енергії Гіббса 1 кілограма бітуму (для якого і проводилися розрахунки) до загальної енергії Гіббса одного стандартного м³ дає газогенераційний потенціал у розмірності м³/кг.

Результати обчислень. У роботі використані значення елементного складу бітумної частини менілітових сланців. За основу взяті середні значення такого елементного складу у відсотках: С – 59,23; Н – 8,00; О – 25,66; N – 1,09; S – 6,02 на горючу масу. Результатом розрахунку є відносні мольні частки для 44 груп атомів на 1 моль – тобто, розподіл елементів по групах атомів. Для перевірки коректності результатів робився розрахунок на 1 кг горючої маси. Розрахунок проводився для тиску 1 бар та температури в діапазоні від 300 до 600 К з кроком у 50 градусів.

Як і очікувалося, із зростанням рівноважної температури енергія Гіббса збільшується за лінійною залежністю $\Delta_p G = 82,942 \times T - 95\,916$ з достовірністю апроксимації $R^2 = 1$. Залежність ентропії від температури (рис. 7) має складніший характер, який, за нашими міркуваннями, пов'язаний з активізацією процесів внутрішньомолекулярних перетворень в діапазоні температур 450–550 К.

Зі збільшенням температури впорядкованість нерегулярного полімеру зменшується. За визначенням залежність хімічного потенціалу Планка від температури має вигляд $\lambda_i = a/T + b$. Коефіцієнти достовірності апроксимації (R^2) наведені в табл. 1.

Виходячи з теорії статистичної фізики, залежність хімічного потенціалу (Дж/моль) елементів, що складають ОР, у т. ч. і бітуми менілітових сланців, має бути лінійною від зворотної температури ($1/T$). Як свідчать результати

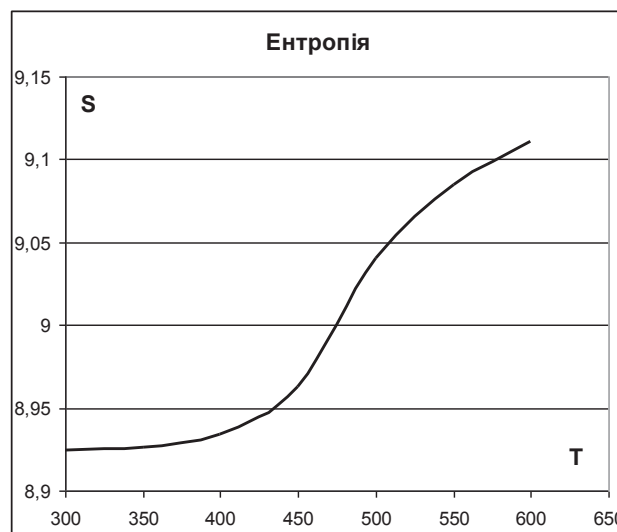


Рис. 7. Залежність ентропії системи від температури

Т а б л и ц я 1. Коефіцієнти лінійного рівняння для визначення потенціалу Планка елементів

Елемент	a , Дж · К/(моль)	b , Дж/моль	R^2
C	-9047,4	4,4078	0,9992
H	-1260,8	0,3904	0,9222
O	20744	-0,5072	0,9997
N	-17919	7,6883	0,9969
S	-11709	13,506	0,9930

розрахунку хімічних потенціалів для Карбону, Нітрогену, Оксигену, Сульфур та Гідрогену, така залежність існує (див. табл. 1). Незначне відхилення від лінійності показує Гідроген. Це пояснюється тим, що для опису його властивостей потрібно додатково користуватись поправками з квантової механіки, що пов'язано із його незначною відносною атомарною масою.

Розрахунок газогенераційної властивості бітуму менілітових сланців за формулами 1, 2 дав наступну залежність кількості газу в стандартних м³ на 1 кг бітуму із заданим елементним складом від температури в стані термодинамічної рівноваги (рис. 8).

Окремі результати розрахунку для слабкопрогрітої ділянки земної кори наведено у табл. 2 (вилучені активності газових компонентів та сумарний ізобарно-ізотермічний потенціал бітуму та газової суміші).

Одержані результати засвідчують, що із збільшенням температури (відповідно й глибини) об'єм газу, що існує в рівновазі з бітумом менілітових сланців, зменшується фактично на два порядки (у 100 разів). Це пояснюється внутрішньомолекулярними перебудовами речовини бітумів, яку прийнято вважати складним нерегулярним полімером. Такі перетворення спрямовані в бік зменшення відносного вмісту метилового (-CH₃) радикала та збільшення ароматизації циклічних структур, які порівняно з алканами є більш стійкими за значних температур, що реалізуються в земній корі.

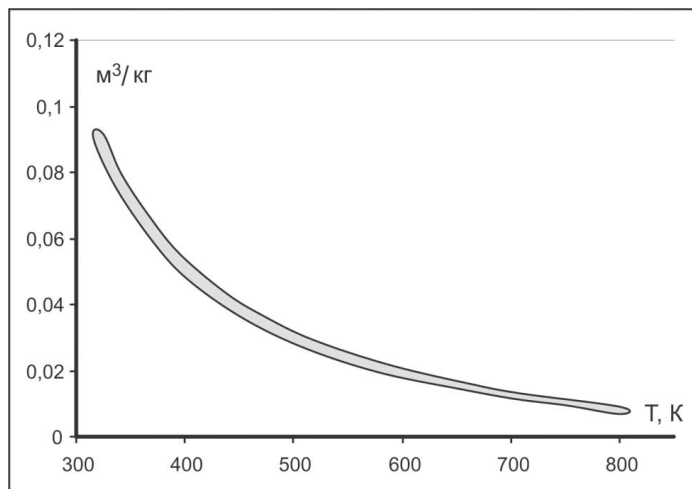


Рис. 8. Об'єм газу, що генерується 1 кг бітумоїдів, як функція температури

Т а б л и ц я 2. Розрахунок рівноважного складу системи бітум менілітових сланців–газ для граничних термобаричних умов земної кори (слабкопрогріта ділянка)

H, км	T, К	P, МПа	Мольна частка			газ/бітум, м ³ /кг	Абсолютне значення, м ³ /кг		
			CH ₄	N ₂	CO ₂		CH ₄	N ₂	CO ₂
1	2	3	7	8	9	12	13	14	15
1	325	26,6	0,206	0,720	0,074	0,0863	0,0178	0,0621	0,0064
2	350	53,1	0,226	0,688	0,086	0,0723	0,0163	0,0497	0,0062
3	375	79,6	0,245	0,655	0,101	0,0616	0,0151	0,0403	0,0062
4	400	106,1	0,262	0,626	0,112	0,0531	0,0139	0,0333	0,0059
5	425	132,6	0,275	0,602	0,124	0,0463	0,0127	0,0279	0,0057
6	450	159,1	0,287	0,578	0,135	0,0407	0,0117	0,0235	0,0055
7	475	185,6	0,296	0,559	0,145	0,0360	0,0107	0,0201	0,0052
8	500	212,1	0,305	0,539	0,156	0,0320	0,0098	0,0172	0,0050
9	525	238,6	0,313	0,522	0,164	0,0285	0,0089	0,0149	0,0047
10	550	265,1	0,318	0,508	0,174	0,0255	0,0081	0,0130	0,0044
11	575	291,5	0,324	0,494	0,182	0,0229	0,0074	0,0113	0,0042
12	600	318,0	0,327	0,482	0,191	0,0206	0,0067	0,0099	0,0039
13	625	344,5	0,330	0,472	0,198	0,0186	0,0061	0,0088	0,0037
14	650	371,0	0,336	0,460	0,204	0,0167	0,0056	0,0077	0,0034
15	675	397,5	0,337	0,451	0,212	0,0151	0,0051	0,0068	0,0032
16	700	424,0	0,339	0,443	0,218	0,0136	0,0046	0,0060	0,0030
17	725	450,5	0,342	0,433	0,225	0,0123	0,0042	0,0053	0,0028
18	750	477,0	0,345	0,426	0,229	0,0110	0,0038	0,0047	0,0025
19	775	503,5	0,346	0,419	0,235	0,0099	0,0034	0,0041	0,0023
20	800	530,0	0,348	0,412	0,240	0,0089	0,0031	0,0037	0,0021

Аналогічно до метилового радикала, який, за нашими припущеннями, є джерелом метану в сланцевих газах, спостерігаємо зменшення відносного вмісту й карбоксильної групи (-COOH) – джерела вуглекислого газу.

Усі зазначені процеси відповідають загальновідомому правилу Ле Шательє, що додатково підтверджує коректність методу та проведених розрахунків.

На рис. 9 наведені відомості щодо зміни абсолютних кількостей газів, які знаходяться в рівновазі з бітумом менілітових сланців.

Аналіз відомостей, поданих на рис. 9, вказує на зменшення газогенераційної властивості бітуму менілітових сланців з глибиною по всіх основних компонентах газів. Однак є відмінності: тоді як вміст вуглекислого газу майже незмінний із зануренням системи на глибину, кількості метану та, особливо, Нітрогену змінюються суттєво. Оскільки Нітроген є баластною речовиною, то можна дійти висновку, що калорійність газу не матиме такої чіткої залежності від глибини, як його вміст. На рівноважних глибинах ≈ 5 км буде утворюватися газ найбільшої калорійності.

Остаточно, для всіх газів сумарно, залежність вмісту від глибини подано на рис. 10.

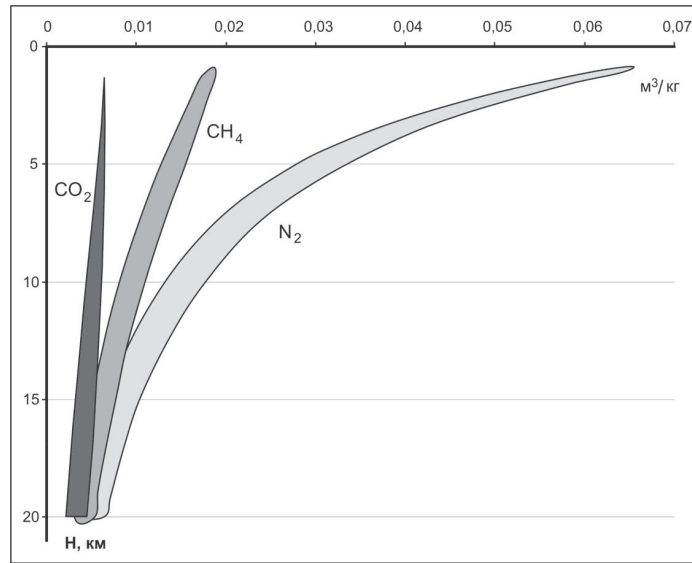


Рис. 9. Зміна вмісту основних компонентів газу з глибиною в стані термодинамічної рівноваги

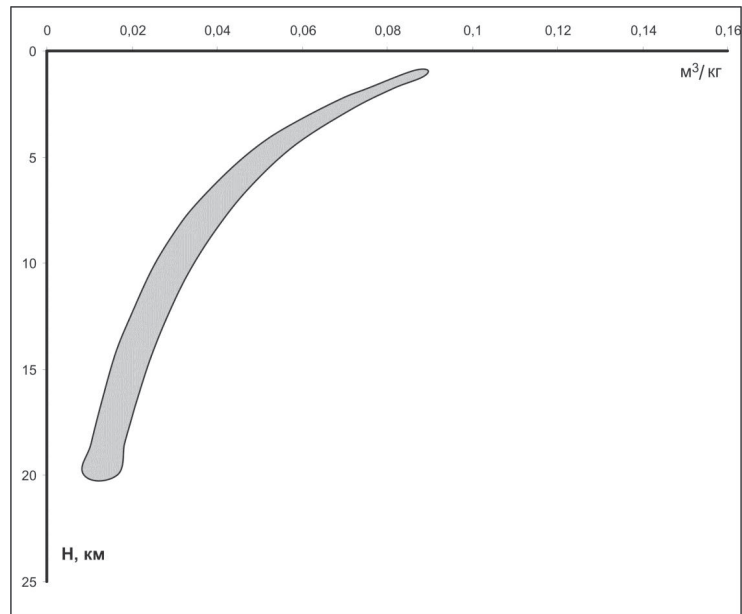


Рис. 10. Залежність загального об'єму генерованих газів від глибини

Одержані вище залежності були використані для оцінки газогенераційного потенціалу менілітової світи першої перспективної ділянки північно-західної частини Бориславсько-Покутської зони.

Для розрахунку прийнято, що вміст $C_{\text{орг}}$ в чорних аргілітах цієї ділянки знаходиться в межах 4–8 % та в середньому становить 4,4 % (Крупський і ін., 2014). Враховуючи склад бітумів, у якому Карбон становить 60 %, вираховуємо вміст бітуму в чорних аргілітах, який становить у середньому 7,3 (мас. %).

Таблиця 3. Ресурси сланцевого газу перспективної ділянки I (Крупський і ін., 2014) Бориславсько-Покутської зони, за термодинамічними розрахунками

Ярус	Загальна площа ділянок, км ²	Об'єм менілітових відкладів, м ³	Кількість бітуму, млн т	Ресурси газу, млрд м ³
III-IV	575,5	109,3	20,7	1,03
II	254	48,3	9,2	0,46
Разом	829,5	157,6	29,9	1,49

Площі перспективних ділянок, за даними (Крупський і ін., 2014), так само як і товщини менілітових відкладів північно-західної частини Бориславсько-Покутської зони, знаходяться в межах 169–200 м та становлять у середньому 190 м. Щільність порід менілітової світи коливається в межах 2,5–2,7 г/см³, для розрахунку ми взяли усереднене значення – 2,6 г/см³.

Результати розрахунків об'ємів газу, які потенційно генеруються бітумідами менілітової світи першої перспективної ділянки північно-західної частини Бориславсько-Покутської зони наведено в табл. 3.

Порівняно з розрахунками ресурсів цієї ділянки, наведеними в (Крупський і ін., 2014), ми одержали значно менші об'єми газів. Так, сумарні ресурси сланцевого газу, розраховані за методикою Rock-Eval для цієї ділянки становлять 243 млрд м³, натомість одержані нами – 1,49 млрд м³. Цю відмінність можна пояснити тим, що об'єми газів, розраховані за нашою методикою, передбачають його існування лише в контакт з бітумом (органічною речовиною). Якщо ж газ втрачає цей контакт, до прикладу, унаслідок витікання по системі тріщинуватості в природні порожнини, то бітум утворює нову порцію газу через зміну рівноваги в системі. Таким чином, враховуючи природну пористість досліджуваної ділянки (0,2–5 %, у середньому 3 %) можна передбачити значне збільшення ресурсів сланцевого газу завдяки процесу його міграції від органічної речовини до порожнин.

Висновки.

1. За результатами кількісного та якісного розрахунку складу системи органічна речовина–газ встановлено, що в умовах осадової товщі в рівновазі з твердою органічною речовиною можуть бути вуглеводневі гази гомологічного ряду алканів, вуглекислий газ та азот, які складають значну частину сланцевого газу.

2. Основними складовими мінеральної частини досліджуваних бітумінозних аргілітів менілітової світи є глинисті мінерали: гідрослюда, монтморилоніт, каолініт. Серед неглинистих мінералів: кварц, польові шпати (плагіоклаз), іноді кальцит та ярозит.

3. Незважаючи на те, що із збільшенням глибини зростає частка високомолекулярних вуглеводнів, загальний об'єм газів зменшується, що пов'язано зі стрімким зростанням активності газів, порівняно з твердою речовиною керогену або рідкою речовиною бітумів – таким чином, проявляється передбачений консолідаційний вплив тиску на такі системи (Хоха, 2014).

4. Гази з максимальною теплотворною здатністю, за нашими розрахунками, утворюються на глибині біля 5 км. Із подальшим зануренням відкладів калорійність газів, що утворюються, зменшується.

5. Об'єми газів, розраховані за вищенаведеною методикою, що базується на формалізмі Джейнса, є суттєво заниженими, оскільки визначається лише кількість газів, що існують у контакті з материнською органічною речовиною. У наступних дослідженнях ми плануємо врахувати газ, що мігрував у порожнини та тріщини.

Габинет М. П., Кульчицкий Я. О., Матковский О. И. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. – Львов : Вища шк., 1976. – Ч. 1. – 200 с.

Дякончук С. А., Кузьменко Т. М. Геологічна характеристика покладів нетрадиційних типів вуглеводнів на основі 3D-моделювання // Геодинаміка. – 2015. – Вип. 2 (19). – С. 26–33.

Крупський Ю. З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України. – К. : УкрДГРІ, 2001. – 144 с.

Крупський Ю. З., Куровець І. М., Сеньковський Ю. М. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Кн. 2 : Західний нафтогазоносний регіон. – К. : Ніка-Центр, 2014. – 400 с.

Лебега О. В. Фактори та геолого-економічні показники, що визначають цінність газосланцевих родовищ // Економічний аналіз. – 2017. – Т. 2. – № 27. – С. 162–171.

Любчак О. В., Хоха Ю. В., Яковенко М. Б. Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів Східних Карпат за формалізмом Джейнса // Вісн. Харків. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. Геологія. Географія. Екологія. – 2018. – № 49. – С. 83–94.

Хоха Ю. В. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності. – К. : Наук. думка, 2014 – 57 с.

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.

Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling // Organic Geochemistry. – 2010. – Vol. 41. – P. 1235–1247.

Petroleum generation in the Ukrainian external Carpathians and the adjacent foreland / Y. Koltun, J. Espitalié, M. Kotarba et al. // Journ. of Petroleum Geology. – 1998. – Vol. 21 (3). – P. 265–288.

van Krevelen D. W., Chermin 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 (2). – P. 66–80.

Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field: I. Preparation and characterisation / J. Novak, J. Kozler, P. Janos et al. // Reactive & Functional Polymers. – 2001. – Vol. 47 (2). – P. 101–109.

Tissot B. P., Welte D. H. Petroleum Formation and Occurrence. – Berlin ; Heidelberg ; New York ; Tokyo : Springer-Verlag, 1984. – 720 p.

Стаття надійшла
07.03.2019

Yuri KHOKHA, Oleksandr LYUBCHAK, Myroslava YAKOVENKO

**DETERMINATION OF GAS GENERATION CAPACITY
OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS BITUMINOUS ARGILLITES
BY JAYNES' FORMALISM**

The analysis of literature was carried out and the main criteria for determining the gas generating potential of rocks were determined. These criteria are divided into two groups: the first one is geochemical, which includes the content of organic carbon and the thermal maturity of the rocks. The second group combines the geological and economic criteria that determine the suitability of rocks for the removal of hydrocarbon gases from them. In our opinion, the most important group of criteria should be considered a geochemical group.

Traditionally, to determine the ability of organic matter to form hydrocarbons, the Rock-Eval analysis was used. As a result, determined are the total organic carbon (TOC) and other parameters, such as hydrogen index (HI) or production index (PI).

In this paper, we are trying to expand the range of parameters that can be used to determine the gas generation potential of the rocks. The elemental composition of the organic matter dissipated in the rocks, in general terms, should affect on the composition and amount of hydrocarbons that they synthesize. To determine the influence of elemental composition on the gas-generating potential, equilibrium thermodynamics is used in conjunction with the Jaynes' formalism.

Samples for investigation – bituminous argillites from Menilite suite of Oligocene, were taken from two fields of the Ukrainian Carpathians. For samples, the elemental composition of the organic matter and the mineral composition of the inorganic part (by X-ray crystallography) are determined. The data on the elemental composition came into the calculation, the result of which is the distribution of the additive components in the organic matter and the composition of gases.

The results of the calculations were compared with the results obtained by the Rock-Eval method. It was found that the calculation by the thermodynamic method gives understated results. On the other hand, it allows the establishment of a change in the chemical structure of organic matter of rocks. We are outlined ways to further improvement of the method.

Keywords: gas-generating potential, Jaynes' formalism, equilibrium thermodynamic, dissipated organic matter.