

Юлія СТРЕЛЬБИЦЬКА, Юрій СТЕФАНИК

**СПІВВІДНОШЕННЯ СТАБІЛЬНИХ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ
ЯК ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОКАЗНИК
УТВОРЕННЯ НАФТИ В НАДРАХ ЗЕМЛІ**

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

Розраховано співвідношення стабільних ізотопів водню в стані термодинамічної рівноваги в температурних межах 298,15–2000 К за нормального тиску. Показано, що відносний вміст дейтерію в метані під час контакту з водою збільшується в міру зростання температури при всіх вмістах дейтерію у воді. Вміст ізотопів водню в системі H_2O-CH_4 залежить не тільки від первинного складу, але й процесів обміну в покладі, а також термодинамічних умов. Тривале перебування системи в покладі поступово призводить до втрати генетичних показників її походження.

Ключові слова: ізотоп, дейтерій, нафта, термодинамічна рівновага.

Природний водень має два стабільні ізотопи: легкий – протій (H) і важкий – дейтерій (D). Їхнє поширення дуже відрізняється: вміст протію становить у середньому 99,984 %, дейтерію – 0,0156 %. Ізотопний склад водню вимірюється величинами H/D або δD , за міжнародним стандартом SWOW.

Велика різниця в масах протію і дейтерію, а також у фізичних константах нормальної H_2O й важкої D_2O сприяє їхньому розподілу в природних процесах (табл. 1).

Особливо цікавим є вивчення ізотопного складу водню води, органічних речовин, нафти й газу. Як показують експериментальні дослідження, ізотопний склад нафти збіднений протієм, натомість неорганічні речовини збагачені ним. До прикладу, у роботі (Schiegl, Vogel, 1970) наведено ізотопний склад водню більш ніж 100 сучасних і викопних зразків біологічного походження. Вивчені рослини помітно збіднені дейтерієм порівняно з водою атмосферних осадів і ґрунтовою водою з того самого району (δD у середньому 30 %). Морські рослини і тварини обмежені дейтерієм ($\delta D = 76$ %). Вивчене вугілля характеризується ще легшим ізотопним складом водню (для вугілля Південної Африки $\delta D = 2147-(-127)$ % порівняно зі стандартом SWOW для вугілля Німеччини $\delta D = 102$ %). Декільком зразкам нафти (із Близького Сходу) властиві середні значення $\delta D = 89$ %. Природні гази містять ще більшу кількість легкого водню – $\delta D = 159$ %.

Відмінність ізотопного складу водню нафти і органічних речовин потребує пояснення. Дійсно, якщо нафта органічного походження, необхідно з'ясувати, які процеси призвели до її збіднення протієм. Аналіз ізотопного складу води, утвореної внаслідок згорання нафти і твердих бітумів низки родовищ Куйбишевського Поволжя, виявив незалежність вмісту дейтерію в

Таблиця 1. Фізичні константи води

Константа	D ₂ O	H ₂ O
Густина d (за $t = 20$ °C), г/мл	1,10446	0,9907075
Густина d максимальна, г/мл	1,10597	1,00000
В'язкість (25 %), м/пуаз	11,01	8,93
Температура, °C:		
за максимальної густини	11,23	3,98
плавлення	3,813	0,00
кипіння	101,431	100,00
критична	371,5	374,2
Тиск:		
критичний, МПа	21,86	21,85
насичення пари (за 25 %), мм	20,63	23,756
Теплота:		
плавлення (за $t_{пл}$), кал/моль	1515	1436
випаровування (за $t_{кип}$), кал/моль	9927	9719
Теплоємність (за $t = 25$ °C), кал/моль	20,13	18,00
Поверхневий натяг (за $t = 25$ °C), дин/см ⁻¹	71,93	71,97
Показник заломлення (за $t = 20$ °C)	1,328300	1,333207
Молекулярна рефракція (за $t = 20$ °C)	3,679	3,712
Магнітна проникність, моль	$-12,95 \cdot 10^{-6}$	$-12,97 \cdot 10^{-6}$
Константа йонізації (за $t = 25$ °C)	$-1,95 \cdot 10^{-15}$	$-1,27 \cdot 10^{-14}$
Розчинність (за $t = 25$ °C), моль/моль _{води}	3,21	4,34
Рухливість іона водню	250,1	349,8
Рухливість гідроксилу	119,0	197,6
Діелектрична стала (за $t = 25$ °C)	78,27	78,54

них від віку порід, що їх містять (Мжачих, Аширов, 1961). Загальний вміст дейтерію не залежить також від групового вуглеводневого складу нафти, що підтверджують дані із Зольненського родовища.

К. І. Мжачих та К. Б. Аширов (1961) вважають, що дані про підвищений вміст дейтерію в морській воді, а саме тваринних та рослинних організмах, можуть бути додатковим підтвердженням органічного походження нафти, з чим не можна погодитися, оскільки відомо, що живі організми мають понижений вміст дейтерію (Schiegl, Vogel, 1970) і для деяких з них його висока концентрація є нищівною. У літературі є багато відомостей про використання живих організмів для отримання важкої води. Цей процес дуже простий: вони забирають легкі молекули води, унаслідок чого вода, що залишилася, збагачується дейтерієм. Тому не можна навіть припускати близькість ізотопного складу нафти й органічних речовин. Ідеться лише про те, як змінюється ізотопний склад нафти залежно від фізико-хімічних процесів. Якщо вона під дією тих чи інших процесів може збагачуватися чи збіднюватися дейтерієм, то це можна використати для з'ясування питання про походження нафти і природного газу на основі вивчення змін ізотопного складу в природних умовах. Для цього розглянемо обмін ізотопами водню в стані термодинамічної рівноваги між метаном і основним донатором водню – водою.

Н. А. Єрмоєнко та інші дослідники (Вариации..., 1971) зазначають, що найбільше значення для розподілу ізотопів водню має випаровування і дистиляція, за яких утворені парою молекули збагачуються легким ізотопом, а

залишки – важким. Імовірно, цим обумовлена відмінність у співвідношенні протію й дейтерію води атмосферних опадів, льодовиків, гірських рік і води Світового океану.

Ізотопний склад води вивчений достатньо добре. Можна вважати, що середній вміст дейтерію визначається, насамперед, вмістом у водах морів та океанів, де зосереджена його основна частина, що пояснює відносно малий вміст дейтерію в річкових водах, які можна розглядати як дистилат океанічних вод. Вміст дейтерію в парі океанічних вод відповідає його вмісту в річкових водах, тому що важка вода випаровується менш інтенсивно, аніж звичайна. Ізотопний склад морської води постійний. Середнє відношення кількості атомів водню n_H до кількості атомів дейтерію n_D в одному молі морської води ($B_B = n_H/n_D$), визначене численними дослідженнями (Краткий..., 1977; Вміст..., 1973), становить:

$$[H/D]_{H_2O} = B_B = 6500 \pm 500. \quad (1)$$

Якщо прийняти це значення за основу, можна розрахувати рівноважні відношення цих ізотопів у будь-якій хімічній сполуці, що контактує з водою. У стані термодинамічної рівноваги активність кожного компонента однакова у всіх фазах. Однаковою буде й активність окремих, хімічно незв'язаних, елементів, а також вільних ізотопів H_2 і D_2 , які є в малій кількості в кожній рівноважній системі водневих хімічних сполук. Від активності окремих ізотопів у багатокомпонентній системі залежить однаковий вміст ізотопів в окремих хімічних сполуках, що входять у компонентний склад системи. Таким чином, визначення активності H_2 і D_2 у рівноважній системі досить для встановлення ізотопного складу всіх її компонентів. Оскільки ізотопний склад морської води як донатора ізотопів водню є відомим і достатньо постійним, на його основі визначають активність водню і дейтерію в системах у контакті з водою. У газовій фазі за невеликого тиску відношення активності (\bar{a}) замінюється відношенням парціального тиску (P) або відношенням мольних часток (v) ізотопів у системі:

$$\frac{\bar{a}_{[H_2]}}{\bar{a}_{[D_2]}} = \frac{P_{[H_2]}}{P_{[D_2]}} = \frac{v_{[H_2]}}{v_{[D_2]}} = X_B, \quad (2)$$

де невідома X_B відповідає відношенню вільних, тобто незв'язаних у хімічній сполуці, молекул водню і дейтерію, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги з хімічними сполуками системи, яку будемо розглядати. Невідому X_B можна розрахувати використовуючи залежність (2) і відношення вмісту водню до дейтерію, тобто величину B_B у хімічній сполуці, що впливає зі стехіометричного рівняння:

$$B_B = \frac{\sum_{n=0}^2 (2-n)v_{H_{2-n}D_nO}}{\sum_{n=0}^2 n v_{H_{2-n}D_nO}}. \quad (3)$$

Значення мольних часток v у рівнянні (3) відображаємо через константи рівноваги K_T^0 , наведені в довідковій літературі для реакцій утворення сполук за постійної температури T і тиску $P_0 = 1$ МПа хімічних сполук у стандартному стані:

$$\begin{aligned}
 v_{[\text{H}_2\text{O}]} &= K_{T[\text{H}_2\text{O}]}^0 v_{[\text{H}_2]} v_{[\text{O}_2]}^{1/2}, \\
 v_{[\text{HDO}]} &= K_{T[\text{HDO}]}^0 v_{[\text{H}_2]}^{1/2} v_{[\text{D}_2]}^{1/2} v_{[\text{O}_2]}^{1/2}, \\
 v_{[\text{D}_2\text{O}]} &= K_{T[\text{D}_2\text{O}]}^0 v_{[\text{D}_2]} v_{[\text{O}_2]}^{1/2}.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Константи рівноваги ізотопних модифікацій води розраховано на основі приведенного термодинамічного потенціалу Φ_T^* атомарного і молекулярного водню і наведено в табл. 2–4.

Т а б л и ц я 2. Термодинамічні функції D_2O

T, K	Φ_T^*	\bar{K}_T^0	K_T^0
298,15	39,397	$8,547 \cdot 10^{-155}$	$1,227 \cdot 10^{41}$
400	41,756	$1,005 \cdot 10^{-122}$	$8,968 \cdot 10^{29}$
500	43,571	$5,090 \cdot 10^{-88}$	$2,573 \cdot 10^{23}$
600	45,080	$1,664 \cdot 10^{-71}$	$1,086 \cdot 10^{19}$
700	46,382	$1,113 \cdot 10^{-59}$	$8,002 \cdot 10^{15}$
800	47,530	$8,644 \cdot 10^{-51}$	$3,525 \cdot 10^{13}$
900	48,564	$7,343 \cdot 10^{-44}$	$9,861 \cdot 10^{11}$
1000	49,509	$2,630 \cdot 10^{-38}$	$1,740 \cdot 10^{10}$
1100	50,382	$9,378 \cdot 10^{-34}$	$1,088 \cdot 10^9$
1200	51,194	$5,913 \cdot 10^{-30}$	$1,078 \cdot 10^8$
1300	51,955	$9,811 \cdot 10^{-27}$	$1,516 \cdot 10^7$
1400	52,673	$5,691 \cdot 10^{-24}$	$2,815 \cdot 10^6$
1500	53,364	$1,422 \cdot 10^{-21}$	$6,531 \cdot 10^5$
1600	54,001	$1,792 \cdot 10^{-19}$	$1,821 \cdot 10^5$
1700	54,617	$1,285 \cdot 10^{-17}$	$5,890 \cdot 10^4$
1800	55,207	$5,748 \cdot 10^{-16}$	$2,165 \cdot 10^4$
1900	55,773	$1,728 \cdot 10^{-14}$	$8,856 \cdot 10^3$
2000	56,317	$3,707 \cdot 10^{-13}$	$3,964 \cdot 10^3$

Т а б л и ц я 3. Термодинамічний потенціал Φ_T^* ізотопних модифікацій атомарного водню

T, K	H	D
298,15	22,424	24,488
400	23,884	25,948
500	24,992	27,056
600	25,898	27,962
700	26,662	28,728
800	27,328	29,392
900	27,913	29,977
1000	28,436	30,509
1100	28,910	30,974
1200	29,342	31,406
1300	29,740	31,804
1400	30,108	32,172
1500	30,450	32,514
1600	30,771	32,835
1700	31,072	33,136
1800	31,356	33,420
1900	31,625	33,689
2000	31,880	33,944

Таблиця 4. Термодинамічні функції ізотопних модифікацій молекулярного водню

T, К	Φ_T^*		K_T^0	
	H ₂	D ₂	H ₂	D ₂
298,15	24,422	27,753	$5,921 \cdot 10^{-72}$	$4,173 \cdot 10^{-73}$
400	26,421	29,776	$1,765 \cdot 10^{-52}$	$2,674 \cdot 10^{-53}$
500	27,948	31,317	$4,801 \cdot 10^{-41}$	$1,138 \cdot 10^{-41}$
600	29,200	32,580	$2,118 \cdot 10^{-33}$	$6,767 \cdot 10^{-34}$
700	30,263	33,652	$6,333 \cdot 10^{-28}$	$2,502 \cdot 10^{-28}$
800	31,186	34,585	$8,314 \cdot 10^{-24}$	$3,843 \cdot 10^{-24}$
900	32,002	35,413	$1,354 \cdot 10^{-20}$	$7,060 \cdot 10^{-21}$
1000	32,735	36,155	$5,100 \cdot 10^{-18}$	$2,930 \cdot 10^{-18}$
1100	33,400	36,826	$6,616 \cdot 10^{-16}$	$4,118 \cdot 10^{-16}$
1200	34,010	37,444	$3,856 \cdot 10^{-14}$	$2,560 \cdot 10^{-14}$
1300	34,574	38,023	$1,212 \cdot 10^{-12}$	$8,463 \cdot 10^{-13}$
1400	35,098	38,566	$2,343 \cdot 10^{-11}$	$1,704 \cdot 10^{-11}$
1500	35,589	39,076	$3,069 \cdot 10^{-10}$	$2,306 \cdot 10^{-10}$
1600	36,050	39,557	$2,928 \cdot 10^{-9}$	$2,265 \cdot 10^{-9}$
1700	36,486	40,011	$2,151 \cdot 10^{-8}$	$1,705 \cdot 10^{-8}$
1800	36,899	40,439	$1,270 \cdot 10^{-7}$	$1,030 \cdot 10^{-7}$
1900	37,293	40,843	$6,240 \cdot 10^{-7}$	$5,167 \cdot 10^{-7}$
2000	37,668	41,228	$2,621 \cdot 10^{-6}$	$2,212 \cdot 10^{-6}$

Підставивши рівняння (4) у (3) і врахувавши (2), отримуємо квадратне рівняння для визначення величини X_B :

$$2K_{T[\text{H}_2\text{O}]}^0 X_B + K_{T[\text{HDO}]}^0 (1 - V_B) X_B^{1/2} - 2V_B K_{T[\text{D}_2\text{O}]}^0 = 0, \quad (5)$$

корені якого дорівнюватимуть:

$$X_{B_{1,2}}^{1/2} = \frac{K_{T[\text{HDO}]}^0 (1 - V_B) \pm \sqrt{K_{T[\text{HDO}]}^0{}^2 (1 - V_B)^2 + 16K_{T[\text{H}_2\text{O}]}^0 K_{T[\text{D}_2\text{O}]}^0}}{4K_{T[\text{H}_2\text{O}]}^0}. \quad (6)$$

Рівняння (6) має 2 дійсні різнознакові корені, тому що $(b^2 + 4ac) > 0$ і $\sqrt{b^2 + 4ac} > b$. Від'ємний розв'язок не має сенсу, оскільки величина X_B розраховується з рівняння (5).

У табл. 5 наведено значення X_B для температур в інтервалі 298,15–2000 К і трьох значень V_B : максимального, середнього і мінімального вмісту ізотопу водню в морській воді. Молекулярний водень у рівновазі з водою містить дуже мало дейтерію (див. табл. 5). Значення X_B на 4–5 порядків вище за значення V_B . Відносний вміст дейтерію в незв'язаному водні збільшується в міру зростання температури, незалежно від вмісту дейтерію у воді, тобто від значення V_B . Зі зростанням температури від 298,15 до 2000 К вміст молекул дейтерію у водні збільшується приблизно в декілька разів. Тепер на основі табл. 5 можемо розрахувати відношення ізотопів водню і дейтерію у вуглеводневій сполуці, яка контактує з водою. До прикладу, для метану відношення $[\text{H}/\text{D}]$ визначаємо за таким стехіометричним рівнянням:

$$[\text{H}/\text{D}]_{\text{CH}_4} = \frac{\sum_{n=0}^4 (4-n) \nu_{\text{CH}_{4-n}\text{D}_n}}{\sum_{n=0}^4 n \nu_{\text{CH}_{4-n}\text{D}_n}}, \quad (7)$$

або в розгорнутому вигляді:

$$[\text{H/D}]_{\text{CH}_4} = \frac{4v_{[\text{CH}_4]} + 3v_{[\text{CH}_3\text{D}]} + 2v_{[\text{CH}_2\text{D}_2]} + v_{[\text{CHD}_3]}}{4v_{[\text{CD}_4]} + 3v_{[\text{CHD}_3]} + 2v_{[\text{CH}_2\text{D}_2]} + v_{[\text{CH}_3\text{D}]}} \quad (8)$$

де мольна частка визначається через константи рівноваги відповідних реакцій утворення метану з хімічних сполук:

$$\begin{aligned} v_{[\text{CH}_4]} &= K_{T[\text{CH}_4]}^0 v_{[\text{C}]} v_{[\text{H}_2]}^2, \\ v_{[\text{CH}_3\text{D}]} &= K_{T[\text{CH}_3\text{D}]}^0 v_{[\text{C}]} v_{[\text{H}_2]}^{3/2} v_{[\text{D}_2]}^{1/2}, \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots, \\ v_{[\text{CH}_4]} &= K_{T[\text{CD}_4]}^0 v_{[\text{C}]} v_{[\text{D}_2]}^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Підставляючи значення мольних часток у рівняння (8) і враховуючи рівняння (2), отримуємо:

$$[\text{H/D}]_{\text{CH}_4} = \frac{4K_{T[\text{CH}_4]}^0 X_B^2 + 3K_{T[\text{CH}_2\text{D}]}^0 X_B^{3/2} + 2K_{T[\text{CH}_2\text{D}_2]}^0 X_B + K_{T[\text{CHD}_3]}^0 X_B^{1/2}}{4K_{T[\text{CD}_4]}^0 + 3K_{T[\text{CHD}_3]}^0 X_B^{1/2} + 2K_{T[\text{CH}_2\text{D}_2]}^0 X_B + K_{T[\text{CH}_3\text{D}]}^0 X_B^{3/2}}. \quad (10)$$

Як показують теоретичні розрахунки (Краткий..., 1977), а також численні перевірки (Чекалюк, Стефанік, 1972), рівняння (10) з більшою точністю можна представити як

$$[\text{H/D}]_{\text{CH}_4} \approx \left(\frac{v_{[\text{CH}_4]}}{v_{[\text{CD}_4]}} \right)^{1/4}. \quad (11)$$

Т а б л и ц я 5. Значення сталої X_B для води

T, K	$B_B = 6000$	$B_B = 6500$	$B_B = 7000$
298,15	$3,4177 \cdot 10^8$	$4,0112 \cdot 10^8$	$4,6518 \cdot 10^8$
400	$1,6861 \cdot 10^8$	$1,9791 \cdot 10^8$	$2,2952 \cdot 10^8$
500	$1,1206 \cdot 10^8$	$1,3152 \cdot 10^8$	$1,5252 \cdot 10^8$
600	$0,85825 \cdot 10^8$	$1,0072 \cdot 10^8$	$1,1681 \cdot 10^8$
700	$0,71441 \cdot 10^8$	$0,83834 \cdot 10^8$	$0,97231 \cdot 10^8$
800	$0,62549 \cdot 10^8$	$0,73409 \cdot 10^8$	$0,85141 \cdot 10^8$
900	$0,56570 \cdot 10^8$	$0,61703 \cdot 10^8$	$0,71562 \cdot 10^8$
1000	$0,52573 \cdot 10^8$	$0,61703 \cdot 10^8$	$0,71562 \cdot 10^8$
1100	$0,49806 \cdot 10^8$	$0,58452 \cdot 10^8$	$0,67792 \cdot 10^8$
1200	$0,47600 \cdot 10^8$	$0,55870 \cdot 10^8$	$0,64790 \cdot 10^8$
1300	$0,45863 \cdot 10^8$	$0,53823 \cdot 10^8$	$0,62416 \cdot 10^8$
1400	$0,44410 \cdot 10^8$	$0,52121 \cdot 10^8$	$0,60446 \cdot 10^8$
1500	$0,43214 \cdot 10^8$	$0,50716 \cdot 10^8$	$0,58818 \cdot 10^8$
1600	$0,42312 \cdot 10^8$	$0,49659 \cdot 10^8$	$0,57591 \cdot 10^8$
1700	$0,41603 \cdot 10^8$	$0,48832 \cdot 10^8$	$0,56633 \cdot 10^8$
1800	$0,41078 \cdot 10^8$	$0,48211 \cdot 10^8$	$0,55913 \cdot 10^8$
1900	$0,40748 \cdot 10^8$	$0,47828 \cdot 10^8$	$0,55467 \cdot 10^8$
2000	$0,40412 \cdot 10^8$	$0,47427 \cdot 10^8$	$0,55002 \cdot 10^8$

Підставляючи значення $v_{[\text{CH}_4]}$ і $v_{[\text{CD}_4]}$ з рівняння (10), отримуємо:

$$[\text{H/D}]_{\text{CH}_4} = \left[\frac{K_{T[\text{CH}_4]}^0 \cdot v_{\text{H}_2}^2}{K_{T[\text{CD}_4]}^0 \cdot v_{\text{D}_2}^2} \right]^{1/4} \quad (12)$$

або, враховуючи, що $X_{\text{B}} = \frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{D}_2}}$, маємо:

$$[\text{H/D}]_{\text{CH}_4} = \left(\frac{K_{T[\text{CH}_4]}^0}{K_{T[\text{CD}_4]}^0} \right) \cdot X_{\text{B}}^{1/2}. \quad (13)$$

Константи рівноваги, які входять у рівняння (9), були визначені з відповідних констант дисоціації за формулами:

$$K_T^0 = \frac{\bar{K}_T^0 \cdot \bar{K}_{T[\text{H}_2]}^0{}^2}{\bar{K}_{T[\text{CH}_4]}^0},$$

$$K_{T[\text{CH}_3\text{D}]}^0 = \frac{\bar{K}_{T[\text{C}]}^0 \cdot \bar{K}_{T[\text{H}_2]}^0{}^{3/2} \cdot \bar{K}_{T[\text{D}_2]}^0{}^{1/2}}{\bar{K}_{T[\text{CH}_3\text{D}]}^0}, \quad (14)$$

.....

.....

$$K_{T[\text{CD}_4]}^0 = \frac{\bar{K}_{T[\text{C}]}^0 \cdot \bar{K}_{T[\text{D}_2]}^0{}^2}{\bar{K}_{T[\text{CD}_4]}^0}.$$

Оскільки ми будемо використовувати тільки стандартні константи рівноваги $K_{T[\text{CH}_4]}^0$ і $K_{T[\text{CD}_4]}^0$ із табл. 2, 3 разом з термодинамічними функціями, то інші константи рівноваги не наводимо.

Константа сублімації важкого вуглецю $K_{T[\text{C}]}^0$ визначається прямо парціальним тиском атомарного вуглецю в рівноважній однокомпонентній двофазній системі “графіт–газ” та кількісно дорівнює йому, тобто $K_{T[\text{C}]}^0 = P_{T[\text{C}]}^0$. Числові значення $P_{T[\text{C}]}^0$ у широкому інтервалі температур наведено в довідниках (Краткий..., 1977; Мищенко, Равдель, 1974).

Константи дисоціації $K_{T[\text{H}_2]}^0$, $K_{T[\text{D}_2]}^0$, $K_{T[\text{O}_2]}^0$ взято з довідника (Термодинамические..., 1962). Тепер, використовуючи дані табл. 2, 3, розрахуємо на підставі співвідношення (11) ізотопний склад водню метану в контакті з водою в інтервалі температур 400–1000 К. Результати розрахунків за різного вмісту дейтерію наведено в табл. 6.

Таблиця 6. Рівноважний ізотопний склад метану в контакті з водою за різного вмісту дейтерію B_{B} у воді

$T, \text{K} \backslash B_{\text{B}}$	5960	6465	6970
400	9577,8	10388,0	11200,0
500	7843,1	8506,3	9172,3
600	5982,2	6489,3	6995,7
700	5107,3	5539,6	5972,4
800	4552,2	4939,3	5323,3
900	4162,3	4515,0	4867,4
1000	3850,9	4177,0	4503,3

З'ясувалося, що відносний вміст дейтерію в метані в контакті з водою збільшується в міру зростання температури за всіх розрахункових вмістів дейтерію у воді.

Спираючись на вищевказане, можна вважати, що вміст ізотопів водню в нафті і газах залежить не тільки від первинного складу, але й від процесів обміну в умовах їхнього залягання (Стефанік, 1972). Відповідно при характеристиці умов утворення за ізотопним складом водню необхідно враховувати вплив обміну водню з навколишнім середовищем в умовах залягання. Тривале перебування нафти в покладі поступово призводить до втрати генетичних показників її походження.

Вариации стабильных изотопов углерода, водорода и серы нефтей в связи с циклическостью процессов нефтеобразования / Н. А. Еременко, Т. А. Ботнева, С. П. Максимов, Р. Г. Панкина // Геология нефти и газа. – 1971. – № 4. – С. 30–34.

Вміст дейтерію та кисню-18 у підземних розсолах нафтових родовищ Прип'ятського прогину / Г. А. Малюк, В. Г. Трачук, В. Ю. Ветштейн та ін. // Доп. АН УРСР. – К. : Наук. думка, 1973. – № 1. – С. 26–29.

Краткий справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных, В. Г. Прохоров. – М. : Недра, 1977. – 182 с.

Мжачих К. И., Аширов К. Б. Геохимии дейтерия в нефтях и битумах нефтяного ряда // Сов. геология. – 1961. – № 6. – С. 130–134.

Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. – Л. : Химия, 1974. – 197 с.

Стефанік Ю. В. Геологическая информативность изотопного состава природных углеводородов // Закономерности образования и размещения промышленных месторождений нефти и газа : тез. докл. II респ. совещ. – Львов, 1972. – С. 57–58.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов и др. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – Т. 1. – 1162 с.

Чекалюк Е. Б., Стефанік Ю. В. Рівновага стабільних ізотопів водню в системі вода–метан // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1972. – Вип. 31. – С. 3–7.

Schiegl W. E., Vogel J. C. Deuterium content of organic matter // Earth and Planet. – 1970. – Sci. Lett. 7. – 307 p.

Стаття надійшла
27.02.09

Yulia STRELBYTSKA, Yuriy STEFANYK

RATIO OF THE STABLE HYDROGEN ISOTOPES AS THERMODYNAMIC INDICATOR OF OIL ORIGIN IN THE EARTH'S CRUST INTERIOR

This work is dedicated to problem of the repartition of hydrogen stable isotopes under thermodynamic conditions in the Earth crust and upper mantle. Ratio of the hydrogen stable isotopes at state of thermodynamic equilibrium within temperature from 298.15 to 2000 K under normal conditions is calculated. It is shown that heavy hydrogen abundance in methane in contact with water increases according to water temperature rising in the presence of any quantities of heavy hydrogen in water. Isotopes content in the H₂O–CH₄ system depends not only on primary composition, but also on exchange processes in the deposits and thermodynamic conditions. Long-term system presence in the deposits gradually leads to the loss of genetic indicators of its origin.