

УДК 553.061.12/.17+550.4:519.2+550.43

Юрій СТЕФАНІК, Юрій ГЕРЛЬОВСЬКИЙ, Леся КУЛЬЧИЦЬКА-ЖИГАЙЛО

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

**ГЛИБИНИ УТВОРЕННЯ НАФТОПОДІБНИХ СИСТЕМ
У НАДРАХ ЗЕМЛІ ЗА СПІВВІДНОШЕННЯМ
ІЗОМЕРІВ БУТАНУ ТА ПЕНТАНУ
(НА ПРИКЛАДІ НОВОГРИГОРІВСЬКОГО
НАФТОГАЗОКОНДЕНСАТНОГО РОДОВИЩА)**

Досліджено декілька методів для визначення глибини утворення нафтоподібних систем у надрах Землі за співвідношенням компонентів системи. Розроблено методику розрахунку тиску і температури за співвідношенням ізомерів бутану та пентану для нафти. Визначено розподіл температур і тиску, а також глибин у надрах Землі, що відповідають цим термодинамічним умовам. Методику можна використовувати для розрахунку глибини, нижче якої флюїд такого хімічного складу буде перебувати в газоподібному стані. Визначено термодинамічні умови утворення нафти Новогригорівського родовища.

Ключові слова: термодинамічні умови, геостатичний тиск, співвідношення ізомерів.

Мінеральний та агрегатний стан речовини Землі є продуктом взаємодії хімічних сполук у природних термодинамічних умовах. Навіть за постійного елементного складу молекулярної системи її компонентний склад змінюється з температурою і тиском. У зонах високих температур, що зумовлюють швидкий перебіг хімічних реакцій, компонентний склад близький до рівноважного і може бути встановлений за законами термодинаміки.

Глибини утворення нафтоподібних систем у надрах Землі визначаються за найрізноманітнішими співвідношеннями їхніх компонентів (Высоцкий, 1979):

– коефіцієнт сухості – відношення вмісту метану до суми його тяжких гомологів (ТГ) $\frac{CH_4}{\sum TG}$;

– коефіцієнт збагачення вуглеводнями – відношення суми вуглеводнів до азоту $\frac{CH_4 + \sum TG}{N_2}$;

– коефіцієнт насичення води газом – відношення значення пружності водорозчинного газу до пластового тиску $\frac{P_r}{P_B}$.

Зазвичай, $\frac{P_r}{P_B} < 1$, що вказує на недонасичення водної системи газом. Перенасичення системи газом $\frac{P_r}{P_B} \geq 1$ буває лише при активному надходженні газу в пластову воду, що супроводжується формуванням газових скупчень;

– відношення вмісту ізобутану до нормального бутану $\frac{\text{ізо-C}_4\text{H}_{10}}{\text{н-C}_4\text{H}_{10}}$, ця величина має суттєве кореляційне значення.

І. В. Висоцький (Высоцкий, 1979) використовує також і інші величини:

$$\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_5\text{H}_{12}; \frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}; \frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_4\text{H}_{10}}; \frac{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}}{\text{C}_3\text{H}_8}; \frac{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_5\text{H}_{12}}{\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}}.$$

За деякими співвідношеннями можна розрізнити форми знаходження скупчень газу. До прикладу, відношення етану до суми його тяжких гомологів дозволяє в певних випадках відрізнити гази чисто газових скупчень від газонафтових. Для перших величина відношення, зазвичай, більша ніж 2,6; для других – менша. Більший вміст етану порівняно з пропаном вказує на те, що газ належить до сухого типу, натомість перевищення пропану над етаном вказує на належність газу до газоконденсатного покладу. Величина відношення гелію до аргону дозволяє відрізнити струмись болотного газу від газу вільних скупчень і грязьових вулканів.

Щоб визначити глибини утворення нафтоподібних систем за співвідношенням ізомерів бутану і пентану, потрібно:

1. Розробити методику розрахунку тиску і температури за співвідношенням ізомерів бутану та пентану для нафти.
2. Встановити розподіл температур і тиску в надрах Землі, а також глибин, що відповідають цим термодинамічним умовам.
3. Визначити межі глибин утворення нафти Новогригорівського родовища.

Методика розрахунку тиску і температури утворення нафти за співвідношенням ізомерів бутану та пентану. У стані термодинамічної рівноваги характеристичні функції (ентальпія H , внутрішня енергія U , вільна енергія F , ентропія S , ізобарно-ізотермічний потенціал Гіббса Z) досягають екстремальних значень (Киреев, 1970; Чекалюк, 1971).

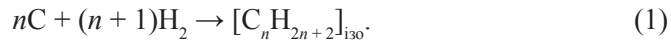
Із другого закону термодинаміки випливає, що в стані термодинамічної рівноваги ентропія S досягає максимального значення за заданих і постійних значень внутрішньої енергії U й об'єму V , а внутрішня енергія U за заданих ентропії S й об'єму V досягає мінімального значення. Також мінімальних значень досягають такі термодинамічні функції: ентальпія H – за заданих ентропії S і тиску P , вільна енергія F – за постійної температури T й об'єму V , ізобарно-ізотермічний потенціал Гіббса Z – за заданих температури T і тиску P .

Умови екстремуму характеристичних функцій S , H , U , F , Z еквівалентні, тому, вивчаючи термодинамічну рівновагу в багатокомпонентних хіміч-

них системах, можна користуватися умовою екстремуму будь-якої термодинамічної функції залежно від поставленої задачі. До прикладу, вивчаючи рівновагу в ізохорних процесах ($V = \text{const}$) за постійної внутрішньої енергії ($U = \text{const}$), зручно користуватися умовою максимуму ентропії S . В ізохорно-ізотермічних процесах, коли температура T й об'єм V системи постійні, – умовою мінімуму вільної енергії і т. д.

Загальноприйнята схема аналітичного розрахунку компонентного складу хімічної системи в умовах термодинамічної рівноваги базується на умові мінімуму ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса Z (Акопян, 1963; Базаров, 1976; Белоконь, 1968; Кубо, 1970; Ноздрев, 1967; Сейдж, 1969; Стефанік, 1975, 1976, 1978₂). Її перевага в тому, що за заданих та постійних температури T і тиску P хімічний потенціал системи може змінюватися через зміну її компонентного складу. За такої схеми розрахунку речовинний склад складної молекулярної системи в стані термодинамічної рівноваги однозначно визначається її елементним складом, температурою і тиском.

Розглянемо реакцію утворення ізомерів бутану і пентану за схемою



Для $n = 4$ отримуємо ізомери бутану, а для $n = 5$ – ізомери пентану.

За заданих температури T і тиску P константа рівноваги K_T^0 утворення ізомерів бутану і пентану з елементів C та H_2 може бути представлена через парціальні активності сполук та елементів C і H_2 , а саме:

$$K_T^0 = \exp\left(-\frac{\Delta Z_{[C_nH_{2n+2}]}}{RT}\right) = \frac{\hat{a}_{T[C_nH_{2n+2}]}^{*P}}{\left(\hat{a}_{T[C]}^{*P}\right)^n \cdot \left(\hat{a}_{T[H_2]}^{*P}\right)^{n+1}}, \quad (2)$$

де $\Delta Z_{[C_nH_{2n+2}]}$ – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса; R – універсальна газова стала ($R = 8,314\ 41$ Дж/моль · град); T – температура, К; $\hat{a}_{T[C]}^{*P}$, $\hat{a}_{T[H_2]}^{*P}$ – парціальні активності елементів C і H_2 .

Стандартні значення констант рівноваги K_T^0 хімічних сполук можна вирахувати використовуючи відповідні дані (Айвазов, 1964; Варгафтик, 1963; Введенский, 1961; Верятин и др., 1965; Вукалович, Алтугин, 1965; Термодинамические..., 1962; Кричевский, 1962; Смирнова, 1973; Физико-химическое..., 1960; Bullen, 1952).

У табл. 1 наведені значення ΔZ для всіх ізомерних модифікацій бутану і пентану. Із рис. 1 видно, що ΔZ є прямолінійною функцією T , а тому його значення можна екстраполювати до високих температур прямою $\Delta Z = aT + b$. Рівняння цих прямих наведені на рис. 1.

У газовій фазі парціальна активність хімічної сполуки залежить від активності чистого компонента $\hat{a}_{T[C_nH_{2n+2}]}^P$, його мольної частки $v_{[C_nH_{2n+2}]}$ і коефіцієнта активності $\gamma_{[C_nH_{2n+2}]}$:

$$\hat{a}_{[C_nH_{2n+2}]}^P = \gamma_{[C_nH_{2n+2}]} \cdot v_{[C_nH_{2n+2}]} \cdot \hat{a}_{T[C_nH_{2n+2}]}^P. \quad (3)$$

Підставляючи значення парціальної активності із формули (3) у формулу (2), знаходимо вираз для мольної частки сполук:

$$v_{[C_nH_{2n+2}]} = \frac{K_T^0 \left(\hat{a}_{T[C]}^{*P}\right)^n \cdot \left(\hat{a}_{T[H_2]}^{*P}\right)^{n+1}}{\gamma_{[C_nH_{2n+2}]} \cdot \hat{a}_{T[C_nH_{2n+2}]}^P}. \quad (4)$$

Співвідношення ізомерів для бутану і пентану буде таким:

$$\frac{V_{[C_nH_{2n+2}]_H}}{V_{[C_nH_{2n+2}]_{izo}}} = \frac{K_T^0[C_nH_{2n+2}]_H \cdot a_T^P[C_nH_{2n+2}]_{izo} \cdot \gamma_{[C_nH_{2n+2}]_{izo}}}{K_T^0[C_nH_{2n+2}]_{izo} \cdot a_T^P[C_nH_{2n+2}]_H \cdot \gamma_{[C_nH_{2n+2}]_H}} \quad (5)$$

У довідниковій літературі є достатньо вихідних даних для визначення термодинамічних функцій багатьох індивідуальних хімічних сполук у широкому інтервалі температур за стандартного тиску $P = 0,1$ МПа. Однак для чисельного визначення термодинамічної активності за високих тисків дані

Т а б л и ц я 1. Ізобарно-ізотермічний потенціал Гіббса ΔZ (кДж/моль) для ізомерів бутану та пентану

Температура, К	н-бутан	ізобутан	н-пентан	2-метилбутан (ізопентан)	2,2-диметилпропан (неопентан)
298,15	-17,51	-20,9	-8,46	-14,8	-15,2
300	-16,5	-20,2	-7,5	-13,9	-14,3
400	21,27	19,1	40,1	34,4	37,6
500	60,8	60,2	89	84,7	91,5
600	101,5	101,5	141,1	136,4	146,4
700	142	157,8	193	188,9	202,6
800	184,8	188,6	245,7	241,9	258,9
900	227,1	232,4	298,7	295,4	315,5
1 000	269,6	276,3	351,9	349,1	372,4
1 100	312,1	320,3	405,1	402,8	429,2
1 200	354,6	364,3	458,3	456,5	486
1 300	397,3	408,3	511,6	510	542,9
1 400	439,9	452,3	566,1	563,7	599,6
1 500	482,5	496,3	618,1	617,4	656,3

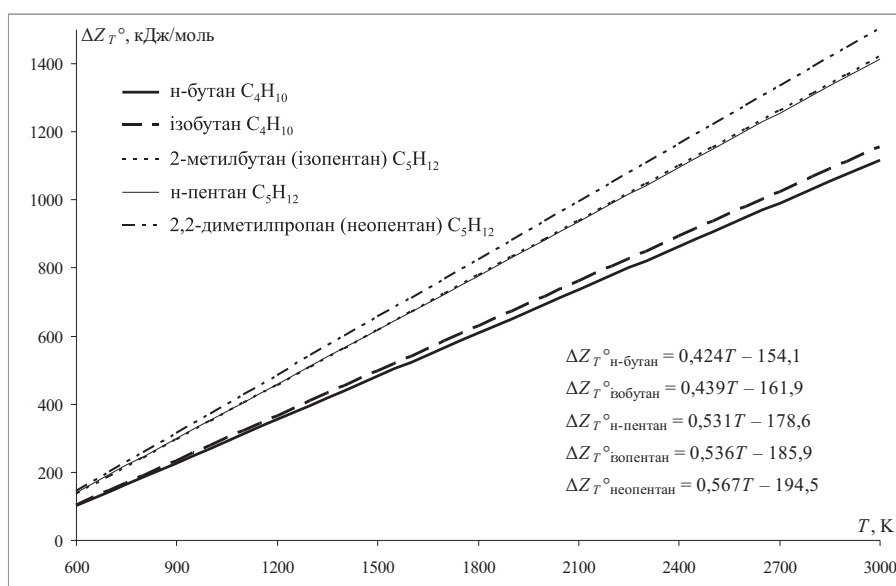


Рис. 1. Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса від температур

для багатьох речовин відсутні. Водночас результати екстраполяції даних, отриманих для низьких тисків, в областях високих тисків є малонадійними, особливо для газової фази речовин. Це пов'язано з тим, що до сьогодні не створено рівняння стану для високих тисків, яке є необхідним доповненням до законів класичної термодинаміки і дає можливість застосовувати ці закони на практиці.

Загальним недоліком існуючих рівнянь стану (Алутин, Гадецкий, 1971; Вукалович, Алутин, 1965; Малышев, 1973; Путилов, 1971; Справочник..., 1969; Стефаник, 1978; Термодинамические..., 1981; Термодинамические..., 1965; Чекалюк, 1982) є те, що взаємозв'язок P - V - T вони із задовільною точністю описують лише в дуже вузькій області температур і тисків.

Майже всі компоненти нафти в глибинних умовах перебувають у надкритичному, тобто газовому, стані. Тільки в одній роботі (Carl et al., 1960) ми знайшли формулу для термодинамічної активності речовин до тисків 250 000 атм (25 000 МПа), яка базується на експериментальних даних, отриманих для води, за вказаних тисків.

У зведених координатах $P_R = \frac{P}{P_c}$, $T_R = \frac{T}{T_c}$, $V_R = \frac{V}{V_c}$, де P_c , T_c , V_c – критичні тиск, температура та об'єм, ця формула така:

$$a_{T[C_nH_{2n+2}]}^P = \frac{P_{c[C_nH_{2n+2}]}}{P_{c[H_2O]}} = \frac{\exp\left\{\tau A_0 \left(\frac{P_R + \Pi}{P_{0R} + \Pi}\right)^m + B_0(1-\tau) \left(\frac{P_R + H}{P_{0R} + H}\right)^n\right\}}{\exp\left\{C_0 \left[\sqrt{1-\tau} - \tau \ln \sqrt{\frac{1}{\tau}(1+\sqrt{1-\tau})}\right]\right\}}, \quad (6)$$

де $\tau = \frac{T_{0R}}{T_R}$; $A_0 = 7,1786$; $B_0 = 11,621$; $C_0 = 2,2500$; $\Pi = 50,000$; $H = 62,000$; $m = 0,7200$; $n = 0,1625$; $P_{0R} = \frac{5000}{P_c}$; $T_{0R} = \frac{673,2}{T_c}$.

Критичні параметри для ізомерів бутану та пентану, а також для води наведені в табл. 2.

Використовуючи для розрахунків формулу (6), треба пам'ятати, що зведені стандартні тиски $P_{0R} = \frac{P_0}{P_c}$ і температури $T_{0R} = \frac{T_0}{T_c}$ будуть різними для різних хімічних сполук, а тому стандартні стани речовин не є відповідними.

Т а б л и ц я 2. Критичні параметри для води та ізомерів бутану і пентану

Сполука	T_c , К	P_c , МПа	V_c , м ³ /моль · 10 ⁻⁶	Z_c
н-бутан	425,2	3,75	255,0	0,270
Ізобутан	408,1	3,60	263,0	0,279
н-пентан	469,5	3,33	311,0	0,265
2-метилбутан (ізопентан)	460,4	3,29	308,0	0,265
2,2-диметилпропан (неопентан)	433,8	3,16	303,0	0,265
Вода (H ₂ O)	647,2	22,0	56,0	0,230

Примітка: критичний коефіцієнт тиску Z_c визначається за формулою $Z_c = P_c V_c / RT_c$.

Підставляючи значення $a_{T[C_nH_{2n+2}]_{\text{изо}}}^P$ та $a_{T[C_nH_{2n+2}]_{\text{н}}}^P$ із формули (6) у формулу (5), знаходимо вираз для визначення температур і тисків у надрах Землі за співвідношенням ізомерів бутану і пентану.

Розподіл температур і тисків у надрах Землі. Завдяки наявності градієнтів тисків і температур у земній корі та верхній мантії Землі постійно відбуваються переноси енергії і речовини, а також термохімічні перетворення. Для вивчення цих явищ і їхнього впливу на склад вуглеводневих систем необхідно вміти надійно визначати тиски та температури залежно від глибини.

Прямих вимірів температур на глибинах понад 10 км немає, тому оцінити температури нижніх шарів земної кори і верхньої мантії можна лише на основі далекої екстраполяції. Однак похибка такої оцінки експоненціально зростає з глибиною, для якої визначається температура.

На криві залежності температури від глибини, які базуються на розрахунках температур для фіксованих точок у Землі, впливають інші помилки. До прикладу, якщо для оцінки температури в ядрі використовується температура передбачуваної перехідної зони від твердого до розплавленого заліза на межі між внутрішнім і зовнішнім ядром, то на результатах позначаються помилки, що входять у прийняте значення точки плавлення заліза як функції глибини плавлення в ядрі. Крім того, необхідно враховувати, що збіг перехідної зони від зовнішнього до внутрішнього ядра з перехідною зоною від рідкої до твердої речовини не є встановленим фактом. Залишаються також сумніви щодо речовини ядра, яка, безумовно, не є чистим залізом (Гутенберг, 1963).

Ще одним джерелом помилок визначення температури в надрах Землі є припущення про величину генерації тепла від радіоактивних речовин у земній корі і верхній частині мантії. На це вказують уже ті труднощі, які виникають при спробі примирити майже однакові спостережувані потоки тепла через континенти і океанічне дно з істотно різними відповідними потоками, вирахованими на основі тепловиділення зі зразків порід (Гутенберг, 1963).

Вивчаючи розподіл температур у надрах Землі, багато дослідників виходили з різних припущень. Так, Б. Гутенберг (1963) вважає, що до моменту кристалізації речовини в Землі встановлювався адіабатичний розподіл температур на глибинах, а земна кора відіграла роль теплоізоляційної оболонки. Є. Любимова (1958) виходить в основному із холодної моделі Землі, яка надалі повинна розігрітися радіоактивним виділенням тепла. В. Жарков (1958) припускає, що температура Землі на глибині 100 км дорівнює 1300 °С, а нижче вона підвищується вздовж кривої плавлення речовини або за законом адіабатичного розподілу і т. д. Із глибиною температурні криві, за даними різних авторів, розходяться, і на глибинах понад 600 км ці розходження бувають істотними. Це необхідно враховувати при вивченні термодинамічного стану речовини, особливо її летких компонентів.

Е. Чекалюк (1971) запропонував користуватися двома граничними кривими температур, між якими знаходяться всі вказані вище оцінки. Гранична крива знижених температур мантії проведена за даними температур Є. Любимової (1958). Гранична крива підвищених температур – за Б. Гутенбергом (1963)

до глибини 400 км, а далі – обвідна кривих Адамса, Делі та ін. Ділянки земної кори та верхньої мантії із підвищеними градієнтами температур Е. Чекалюк (1971) назвав сильнопрогрітими зонами, на відміну від ділянок із зниженими градієнтами температур, т. зв. слабкопрогрітими зонами.

Значно точніше визначається другий термодинамічний параметр на глибині – геостатичний тиск. Тиск рідини і газів, що залягають в осадовому комплексі порід, у пористих та тріщинуватих колекторах на відносно невеликих глибинах, відповідає, зазвичай, гідростатичному тиску стовпчика води, вимірюваного від рівня її поверхні. Це свідчить про гідравлічний зв'язок горизонтів із поверхневими водами. У закритих покладах пластові тиски, як правило, є вищими від гідростатичних і наближаються до геостатичного тиску стовпчика гірських порід, що залягають вище. Із глибиною збільшується закритість покладів, і на великих глибинах, у гранітному та базальтовому шарах, тиски, мабуть, відповідають геостатичним (Чекалюк, 1971).

У межах верхньої мантії немає пористих тріщинуватих тіл, у яких могли б розміститися самостійні гідравлічні системи. У таких умовах стираються грані між окремими компонентами системи і стан речовин мантії є сумішшю багатокомпонентних розчинів різних індивідуальних хімічних сполук, що знаходяться під дією єдиного геостатичного тиску (Чекалюк, 1971).

При розрахунку тиску залежно від глибини виявилось, що в спостережуваних на поверхні Землі прискорення сили тяжіння та середньої густини Землі недостатньо для однозначного вирішення такої задачі. Необхідно було доповнити вихідні дані про характер густини Землі з глибиною згідно з геофізичними даними про швидкість сейсмічних хвиль.

Проведені К. Булленом (Bullen, 1952) й Е. Буллардом (Bullard, 1957) розрахунки густини ρ , сили тяжіння g і тиску P залежно від глибини H (табл. 3) майже збігаються і можуть бути використані в подальших розрахунках. За цими даними та даними розподілу температур у надрах Землі складена табл. 3 до глибин 5500 км.

На рис. 2 наведені математичні залежності граничних тисків і глибин від температури для слабко- і сильнопрогрітих зон земної кори і верхньої мантії. Криві на рис. 2 вказують на ті допустимі тиски і температури, які існують у надрах Землі (зона між двома кривими) і для яких методами рівноважної хімічної термодинаміки можна за співвідношеннями ізомерів бутану і пентану встановити глибини утворення нафтоподібних систем.

Встановлення глибин утворення нафти Новогригорівського нафтогазоконденсатного родовища. Формула (6) дає можливість визначити температуру, тиск і глибину утворення нафти за фактичним співвідношенням у ній ізомерів бутану і пентану, наведених у табл. 4 і 5.

Термодинамічний коефіцієнт активності $\gamma_{[C_nH_{2n+2}]}$ є складною функцією тиску і температури. Він визначається лише за даними експериментальних досліджень (Рид, Шервуд, 1971) у широких межах температур та тисків. Оскільки допустимі тиски і температури в надрах Землі знаходяться в межах слабко- та сильнопрогрітих зон, то коефіцієнти активності взято як середні величини для вказаних тисків і температур цих зон (для бутану – 1,5; для пентану – 4,5). До прикладу, у роботі (Чекалюк, 1971) ці коефіцієнти варіюються від 1,0 до 10,0.

Т а б л и ц я 3. Густина ρ , сила тяжіння g і тиск P залежно від глибини H

За К. Булленом (Bullen, 1952)				За Е. Буллардом (Bullard, 1957)			
H , км	ρ , кг/см ³	g , м/с ²	P , МПа	H , км	ρ , кг/см ³	g , м/с ²	P , МПа
33	3 320	9,85	900	32	3 670	9,85	900
100	3 390	9,87	3 100	160	3 790	9,85	4 700
200	3 480	9,90	6 500	286	3 910	9,84	9 500
300	3 570	9,92	10 000	—	—	—	—
413	3 670	9,95	14 100	413	4 020	9,84	14 400
500	3 920	9,97	17 500	539	4 110	9,83	19 400
600	4 150	9,97	21 400	666	4 190	9,82	24 600
800	4 520	9,95	30 000	855	4 350	9,80	35 200
1 000	4 720	9,91	39 200	983	4 380	9,80	38 000
1 200	4 850	9,86	49 000	1 172	4 490	9,84	44 700
1 600	5 110	9,76	68 000	1 616	4 560	9,92	66 200
2 000	5 350	9,72	89 000	1 933	4 890	10,08	81 300
2 400	5 590	9,75	110 000	2 250	5 040	10,36	97 000
2 600	5 700	9,81	121 000	2 570	5 190	10,82	114 000
2 900	5 870	10,0	138 000	2 900	5 620	10,82	132 000
2 900	6 500	10,0	138 000	2 900	10 060	10,82	132 000
3 000	6 980	10,0	145 000	3 247	10 260	10,00	169 000
3 400	8 800	9,88	176 000	3 594	11 060	9,10	205 000
3 800	10 530	9,45	214 000	3 941	11 460	8,12	239 000
4 200	12 200	8,72	255 000	4 288	11 790	7,07	270 000
4 600	13 810	7,70	298 000	4 635	12 060	5,97	297 000
4 980	15 290	6,40	337 000	4 982	12 280	4,82	320 000
5 500	17 100	5,40	380 000	5 676	12 540	2,44	351 000

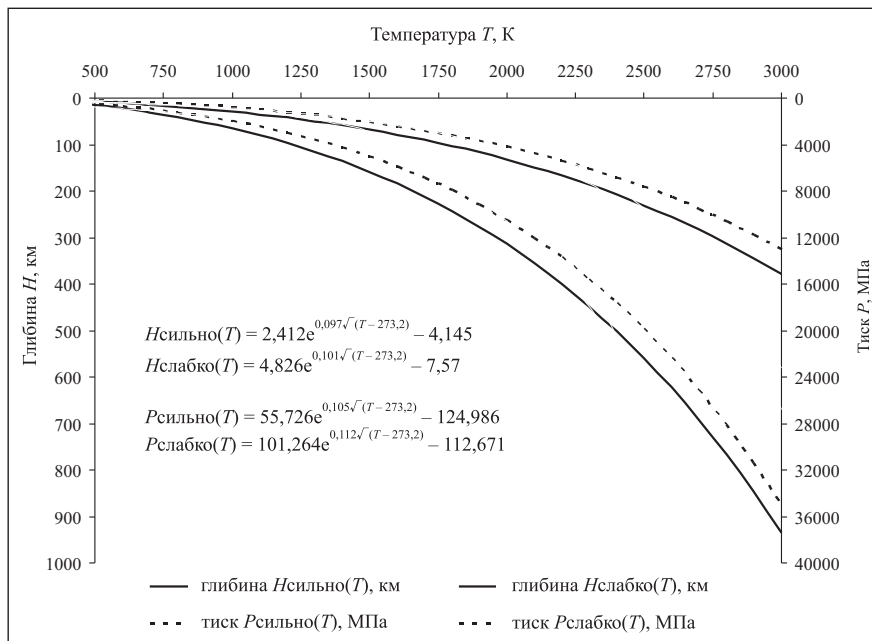


Рис. 2. Залежності граничних тисків і глибин від температури для слабо- і сильно-прогрітих зон земної кори і верхньої мантії

Т а б л и ц я 4. Співвідношення ізомерів бутану в нафті Новогригорівського родовища (Атлас..., 1998)

Індекс горизонту	н-С ₄ Н ₁₀ , об. %	ізо-С ₄ Н ₁₀ , об. %	$k_B = \frac{\text{н-С}_4\text{Н}_{10}}{\text{ізо-С}_4\text{Н}_{10}}$
С-4	0,6	0,33	1,81
С-5	0,93	0,6	1,55
С-6	0,83	0,58	1,43
С-20	0,55	0,28	1,96
М-8	0,9	0,45	2,00
Б-8	1,58	0,8	1,975
Б-13	0,5	0,26	1,92
С-6	0,75	0,43	1,74
С-21	0,54	0,31	1,74
С-5	1,19	0,56	2,12

Т а б л и ц я 5. Співвідношення ізомерів пентану в нафті Новогригорівського родовища (Атлас..., 1998)

Індекс горизонту	н-С ₅ Н ₁₂ , об. %	ізо-С ₅ Н ₁₂ , об. %	$k_P = \frac{\text{н-С}_5\text{Н}_{12}}{\text{ізо-С}_5\text{Н}_{12}}$
Б-8	0,18	0,21	0,86
Б-13	0,14	0,16	0,87
С-5	0,28	0,32	0,88
С-6	0,34	0,38	0,89
М-7	0,1	0,11	0,91
С-21	0,4	0,43	0,93
С-5	0,23	0,24	0,96
М-8	0,39	0,4	0,98
С-20	0,25	0,225	1,11

На рис. 3 і 4 вказані розраховані дані співвідношення ізомерів бутану та пентану залежно від температури і тиску у вигляді вертикально похилих кривих. Перетин цих кривих зі слабо- та сильнопрогрітими зонами Землі вказує на мінімальні і максимальні температури та тиски, за яких утворилася нафта Новогригорівського родовища. За формулами, наведеними на рис. 2, визначаються мінімальні та максимальні глибини утворення нафти цього родовища. У табл. 6 для ізомерів бутану і табл. 7 для ізомерів пентану наведено діапазон тисків, температур та глибин утворення нафти Новогригорівського родовища, а також їхні середні показники.

Підвищений діапазон температур, тисків і глибин можна пояснити трьома причинами:

1. Похибкою при лабораторному розділенні малих кількостей ізомерів бутану і пентану.

2. Визначення малих кількостей будь-яких речовин різними методами також призводить до певних похибок, що потім відображаються на точності співвідношень ізомерів бутану і пентану.

3. Неточне визначення коефіцієнта термодинамічної активності $\gamma_{[C_nH_{2n+2}]}$. Він має бути точно врахований для тих температур і тисків, за яких розглядається нафтоподібна система, що значно уточнить діапазон термодинамічних параметрів утворення нафти в надрах Землі.

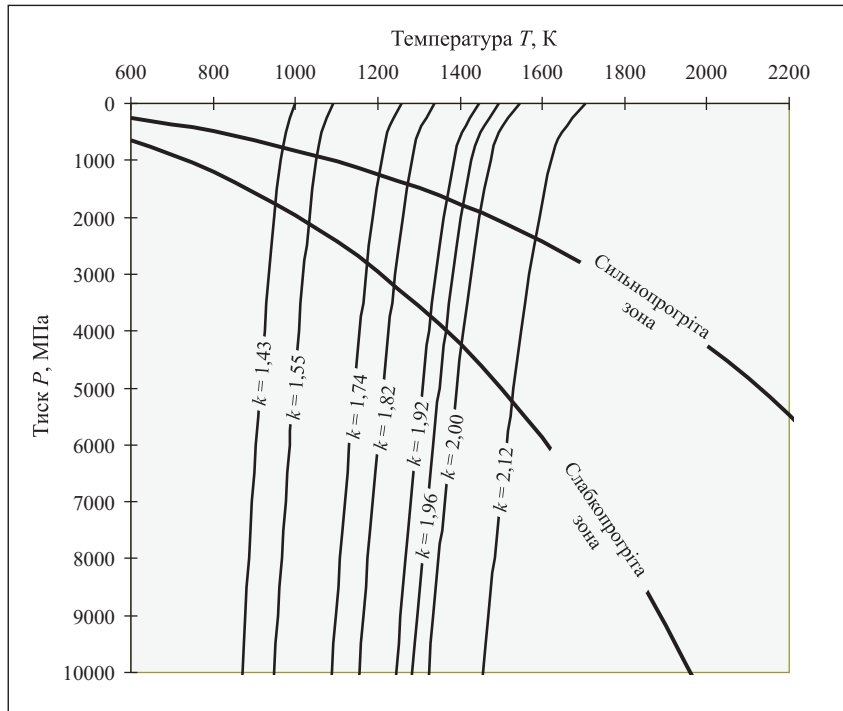


Рис. 3. Температури і тиски утворення нафти Новогригорівського родовища за співвідношенням ізомерів бутану

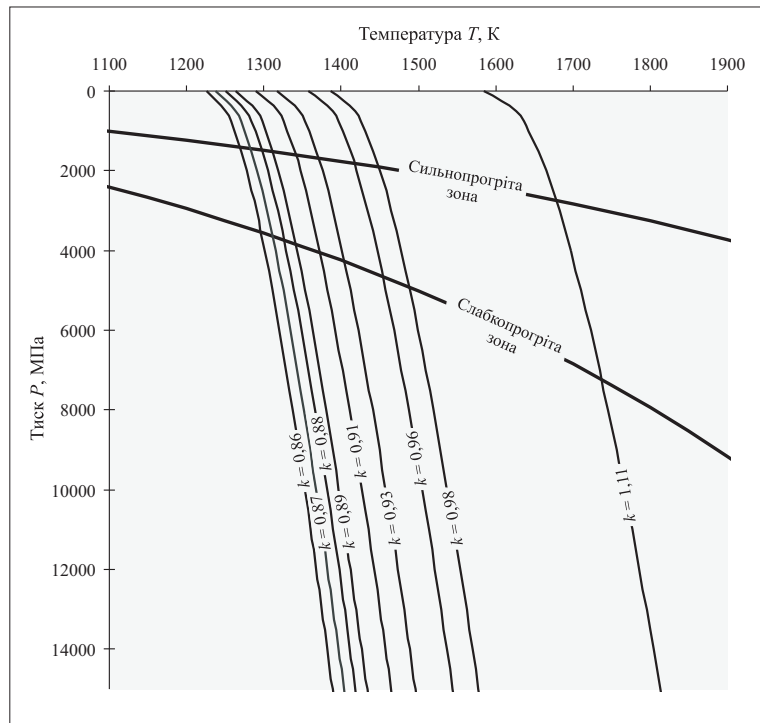


Рис. 4. Температури і тиски утворення нафти Новогригорівського родовища за співвідношенням ізомерів пентану

Т а б л и ц я 6. Термодинамічні умови та глибини утворення нафти Новогригорівського родовища за співвідношенням ізомерів бутану

Бутан C_4H_{10} , $\gamma = 1,5$						
Значення коефіцієнта $k_b = \frac{n-C_4H_{10}}{ізо-C_4H_{10}}$	Діапазон температур T , К		Діапазон тисків P , МПа		Діапазон глибин H , км	
	від	до	від	до	від	до
1,43	969	952	765	1 760	27	60
1,55	1 053	1032	922	2 104	32	71
1,74*	1 203	1174	1 245	2 808	42	93
1,74*	1 203	1174	1 245	2 808	42	93
1,82	1 273	1240	1 417	3 182	48	104
1,92	1 367	1328	1 672	3 735	56	121
1,96	1 407	1365	1 789	3 988	59	129
1,97	1 418	1375	1 820	4 054	60	131
2,00	1 449	1404	1 916	4 261	63	137
2,12	1 583	1527	2 368	5 228	77	166
Сер. 1,825	1 172	1257	1 516	3 393	51	110

*Коефіцієнти k_b зі значенням 1,74 приведені для горизонтів С-6 і С-21 (див. табл. 4).

Т а б л и ц я 7. Термодинамічні умови та глибини утворення нафти Новогригорівського родовища за співвідношенням ізомерів пентану

Пентан C_5H_{12} , $\gamma = 4,5$						
Значення коефіцієнта $k_n = \frac{n-C_5H_{12}}{ізо-C_5H_{12}}$	Діапазон температур T , К		Діапазон тисків P , МПа		Діапазон глибин H , км	
	від	до	від	до	від	до
0,86	1 269	1 296	1 407	3 528	47	115
0,87	1 283	1 311	1 444	3 624	48	118
0,88	1 297	1 326	1 481	3 723	50	121
0,89	1 312	1 341	1 519	3 825	51	124
0,91	1 341	1 373	1 599	4 039	53	130
0,93	1 371	1 404	1 683	4 267	56	137
0,96	1 417	1 454	1 820	4 639	60	148
0,98	1 449	1 488	1 917	4 909	63	156
1,00	1 482	1 523	2 021	5 198	66	165
1,11	1 678	1 737	2 729	7 242	87	223
Сер. 0,94	1 389	1 425	1 762	4 499	58	144

Незважаючи на вказані вище неточності визначення, можна стверджувати, що за співвідношенням ізомерів бутану і пентану нафта Новогригорівського родовища утворилася за температури 1280–1340 К, тиску 1639–3946 МПа і на глибині 54–127 км. Планується виконати розрахунки для інших нафтових, газових, газоконденсатних і нафтогазоконденсатних родовищ України.

Айвазов Б. В., Петров С. М., Хайруллина В. А. Физико-химические константы сероорганических соединений. – М. : Химия, 1964. – 279 с.

Акопян А. А. Химическая термодинамика. – М. : Высш. шк., 1963. – С. 526.

Алутин В. В., Гадецкий О. Г. Уравнение состояния и термодинамические свойства жидкой и газообразной двуокиси углерода // Теплоэнергетика. – 1971. – № 3. – С. 81–83.

- Атлас родовищ нефти і газу України* : у 6 т. / Гол. ред. М. М. Іванюта. – Т. 1–3. – 1421 с.
- Базаров И. П.* Термодинамика. – М. : Высш. шк., 1976. – 447 с.
- Белоконь Н. И.* Основные принципы термодинамики. – М. : Недра, 1968. – 107 с.
- Варгафтик Н. Б.* Справочник по техникофизическим свойствам газов и жидкостей. – М. : Физматгиз, 1963. – 708 с.
- Введенский А. А.* Физико-химические константы органических соединений. – Л. : Госхимиздат, 1961. – 620 с.
- Верятин У. Д., Машишев В. П., Рябцев Н. Г.* Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / под ред. А. П. Зефирова. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.
- Вукалович М. П., Алтугин В. В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. – М. : Атомиздат, 1965. – 455 с.
- Высоцкий И. В.* Геология природного газа. – М. : Недра, 1979. – 392 с.
- Гутенберг Б.* Физика земных недр. – М. : ИЛ, 1963. – 264 с.
- Жарков В. Н.* К вопросу об электропроводности и температуре оболочки Земли // Изв. АН СССР. Сер. геофиз. – 1958. – № 4. – С. 458–470.
- Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М. : Химия, 1970. – 520 с.
- Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. – М. : Химия, 1962. – 440 с.
- Кубо Р.* Термодинамика : пер. с англ. / под ред. Д. Н. Зубарева. – М. : Мир, 1970. – 220 с.
- Любимова Е. А.* Термическая история и температура Земли // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геологии. – 1958. – Вып. 4. – С. 39–49.
- Мальшев В. В.* Экспериментальное исследование сжимаемости гексафтора урана в широкой области параметров состояния // Теплофизические свойства газов. – М. : Наука, 1973. – С. 142–147.
- Ноздрев В. Ф.* Курс термодинамики. – М. : Просвещение, 1967. – 246 с.
- Путилов К. А.* Термодинамика. – М. : Наука, 1971. – 374 с.
- Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей : пер. с англ. / под ред. проф. В. Б. Когана. – Л. : Химия, 1971. – С. 704 (рис. 109).
- Сейдж Б. Х.* Термодинамика многокомпонентных систем : пер. с англ. / под ред. А. С. Великовского. – М. : Недра, 1969. – 302 с.
- Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики и физической химии. – М. : Высш. шк., 1973. – 480 с.
- Справочник физических констант горных пород* / под ред. С. Кларка мл. – М. : Мир, 1969. – 543 с.
- Стефаник Ю. В.* К методике расчета приведенного термодинамического потенциала углеродов в стандартном состоянии для температур выше 1500 К // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1975. – Вып. 44. – С. 84–88.
- Стефаник Ю. В.* Математическое моделирование термодинамических условий нефтеобразования // Там же. – 1976. – Вып. 46. – С. 90–92.
- Стефаник Ю. В.* Классические двухкомпонентные уравнения состояния для критической области веществ // Матер. I Конф. мол. ученых Ин-та геологии и геохимии горюч. ископаемых АН УССР. – Львов, 1978₁. – С. 74–76. – Деп. в ВИНТИ 25.03.80, № 1169-80.
- Стефаник Ю. В.* Методика численного определения термодинамических функций индивидуальных веществ // Журн. физ. химия. – 1978₂. – Т. 52. – № 10. – С. 2668–2670.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / В. П. Глушко, Г. А. Гурвич, И. В. Вейнц и др. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – Т. 1. – 1162 с. ; Т. 2. – 916 с.

- Термодинамические свойства кислорода* : ГСССД / В. В. Сычев, А. А. Виссерман, В. А. Загорученко и др. – М. : Изд-во стандартов, 1981. – 304 с.
- Термодинамические свойства неорганических веществ* : справочник / под ред. А. П. Зефинова. – М. : Атомиздат, 1965. – 366 с.
- Физико-химические свойства индивидуальных углеродов* / под ред. В. М. Татаевского. – М. : Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.
- Чекалюк Э. Б. Термодинамические основы минерального происхождения нефти. – Киев : Наук. думка, 1971. – 256 с.
- Чекалюк Э. Б. Критическая точка на линии фазовых превращений “жидкость–кристалл” // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1982. – Вып. 58. – С. 72–76.
- Bullard E. C. The density within the earth // *Verhandel. Ned. Geol. Mijnbouk. Gennot., Geol. Ser.* 18. – 1957. – P. 23–41.
- Bullen K. E. On density and compressibility at pressures up to thirty million atmospheres // *Mon. Not. Roy. Astron. Soc. Geophys. Suppl.* – 1952. – 383 p.
- Carl W., Pistorius F. T., Aharp W. L. *Americal Journ. of Science*, December, 1960. – Vol. 258. – P. 757–758.

Стаття надійшла
16.01.12

Yuriy STEFANYK, Yuriy HERLYOVSKY, Lesya KULCHYTSKA-ZHYHAILO

**FORMATION DEPTHS OF OIL-LIKE SYSTEMS
IN THE BOWELS OF THE EARTH
BASED ON THE RELATION BETWEEN BUTANE AND PENTANE ISOMERS:
AN EXAMPLE OF THE NOVOHRYHORIVSK
OIL- AND GAS-CONDENSATE FIELD**

The mineral and aggregate state of the Earth’s material is a product of interaction between chemical compounds under natural thermodynamic conditions. Even with a constant element composition of the molecular system its component composition becomes changed with temperature and pressure. In zones of high temperatures caused by a rapid course of chemical reactions the component composition is close to balanced ones and can be determined by laws of thermodynamics.

To determine a depth of formation of oil-like system in the bowels of the Earth one can use varied relationships between the system’s components. About two tens of them were cited by I. V. Vysotskiy.

Some relationships allow us to recognize shapes of occurrences of gas accumulations.

To determine depths of formation of oil-like system by the relationship between butane and pentane isomers three tasks should be solved:

1. To develop calculation methods of the pressure and temperature by the relationships between butane and pentane isomers for oil.
2. To determine the distribution of temperatures and pressures in the bowels of the Earth as well as depths that correspond to these thermodynamic conditions.
3. To determine a range of the formation depths of oil in the Novohryhorivsk field.

In spite of some inaccuracy one can assert that by the relationship between butane and pentane isomers oil from the Nova Hryhorivska field was formed at temperature of 1280–1340 K, pressure 1639–3946 MPa and at depths of 54–127 km.