



**Нестеровський
Віктор Антонович**
доктор геологічних наук,
професор кафедри геології
нафти та газу, директор
геологічного музею
КНУ ім. Тараса Шевченка



**Богатиренко
Вікторія Альфредівна,**
кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії
НПУ ім. М.П. Драгоманова

Нестеровський В.А.
Богатиренко В.А.

ГЕОХІМІЯ НАФТИ І ГАЗУ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В. А. Нестеровський

В. А. Богатиренко

ГЕОХІМІЯ НАФТИ І ГАЗУ

Навчальний посібник

УДК 550.4:553.98(075.8)
Н56

Рецензенти:

д-р геол. наук, проф. В. В. Долін
(Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України),
канд. хім. наук В. О. Євдокименко
(Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України),
канд. хім. наук, доц. Е. С. Яновська
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

*Рекомендовано вченою радою ННІ "Інститут геології"
(протокол № 2 від 16 вересня 2020 року)*

*Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 6-20 від 10 грудня 2020 року)*

Нестеровський В. А.

Н56 Геохімія нафти і газу : навч. посіб. / В. А. Нестеровський, В. А. Богатиренко. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2020. – 176 с.

ISBN 978-966-933-158-8

Розглянуто основні питання геохімії нафти і газу: склад, фізичні й хімічні властивості нафти, газу, газоконденсату, газогідрату та їхніх похідних; походження, міграція, акумуляція і природне перетворення вуглеводнів. Надано характеристику формування й трансформації органічної речовини на різних стадіях літогенезу. Описано приклади використання геохімічних методів дослідження у процесі пошуків, розвідки й видобутку вуглеводнів.

Для магістрів, що навчаються за спеціальністю "Геологія нафти і газу", студентів і викладачів закладів вищої освіти природничого напрямку (науки про Землю), учителів хімії, фізики, географії, природознавства.

УДК 550.4:553.98(075.8)

ISBN 978-966-933-158-8

© Нестеровський В. А., Богатиренко В. А., 2021

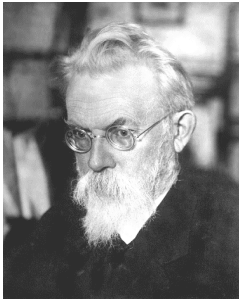
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПЦ "Київський університет", 2021

ПЕРЕДМОВА

Геохімія як наука сформувалася на межі мінералогії, геології та хімії. Термін "геохімія" в науку ввів швейцарський хімік Х. Ф. Шейбейн у 1838 р. Ученим також уперше запропоновано термін "озон" для газу, який ще в 1785 р. був відкритий нідерландським фізиком і ботаніком Мартіном ван Марумом за характерним запахом і окиснювальними властивостями. Цей газ був виявлений в повітрі після пропускання крізь нього електричного розряду.

Першою науковою роботою про хімічний склад земної кори стала праця американського хіміка Франка Уїгльсуорта Кларка (1847–1931) "The relative abundance of chemical elements" (Розповсюдженість хімічних елементів), яка вийшла у світ 1889 р.

У 1924 р. Володимиром Івановичем Вернадським у Парижі французькою мовою була видана монографія "Нариси геохімії". Власне ця дата і вважається часом створення геохімії як самостійної науки. Російською мовою "Нариси геохімії" вийшли лише в 1927 р.



В. І. Вернадський
(1863–1945)

Володимир Іванович Вернадський (1863–1945) – академік, всесвітньо відомий вчений, організатор і перший президент Української академії наук, основоположник геохімії, біогеохімії та радіогеології.

В. І. Вернадський уперше акцентує увагу на значенні живої матерії для геологічних процесів і окреслює основні принципи вчення про біосферу як специфічну оболонку Землі, що визначає весь хід процесів, які відбуваються в земній корі.

У 1933–1939 рр. Олександром Євгеновичем Ферсманом опублікована монографія "Геохімія" у чотирьох томах, яка власне зробила геохімічну науку однією з найголовніших наук про Землю.

Суттєвим поштовхом для розвитку геохімії нафти стали роботи німецького хіміка А. Трейбса, який у 1934 р. вперше виділив із нафти і горючих сланців характерні для живої матерії біологічно важливі пігменти – металопорфірини та визначив їхню хімічну природу.



О. С. Ферсман
(1883–1945)

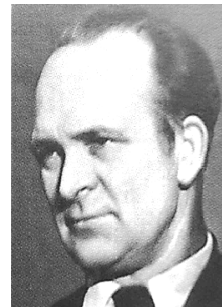


**А. Трейбс
(1899–1983)**

Слід зазначити, що протягом XIX ст. вчені багато разів намагалися розкрити проблему нафтоутворення. У постійних пошуках виокремились два основні шляхи вивчення проблеми походження нафти – хімічний і геологічний. З одного боку, розвиваючи теорію неорганічного походження нафти намагалися шляхом хімічного синтезу в лабораторних умовах отримати вуглеводневі та гетероциклічні сполуки нафти з таких вихідних речовин, як C , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O і радикалів за високих температур і за взаємодії продуктів синтезу з мінеральними компонентами глибинних порід. З іншого боку, було одержано багато доказів можливості утворення нафти і горючих корисних копалин унаслідок геологічних перетворень органічної речовини. Протистояння гіпотез неорганічного та органічного походження нафти ще більше вплинуло на розвиток геохімії нафти і газу та виділення її в самостійну дисципліну.

Основи геохімії нафти закладено в роботах В. І. Вернадського (1934, 1938). Ним було показано складну геохімічну історію карбону в земній корі, а також доведено, що збагачення осадових порід карбоном пов'язано з появою і розвитком живої речовини на Землі. Розглядаючи кругообіг цього елемента в природі, учений показав, що особливістю життєвого циклу карбону є його неповна оборотність, оскільки в навколишнє середовище у формі вуглекислого газу (CO_2) повертається лише частина карбону, що поглинається життям. Частина CO_2 завжди затримується в життєвому циклі, а інша – виділяється у вигляді біогенних мінералів.

Пізніше, вивченням нафти з позиції загального кругообігу карбону займалися В. А. Соколов (1948, 1951), А. Ф. Добрянський (1948), В. О. Успенський (1956) та ін.



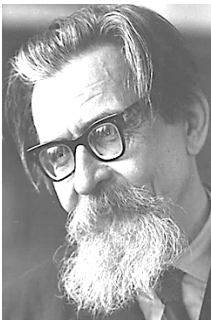
**В. А. Соколов
(1927–1999)**



**І. М. Губкін
(1871–1939)**



**А. Ф. Добрянський
(1889–1965)**



**В. О. Успенський
(1906–1981)**

У 1932 р. виходить монографія І. М. Губкіна "Учение о нефти", в основу якої покладено цикл лекцій, що були прочитані вченим студентам Московської гірничої академії, а пізніше за авторством І. М. Губкіна і К. П. Калицького виходить перший підручник "Геология нефти", в якому, крім суто геологічних аспектів, наведено відомості з геохімії нафти.

Протягом тривалого часу до другої половини ХХ ст. пошуки родовищ нафти і газу будувалися в основному на геологічних даних. Але оцінка більшої частини регіонів вимагала проведення буріння і часто у великих обсягах. Відкриття нових родовищ стало все більш трудомістким, а від геологів вимагалися знання геохімії нафти і газу. Основні геохімічні питання, які потребували відповідей, були такими: який склад нафти, як вона утворилась і яким чином мігрувала в напрямку до поверхні, як нафта змінюється з глибиною за зміни температури і тиску, чому не у всіх сприятливих геологічних об'єктах присутня нафта, яким чином ці знання можна використати при пошуках і розробці родовищ.

Ще наприкінці 20-х рр. ХХ ст. американські нафтові геологи взяли на озброєння концепцію Девіда Уайта, що нафта генерується в бітумінозних материнських породах і потім мігрує в пласти-резервуари, акумуляція нафти і газу в надрах контролюється рівнем епігенетичних перетворень.

У 1926–1930 рр. учені Американського нафтового інституту разом з Геологічною службою США провели дослідження з метою встановлення критеріїв для виявлення нафтомате-

ринських товщ. Було аналітично досліджено 35000 зразків керна і шламу з нафтодобувних районів США, що зробило вагомий внесок у геохімію осадов, із трансформацією яких пов'язано формування горизонтів, що генерують нафту.

Перші наземні геохімічні дослідження на нафту і газ були проведені в США у 1929 р. за методикою Г. Лаумбейера. Вони базувалися на фіксації вуглеводневих газів у ґрунтах як показників продуктивних відкладів у надрах.

Приблизно в цей же період у Радянському Союзі фізик В. А. Соколов розробляє методи геохімічних наземних пошуків вуглеводнів на родовища Північного Кавказу і Баку.



**Дж. Хант
(1918–2005)**



**Н. Б. Вассоєвич
(1902–1981)**

Наприкінці 30-х рр. XX ст. американські геохіміки Розер і Хорветць організували першу кампанію, яка проводила наземну геохімічну розвідку для нафти і газу. У багатьох нафтових компаніях стали формувати власні геохімічні групи, лабораторії для проведення прямого пошуку нафти і газу з поверхні. Пізніше було доведено, що в процесі пошуків нафти і газу можна використовувати не тільки наземні, але й підземні дослідження.

У 40-х рр. XX ст. у великих університетах США геологи-геохіміки з практичним досвідом почали читати для студентів лекції, в яких акцентувалась увага на питаннях походження, міграції й акумуляції нафти в земних надрах.

Геохімічні ідеї Володимира Івановича Вернадського отримали світове визнання. У 1979 р. в США виходить перша монографія видатного вченого-геохіміка Дж. Ханта "Геохимия и геология нефти и газа", в якій автором комплексно розглянуто питання нафтогазової геохімії – склад нафти та продуктів її перетворення, генезис, міграція, акумуляція вуглеводнів і геохімічні методи під час пошуків і розвідки вуглеводнів.

У 1982 р. книжка Дж. Ханта за редакцією М. Б. Вассоєвича була перекладена і надрукована російською мовою.

У 1993 р. А. А. Бакіровим у видавництві "Наука" для студентів-нафтовиків опубліковано підручник російською мовою "Геология и геохимия нефти и газа", в якому розвинуто ідеї В. І. Вернадського, М. Б. Вассоєвича, Дж. Ханта, С. М. Губкіна та багатьох інших геологів і геохіміків нафтогазової геології й наведено приклади із практики.

У період 2002–2012 рр. Московським університетом (автори О. К. Баженова, Ю. К. Бурлін, Б. А. Соколов, В. Е. Хаїн) підготовлено та видано три видання підручника для студентів нафтогазової спеціальності "Геология и геохимия нефти и газа" російською мовою.

У 2007 р. Івано-Франківським національним технічним університетом нафти і газу надруковано підручник "Основи прикладної геохімії нафти і газу" українською мовою. У ньому розглянуто основи загальної геохімії Землі та її геосфер, геохімію карбону та органічної речовини, приділено увагу питанням прикладних геохімічних досліджень при прогнозуванні нафтогазоносності, науково-розвідувальних робіт, контролю за розробкою та експлуатацією родовищ вуглеводнів.

У 2010 р. геологічним факультетом Київського національного університету імені Тараса Шевченка надруковано підручник "Горючі корисні копалини України" (В. А. Михайлов, М. В. Курило, В. Г. Омельченко та ін.), у якому розглянуто окремі питання геохімії нафти і газу.

У 2015 р. для студентів вищих навчальних закладів природничих спеціальностей вийшов навчальний посібник "Хімія Землі" (В. А. Богатиренко, В. А. Нестеровський, І. Б. Чорний), в якому окремий розділ присвячено хімічному складу каустобіолітів.

У даному посібнику послідовно викладаються основи нафтової геохімії для майбутніх геологів, що займатимуться дослідженнями нафтогазоперспективних територій, пошуками, розвідкою та видобуванням нафти і газу.

"Геохімія нафти і газу" є однією з найголовніших нормативних дисциплін при підготовці магістрів з нафтогазогеологічної

освіти. Вона розкриває всі можливі шляхи перетворення вихідної органічної речовини в літосфері в нафту і газ, а також розглядає можливість формування вуглеводневих систем абіогенним шляхом. Важливе місце в навчальному посібнику займають питання еволюції органічної речовини в літогенезі, міграція нафти, газу, сучасні концепції нафтогазоутворення та геохімічні методи пошуку вуглеводнів.

"Геохімія нафти і газу" тісно пов'язана з дисципліною "Геологія нафтогазових родовищ і підземних сховищ газу" і тому деякі питання розглядаються через призму окремих покладів, родовищ чи нафтогазоносних світ.

В основу запропонованого посібника покладено багаторічний досвід авторів викладання дисциплін, пов'язаних з нафтогазовою геологією. Послідовність викладання матеріалу обґрунтована поступовим нарощуванням знань, що надає можливість студентам більш цілісно отримати знання з даної дисципліни.

Розділ 1

НАФТА І ГАЗ – ГОРЮЧІ КОРИСНІ КОПАЛИНИ ТА СИРОВИНА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Нафта і газ, природні продукти їх перетворення, що містяться в надрах, є важливими корисними копалинами. Залежно від агрегатного стану вони поділяються на тверді, рідкі та газо-подібні. Саме агрегатний стан визначає спосіб видобутку і використання їх як джерела енергії.

Основним показником горючих корисних копалин як джерела теплової енергії є теплотворна здатність або питома теплота згорання – *кількість теплоти, яка виділяється при повному згоранні палива масою 1 кг або 1 м³/л*. Чим більше питома теплота згорання палива, тим менше його потрібно. Вимірюються в Дж/кг, Дж/л (1 Дж = 0,238846 кал).

Питома теплота згорання горючих корисних копалин залежить від їхнього хімічного складу (вмісту Гідрогену та Карбону та їхнього співвідношення), присутності летких домішок (сірки, азоту, кисню), вологості та зольності.

Таблиця 1.1. Питома теплота згорання основних видів горючих корисних копалин

Вид горючих корисних копалин	Теплота згорання (W)		
	мДж/л	мДж/м ³	мДж/кг
нафта	44,00		
бензин	44,00		
дизельне пальне	43,12		
мазут	40,61		
гас		43,50	
газ природний		33,50	
метан		50,03	
пропан		45,57	
етен (етилен)		48,02	
газ скраплений			45,20
вугілля кам'яне ($\omega = 10\%$)			27,00
вугілля буре ($\omega = 30 \dots 40\%$)			12,98
вугілля-антрацит			28,05
вугілля деревне			27,26
торф ($\omega = 40\%$)			12,10
торф брикет ($\omega = 15\%$)			17,58
деревина суха ($\omega = 20\%$)			14,24

Сира нафта є головною сировиною для нафтопереробної промисловості. З неї виробляють різні нафтопродукти, основною з яких є паливо для карбюраторних (авіаційні та автомобільні бензини), реактивних (авіаційний гас), дизельних (дизельне паливо) двигунів, котельне паливо (мазут), спеціальні бітуми різного призначення, парафін, кокс для електродної промисловості, мастила тощо, усього понад 300 найменувань.

На базі нафтової та газової сировини виготовляють велику кількість хімічної та нафтохімічної продукції. Найважливішими продуктами нафтохімії є: етен, пропен, бутен, спирти, карбонові кислоти, етери й естери, бензен, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, технічний вуглець тощо.

Проміжні та кінцеві продукти нафтопереробної та нафтохімічної промисловості застосовують у різних галузях народного господарства.

1.1. Генетична класифікація каустобіолітів



**Г. Потоньє
(1857–1913)**

Термін "каустобіоліти" до наукової літератури в 1908 р. ввів Генрі Потоньє, німецький палеоботанік і геолог (1857–1913), який досліджував генезис вугілля та горючі сланці (від грец. *каустос* – горючий, *біос* – життя, *літос* – камінь) – горючі камені біогенного походження. Він поділив усі форми ОР з урахуванням їхньої хімічної будови на три великі групи: 1) сапропеліти, що утворилися за рахунок фітозоопланктону (жири, білки, хітин); 2) гуміти, що сформувалися за рахунок решток вищих наземних рослин (вуглеводи, лігнін); 3) ліпобіоліти, що утворилися з найбільш стійких до розкладання тканин вищих рослин (воски, смоли, кутикули).

Термін "каустобіоліти" було поширено не тільки на тверді горючі копалини, а й на нафту та її похідні. Справедливість такого підходу дещо сумнівна, оскільки не всі види природної речовини, що належать до каустобіолітів, горять (графіт, шунгіт тощо), а з іншого боку, не всі горючі корисні копалини виникають унаслідок біологічного життя та не є твердими.

У 1930 р. американським дослідником нафти і газу, професором геології Нью-Йоркського університету Ернстом Раймондом Лілєєм каустобіоліти були класифіковані на "вугільну" і "бітумну"

гілки. Основними критеріями розділення стали агрегатний стан, зовнішній вигляд і розчинність в органічних і неорганічних розчинниках. Книга Р. Ліллея "The Geology of Petroleum and Natural Gaz" у 1938 р. була перекладена російською (переклад з англійської В. В. Вебера, Н. А. Гедройця, В. Б. Порфір'єва).

У 1948 р. радянським геохіміком В. А. Клубовим було розроблено класифікацію каустобіолітів на принципах Г. Потоньє (Німеччина) з урахуванням елементного складу. За основу було взято три генетичні групи Г. Потоньє: гуміти, сапропеліти і ліп-тобіоліти і додано четверту – нафтових бітумів (гази, нафта та їхні природні продукти перетворення) і п'яту – карболітів групи. На його думку, усі каустобіоліти мають подібний якісний елементний склад і всі кількісні зміни співвідношення цих елементів у процесі формування і перетворення обов'язково будуть відображатися співвідношеннями C:H та C:(O + N + S).

У 60-х рр. XX ст. радянським хіміком Олександром Федоровичем Добрянським зроблена спроба класифікувати каустобіоліти тільки за елементним складом. Вона являє собою трикутну діаграму, на сторонах якої відображено у відсотках вміст карбону, гідрогену і суми гетероелементів (оксигену, нітрогену і сульфур). Усі точки, які відповідають елементному складу каустобіолітів різних груп, поділені на дві лінії, що розходяться догори і відображають дві гілки перетворення єдиної вихідної речовини. Згідно з О. Ф. Добрянським, чим глибше перетворення, тим більша розбіжність між гумітами і сапропелітами. Ця система все ж не стала універсальною, оскільки частина продуктів послідовного перетворення за О. Ф. Добрянським, не відповідала дійсному співвідношенню та послідовності процесів, що відбувались у природному середовищі.

Класифікація О. Ф. Добрянського піддавалася критиці геологом-нафтовиком Ігнатієм Йосиповичем Бродом (1902–1962) (першовідкривачем низки нафтових родовищ на території СРСР), який показав некоректність побудови генетичної класифікації каустобіолітів, беручи за основу лише їхній елементний склад, оскільки кількісне співвідношення атомів карбону і гідрогену може бути подібним у речовин, що мають абсолютно різну будову і генезис. Натомість він підтримує класифікацію В. А. Клубова,



**І. Й. Брод
(1902–1962)**

за яким, навпаки, чим глибше перетворення, тим ближче сходяться гумітова і сапропелітова гілки.



**О. О. Радченко
(1899–1987)**

У 1961 р. геологами-геохіміками В. О. Успенським та О. О. Радченко була запропонована вдосконалена класифікація каустобіолітів, в основу якої покладено уявлення про особливості генезису тих чи інших горючих корисних копалин. Графічне зображення цієї класифікації наведено на рис. 1.1.

Класифікація є блок-діаграмою, на якій виділяються дві гілки, що з'єднуються догори. Ліва гілка відповідає каустобіолітам вугільного ряду, а права – каустобіолітам бітумного (нафтового) ряду. Окремі типи горючих корисних копалин зображено у вигляді сегментів.

Із торців обох гілок надана фаціальна і геохімічна обстановка формування тих чи інших типів. В основі лівої гілки зображено дві основні категорії біопродуцентів – вищі рослини і нижчі організми, залежно від яких в різних палеоумовах утворюються різні типи горючих копалин вугільного ряду.

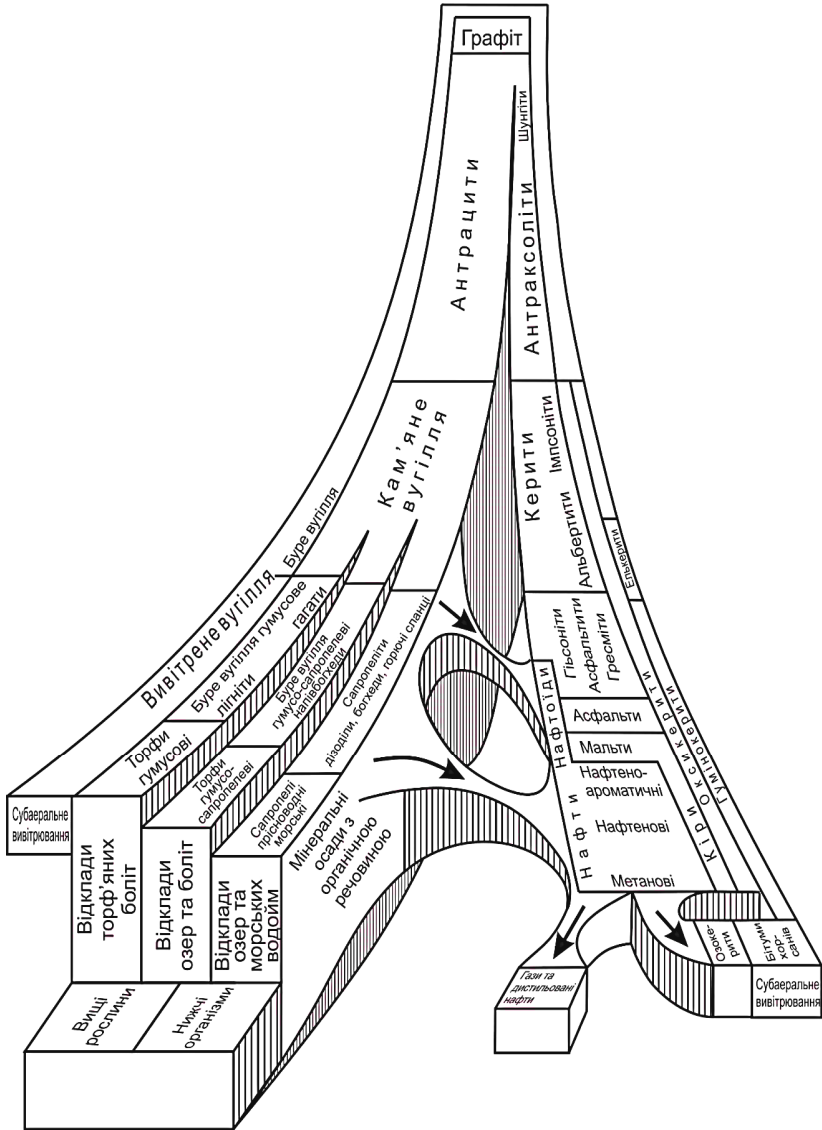
Ліва гілка складена із трьох сегментів, що контактують: гумусового, гумусово-сапропелітового і сапропелітового, які і відповідають за різні типи вугілля. Зростання впливу ступеня прогресивного епігенезу показано у вигляді вертикального підйому гілки.

Права гілка (від газів і шунгітів) характеризує послідовність утворення різних типів каустобіолітів нафтового ряду. Генетичний зв'язок їх із сапропелітами та відкладами озер і морів указано стрілками. Також стрілкою вказано на генетичний зв'язок метанової нафти з озокеритом. На крайніх сегментах лівої та правої гілок зображено продукти вивітрювання вугілля і нафтидів.

Крім цього, у середній частині правої гілки розташовані продукти гіпергенного перетворення нафти, а у верхній частині – продукти катагенезу і метаморфізму нафтидів.

Обидві гілки з'єднуються на стадії метаморфізму продуктів вугільного і бітумного рядів, в умовах якого утворюється графіт.

Дана класифікація, хоч і не дає повної відповіді на генезис усіх нині відомих каустобіолітів, але з усіх існуючих вона найбільш повно відображає сутність і направленість геохімічних процесів, що впливають на бітумогенез і вуглеутворення.



1.1. Генетична класифікація каустобіолітів
(за В. О. Успенським і О. О. Радченко, 1961)

Розділ 2

НАФТА І НАФТОВІ СИСТЕМИ

2.1. Загальні уявлення

За визначенням відомого дослідника природних вуглеводневих систем Миколи Броніславовича Вассоевича (1902–1981), *нафта є продуктом акумуляції рідких гідрофобних продуктів фосилізації органічної речовини, похованої в субаквальних відкладах.*

За хімічною природою нафта є складним природним колоїдним розчином, що вміщує природні легкі та важкі вуглеводні (ВВ), смоли, асфальтени і мікрокомпоненти. Головними компонентами нафти є вуглеводні, причому легкі ВВ в ній виступають розчинником. У складі нафти діагностовано сотні ВВ різної будови та численні гетероорганічні сполуки. У зв'язку з цим важливою особливістю даної системи є її фазове відокремлення від водної системи (гідрофобність, здатність до переміщення в надрах, не змішуючись з водами гірських порід).

Основними хімічними елементами, з яких складається нафта, є карбон і гідроген. Вміст карбону і гідрогену в нафті відповідно становить (%): 83–87 та 11,5–14,5. У нафті також присутні гетероелементи – кисень (до 4 %), нітроген (до 2 %), сульфур (до 8 %). Останні входять до складу смол і асфальтенів, що повсюдно супроводжують рідкі вуглеводні. Їхня концентрація у нафті впливає на якісні показники нафти, суттєво знижуючи їх. Крім того, у нафті містяться численні мікрокомпоненти, серед яких найбільш поширені такі металічні елементи, як ферум, хром, ванадій, нікель, цинк, меркурій, вольфрам, уран тощо.

Смоли – в'язкі малорухомі рідини, які за хімічним складом є поліциклічними конденсованими сполуками, що містять від 70 до 90 % усіх гетероорганічних сполук нафти. Вони розчиняються в органічних розчинниках і мають молекулярну масу від 600 до 2000 а. о. м.

Асфальтени – тверді речовини, є найбільш високомолекулярними висококонденсованими поліциклічними структурами, до

складу яких теж входять гетероеlementи. Вони не розчиняються в низькомолекулярних органічних розчинниках (алканах) і мають молекулярну масу від 1500 до 10000.

За загальним вмістом смолисто-асфальтенових компонентів нафти поділяються на: малосмолисті (до 10 %), смолисті (10–20 %) і високосмолисті (понад 20 %), а за вмістом сульфуру – на малосірчисті (до 0,5 %), сірчисті (0,5–2,0 %), високосірчисті (понад 2 %).

Крім цього, дуже важливим показником якості нафти є її фракційний склад. При нагріванні з нафти починають википати компоненти в порядку зростання їхньої температури кипіння, що дозволяє розділити нафту на окремі фракції – суміш близьких за температурою кипіння речовин. Отже, нафтові фракції отримують шляхом перегонки при поступовому збільшенні температури.

Після первинної *сепарації* (відділення нафтового газу, води, механічних домішок) і додаткового очищення (видалення домішок, легких вуглеводнів (C_1 – C_4), залишку води) нафта піддається перегонці в спеціальних ректифікаційних колонах за атмосферного тиску. У процесі ректифікаційного розділення з нафти в інтервалі температур 50–180 °C отримують *бензинові* фракції, в інтервалі температур 180–240 °C – *гасові* фракції. Бензинові й гасові фракції разом називаються лігроїновими. Лігроїн був паливом для першого у світі автомобіля Бенца (Benz Patent-Motorwagen) із двигуном внутрішнього згоряння, побудований у 1885 р. німецьким винахідником К. Ф. Бенцем і запатентований офіційно 29 січня 1886 р. На бензинові фракції в процесі перегонки в середньому припадає близько 20 % об'єму вихідної нафти, а на гасові – близько 9,5 %.

Фракції, які википають за температури 240–350 °C, називаються *дизельними*. Середній вміст їх у нафті становить близько 19 %.

Разом усі фракції, які отримують за нагрівання нафти до 350 °C, належать до *світлих* нафтопродуктів (*дистилятів*), загальний вміст яких у нафті становить 48–49 %.

Фракція, одержана за температури більше 350 °C, належить до *темних* нафтопродуктів, які називаються *мазутом*. Мазут

нагрівають у вакуумі до 500 °С і поступово отримують ще декілька фракцій *вакуумного газойлю*.

Залишок після вакуумної перегонки (> 490–500 °С) називається *гудроном*.

2.2. Фізичні властивості нафти

До основних фізичних властивостей нафти належать колір, густина, в'язкість, розчинність, температура кипіння і застигання, оптичні та електричні властивості.

У зв'язку з тим, що нафта є вуглеводневим розчином органічних сполук, жодна з її властивостей не має постійного значення, а змінюється залежно від складу і структури компонентів, які вона містить.

Густина нафти – (об'ємна маса) – вимірюється в кг/м³ або г/см³ (застосовується частіше). Густина нафти змінюється в інтервалі 0,73–1,04 г/см³. Найчастіше зустрічається нафта, густина якої становить 0,82–0,90 г/см³.

За густиною виокремлюють 5 класів нафти: дуже легка – до 0,80 г/см³, легка – 0,80–0,84 г/см³, середньої важкості – 0,84–0,88 г/см³, важка – 0,88–0,92 г/см³, дуже важка – понад 0,92 г/см³.

Нафта з низькою густиною характеризується переважним вмістом насичених вуглеводнів аліфатичного ряду (алканів), малою кількістю смол і асфальтенів. Ця нафта має великий вміст бензинових і керосинових фракцій.

Важка нафта збагачена смолисто-асфальтеновими компонентами, має низький вміст насичених аліфатичних і високий вміст циклічних ВВ.

Густина нафти також залежить від кількості розчиненого в ній газу. Тому на великих глибинах, в умовах підвищених температур і тисків, густина нафти зазвичай зменшується, а ближче до поверхні збільшується.

У США густина нафти вимірюється в одиницях API (American Petroleum Institute). У даній системі малі значення API відповідають високим значенням густини в г/см³ (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Густина нафти в одиницях API та в грамах на кубічний сантиметр (г/см³)

API	г/см ³	API	г/см ³
0	1,076	42	0,8155
5	1,037	44	0,8063
10	1,000	45	0,8017
15	0,9659	47	0,7927
20	0,9340	50	0,7796
25	0,9042	52	0,7711
28	0,8871	60	0,7389
30	0,8762	65	0,7201
33	0,8602	70	0,7022
35	0,8498	80	0,6690
37	0,8398	85	0,6540
40	0,8251	100	0,6050

Густина за шкалою API розрахована за відносною густиною нафти за стандартної температури 15,6 °С.

В'язкість – властивість спричиняти опір переміщенню частинок під впливом прикладеної сили. Нафта характеризується динамічною та кінематичною в'язкістю.

Динамічна в'язкість – опір, який чинить рідини під час переміщення одного шару рідини площею 1 м² відносно іншого на відстань 1 м зі швидкістю 1 м/с під дією сили 1 Н. У системі СІ вимірюється в паскалях за секунду (Па × с). Динамічна в'язкість нафти змінюється від 0,1 до 10 МПа × с.

Кінематична в'язкість (питомий коефіцієнт внутрішнього тертя) – відношення коефіцієнта динамічної в'язкості речовини до її густини. У системі СІ кінематична в'язкість обраховується в мм²/с. Кінематична в'язкість нафти (за 20 °С) змінюється в широкому діапазоні – від 2 до 300 мм²/с і становить у середньому 40–60 мм²/с.

За в'язкістю визначають технологічні параметри, необхідні для видобутку нафти: рухомість і швидкість фільтрації нафти

в пласті, тип реагентів, що витісняють нафту, потужність насосів, умови транспортування тощо. Знаючи в'язкість нафти, можна оцінити її склад. В'язкість нафти збільшується зі зростанням молекулярної маси фракцій. Чим важче нафта, тим більше в її складі міститься важких фракцій і тим більше її в'язкість.

Високов'язкі нафти у своєму складі містять значну кількість смолисто-асфальтенової речовини. На в'язкість суттєво впливає розчинений газ. Присутність ВВ газів узагалі розріджує нафту, а присутність азоту – згущує.

На практиці широко використовується *умовна в'язкість*, що визначається відношенням часу витікання даної рідини до стандартної за однакових умов і *відносна в'язкість* – відношення динамічної в'язкості даного розчину η (μ) до динамічної в'язкості чистого розчинника η_0 (μ_0) за однакових умов.

Для вимірювання в'язкості нафти використовується спеціальний віскозиметр.

Температура застигання нафти – температура, за якої нафта за стандартних умов втрачає рухомість. На практиці вона оцінюється температурою, за якої нафта, що міститься у пробірці, не змінює рівня при нахилі її на 45° протягом 1 хв. Температура застигання нафти залежить від хімічного складу та вмісту гетерогенних компонентів. Вона зростає зі збільшенням вмісту парафіну та знижується з підвищенням вмісту смолистої речовини. Температура застигання нафти коливається від $+30$ до -60 $^\circ\text{C}$.

Розчинність нафти. За звичайних температур розчинність нафти у воді дуже мала (наближується до нуля), але швидко зростає у процесі збільшення температури понад 200 $^\circ\text{C}$. Її розчинність знижується зі збільшенням мінералізації води. Розчинність індивідуальних ВВ у воді збільшується в ряді: алкани \rightarrow \rightarrow циклоалкани \rightarrow арени \rightarrow поліциклічні конденсовані сполуки (смоли). З водою нафта може утворювати стійкі емульсії. Нафта добре розчиняється в газоподібних природних вуглеводнях (природні горючі гази), вуглекислому газі, у слабополярних органічних розчинниках.

Оптичні властивості нафти. До основних оптичних властивостей нафти належать колір, показник заломлення,

питома рефракція, оптична активність, люмінесценція. Оптичні властивості суттєво залежать від хімічної природи та речовинного складу нафти.

Усі сполуки нафти мають певні спектри поглинання, опромінювання в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні, а ароматичні – в ультрафіолетовому (УФ). На цьому ґрунтується ІЧ та УФ – спектроскопія нафти.

Колір нафти змінюється від світло-жовтого до темно-коричневого і чорного. Легкі нафти (з густиною до $0,80 \text{ г/см}^3$) – жовті; нафти з густиною $0,80\text{--}0,84 \text{ г/см}^3$ – жовто-помаранчеві; важкі нафти (понад $0,84 \text{ г/см}^3$) – темно-коричневі й чорні. Основними хромофорами нафти є смолисто-асфальтенові компоненти, продукти окиснення вуглеводнів і деякі ароматичні вуглеводні. Для визначення кольору використовуються *колориметри*.

Показник заломлення нафти – визначається за допомогою *рефрактометра* в процесі проходження променя світла з повітря крізь нафту. Він завжди має значення > 1 . Показник заломлення зменшується зі збільшенням вмісту гідрогену в молекулах. За однакового співвідношення атомів карбону та гідрогену в молекулі показник заломлення і густина для циклічних вуглеводнів будуть вище, ніж для аліфатичних. У загальному випадку найбільшу густину і показник заломлення мають ароматичні ВВ, найменшу – метанові. Нафтени займають проміжне положення. Показник заломлення алканів становить $1,358\text{--}1,412$; ароматичних ВВ – $1,501$. Нафтові фракції з більшою температурою кипіння мають більшу густину і показник заломлення.

Показник заломлення зменшується з підвищенням температури нафти.

Питома рефракція – показник, що зв'язує показник заломлення і густину даної нафти за 20°C . Розраховується за формулою

$$R = \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \times \frac{1}{\rho_H}$$

де n_D – показник заломлення для променя жовтої частини спектра (жовта лінія спектра атома натрію), ρ_n – густина нафти.

Показником питомої рефракції користуються при визначенні структурно-групового ВВ складу нафтових фракцій.

Оптична активність – це властивість нафти обертати навколо оптичної осі площину поляризованого світла. Вимірювання кута повороту здійснюється за допомогою *поляриметрів*. У більшості випадків нафти повертають площину поляризованого променя світла праворуч. Також відомо, що кут повороту поляризованого променя у молодій нафти більше, ніж у давньої.

Оптична активність нафти пов'язується з її біологічною природою, а головними носіями цієї активності вважаються поліциклічні ВВ – стерани і тритерпани, що становлять хемофосилії.

Загалом оптична активність ВВ зменшується у напрямку: поліциклоалкани → циклоалкани → циклоалканоарени → поліциклічні арени → моноциклічні арени → алкани.

Люмінесценція нафти – здатність "світитися" під дією зовнішнього опромінювання. Речовина, що люмінесціює, має певні спектри, які й відображуються в кольорі та насиченості кольору люмінесценції. На властивостях люмінесценції нафти базуються *люмінесцентно-бітумний* аналіз і методи *люмінесцентної спектроскопії*.

Електричні властивості нафти. Безводна нафта є діелектриком. Питомий опір нафти становить 10^{10} – 10^{14} Ом/м. Діелектричні властивості нафти значною мірою залежать від температури і частоти електричного струму. Високі діелектричні властивості нафти і нафтопродуктів використовуються на практиці. Так, наприклад, твердий парафін застосовують в електротехніці як ізолятор, а спеціальні нафтові масла (трансформаторні й конденсаторні) використовують для заповнення трансформаторів, конденсаторів та іншої електро- і радіотехніки. Високовольтне ізоляційне масло використову-

ють для наповнення кабелів високої напруги. Нафтові масла у всіх перерахованих випадках виконують роль ізоляторів, а також для відведення тепла.

Важливою електричною властивістю нафти є *електростатична здатність* – це здатність нафти утримувати електричний заряд, що виникає внаслідок тертя цієї рідини зі стінками трубопроводів і резервуарів. Статичний заряд може давати іскру та спричинити загорання нафти. Для боротьби з цим явищем необхідно заземляти всі металеві частини конструкцій або використовувати спеціальні антистатичні присадки. Зазвичай для цього застосовують нафтенати хрому і кобальту або солі хрому і синтетичних жирних кислот із 17–20 атомами карбону в молекулі.

На електричних властивостях базується електрокароза у свердловинах на нафту.

2.3. Вуглеводневий склад нафти

До складу нафти входять близько 1000 індивідуальних речовин, з яких більша частина (понад 500) належить до рідких вуглеводнів. Останні становлять 80–90 % об'ємної маси нафти.

Молекули ВВ складені тільки з двох елементів – карбону і гідрогену. За особливостями структури вуглеводні поділяються на три класи: алкани, циклоалкани й ацени.

Клас алканових вуглеводнів (метанові, аліфатичні, парафінові) – насичені ВВ з відкритим ланцюжком, загальною формулою C_nH_{2n+2} . За структурою алкани є лінійними або розгалуженими незамкненими ланцюгами атомів карбону, сполучених простими одинарними зв'язками С–С. Алкани з лінійним ланцюжком називаються *нормальними* (*n*-алканами), а з розгалуженням – *ізоалканами* (*i*-алкани). Алкани містять максимально можливу кількість гідрогену.

Нормальні алкани. Чотири ковалентні зв'язки атома карбону в алкановому ланцюжку у звичайних умовах орієнтуються один відносно іншого під кутом $109,5^\circ$, тому ці сполуки графічно зображують у вигляді зигзагоподібної стрічки з тупим кутом між зв'язками С–С (рис. 2.1).

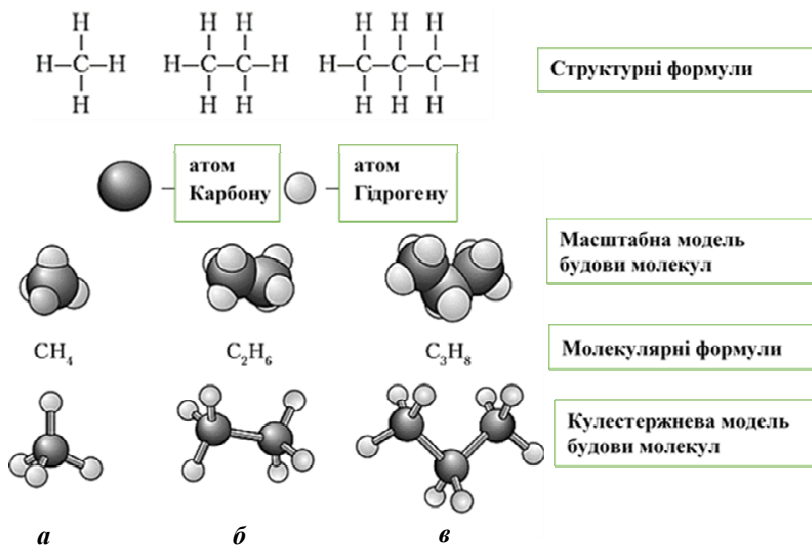


Рис. 2.1. Приклади структурних, молекулярних формул і моделей молекул алканових вуглеводнів

Алканові ВВ, залежно від складу, за звичайних умов можуть перебувати в різному фазовому стані: C_1 – C_4 – гази, C_5 – C_{15} – рідини, C_{16} і вище – тверді речовини. Тверді *n*-алкани в нафті зустрічаються до C_{40} .

Алкани практично не розчиняються у воді, добре розчиняються в ароматичних ВВ і органічних розчинниках. З усіх вуглеводнів алкани є найбільш інертними до реакцій приєднання, оскільки в них усі зв'язки насичені. Проте в алканах можуть відбуватися реакції заміщення, особливо в процесі взаємодії з галогенами. Для алканів характерні процеси окиснення, ізомеризації та дегідрування.

Алканові ВВ присутні в усіх типах нафти. Нафти із вмістом алканів понад 50 % називаються алкановими або метановими. Для легкої нафти характерні *n*-алкани C_5 – C_{10} , а для важкої – C_{18} – C_{20} і вище.

У нафтовій геохімії часто використовується **показник непарності** – відношення непарних алканів до парних (нп/п). Він збільшується зі ступенем зрілості нафти. У природних умовах зони гіперге-

незу *n*-алкани досить легко окиснюються мікроорганізмами і в покладах малих глибин вони часто біодеградовані й практично відсутні (особливо середні фракції). Алкани з лінійним ланцюгом з числом атомів карбону від C_{18} і вище становлять твердий парафін нафти. Загальний вміст твердого парафіну в нафті зазвичай не перевищує 10 %, але на деяких родовищах їхній вміст більше 20–30 %.

Ізоалкани (*i*-алкани) – це вуглеводні, починаючи з гексадекану $C_{16}H_{34}$ (температура плавлення $18,1\text{ }^{\circ}C$) до гептаоконтану $C_{70}H_{142}$ (температура плавлення понад $100\text{ }^{\circ}C$). "Істинні" ізоалкани нафти мають розгалужені молекули з розгалуженням на кінці ланцюга і представлені кількома гомологічними серіями: 2-метилалкани і 3-метилалкани (антиізоалкани); 1,2-метилалкани (C_{24+30}) та 1,3-метилалкани (C_{26+30}).

Сполуки з розгалуженням у третього від кінця атома карбону в ланцюзі віднесені до групи анте-ізоалканів. Загальні формули двох груп ізоалканів показано на рис. 2.2.

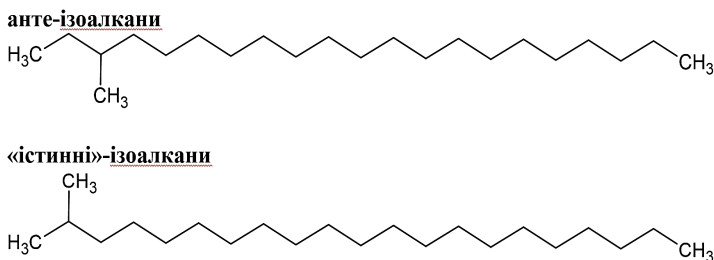


Рис. 2.2. Ізоалкани нафти

У нафтах знайдено також *ізопреноїдні алкани*, які належать до аліфатичних політерпенів з поліізопреновим скелетом і характерним чергуванням метильних замісників ($-CH_3$) у карбонівому ланцюзі через три метиленові ($-CH_2-$) групи. Їх можна розглядати як продукти полімеризації ізопрену. Прийнята назва "ізопреноїдні алкани нафти" дуже умовно відносить їх до алканів розгалуженої будови, що є гідрогенізованими аналогами ізопреноїдів. Схема будови "регулярних" ізопреноїдних алканів нафти складу $C_{10}-C_{20}$ показана на рис. 2.3.

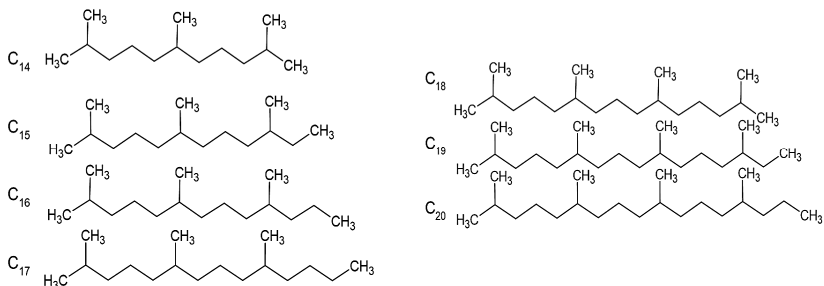


Рис. 2.3. Ізопреноїдні алкани нафти

Серед них найбільш поширені пристан $i\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$ та фітан $i\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (рис. 2.4). Фітан і пристан мають *хіральні центри* (оптично активний атом карбону C^*) у положеннях $\text{C}_6, \text{C}_{10}$, тому вони утворюють ряд *оптичних ізомерів* – *епімерів*, відносний вміст яких залежить від ступеня "зрілості" нафти і ВВ порід (рис. 2.5).

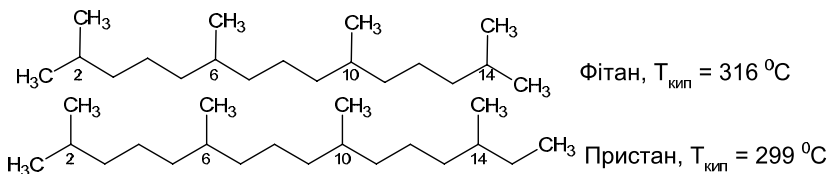


Рис. 2.4. Структурно-графічні формули пристану і фітану

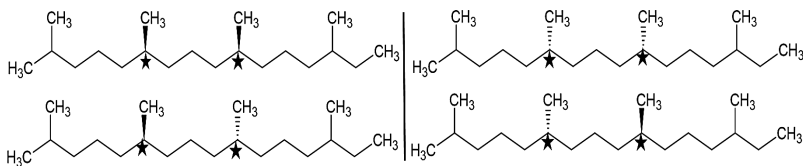


Рис. 2.5. Оптичні ізомери пристану

Ізоалкани на відміну від *n*-алканів мають більшу здатність до хімічного окиснення і більшу стійкість до впливу мікроорганізмів; вони мають меншу густину і нижчу температуру кипіння. У нафті ізоалкани накопичуються, головним чином, у низьких і середніх фракціях. У біодеградованій нафті геохімічний показник *i*-алканів/*n*-алканів є досить високим.

Циклоалканові вуглеводні (циклани, циклоалкани, циклопарафіни, нафтени, карбоциклічні ВВ) – це насичені циклічні ВВ. Цикли вуглеводнів цього класу побудовано із трьох і більше метиленових (–CH₂) груп, їхня загальна формула C_nH_{2n-2k+2}, де *k* – кількість цикланових кілець (рис. 2.6). Фазовий стан цикланив за звичайних умов: C₁–C₄ – газ; C₃–C₇ – рідини; C₈ і вище – тверді речовини. Циклани з одним циклом називаються *моноциклічними* (загальна формула C_nH_{2n}):

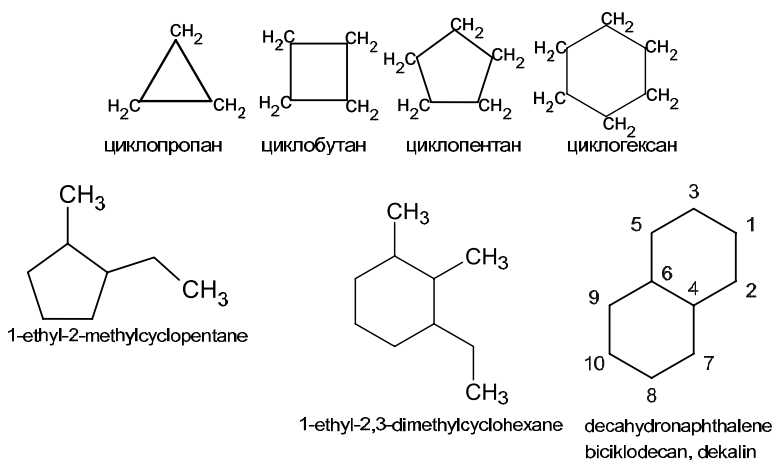


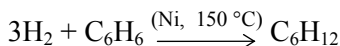
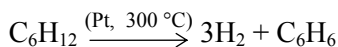
Рис. 2.6. Деякі представники циклоалканів

Циклоалкани з двома циклами є *біциклічними* (загальна формула C_nH_{2n-2}), із трьома – *трициклічними* (загальна формула C_nH_{2n-4}) тощо.

Біциклани C₇–C₉ найчастіше присутні в нафтах яскраво вираженого нафтенового типу, де їхній вміст досить високий. Серед цих вуглеводнів виявлено (у порядку зменшення вмісту): біцикло[3,3,0]октан (пенталан), біцикло[3,2,1]октан, біцик-

За фізичними і хімічними властивостями циклани займають проміжне положення між алканами та аренами із тим же числом атомів карбону в молекулі. Вони досить стійки до хімічних перетворень, у реакцію вступають тільки в присутності каталізатора і за високих температур.

Термокatalітичні перетворення цикланів супроводжуються ізомеризацією бокових ланцюжків і циклів, руйнуванням і розривом С–С зв'язків, деструктивним дегідруванням, ароматизацією. Наприклад, під дією високої температури і в присутності платинового каталізатора циклогексан унаслідок відщеплення атомів гідрогену перетворюється на ароматичну сполуку – бензен (реакція Зелінського)



Реакція може бути зворотною за більш низьких термобаричних умов (150 °С) і на Ni-каталізаторі.

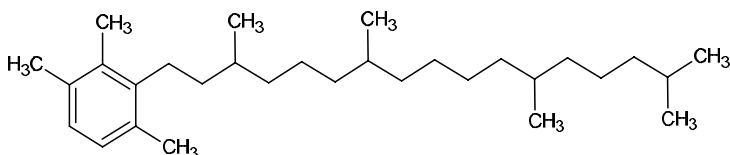
Загальний вміст цикланів у нафті становить від 25 до 80 %. Вони присутні в усіх фракціях, але їхня кількість спочатку зростає з поважанням фракцій, а потім зменшується у найбільш високотемпературних фракціях за рахунок збільшення ароматичних вуглеводнів. Установлено таку закономірність розподілу цикланів за фракціями: 100–150 °С – моноциклани, 160–350 °С – біциклани, понад 350 °С – трициклани.

Концентрацію цикланів у нафті визначають мас-спектрометричним методом. Важливим при цьому є відносний розподіл цикланів залежно від кількості циклів у молекулі. Цей показник отримав назву "нафтовий паспорт". Він є важливим геохімічним параметром нафти, що розкриває генетичні зв'язки вуглеводнів.

Установлено, що нафти Волго-Уральського регіону збагачені моно- і біцикланами, а Південного Каспію – тетрацикланами; нафти Дніпровсько-Донецької западини – біцикланами і трицикланами.

Нафти з високим вмістом цикланів належать у більшості до молодих палеоген-неогенових басейнів альпійської складчастості (Азербайджан, Сахалін, Каліфорнія, Аляска, Венесуела, Індонезія тощо). У багат шарових родовищах вміст цикланів збільшується у напрямку від нижніх до верхніх покладів. Високий вміст цикланів спостерігається в "незрілій" нафті незалежно від віку порід, що їх вміщують. Така нафта характерна для басейну Східного Китаю, Півночі Західного Сибіру, Передкавказзя.

Ароматичні вуглеводні (арени) – вуглеводні, що містять шестичленні цикли із трьома подвійними зв'язками. Загальна формула C_nH_{n+2-2p} , де p = кількість аренових кілець. Найпростішим представником аренив є бензен (C_6H_6) – моноциклічний ароматичний ВВ. Відстань між атомами карбону в циклі становить 0,14 нм. Моноциклічні арени нафт представлені *алкілбензенами*. Алкілбензени, що містять в бензеновому ядрі 1–3 метильних і один довгий замісник лінійної або ізопреної будови, є висококиплячими вуглеводнями:



Ароматичні ВВ у нафті представлені: моноциклічними (бензеном та його гомологами), біциклічними (біфенолом і нафталіном та їхніми гомологами), поліциклічними (фенантреном, антраценом, хризеном, піреном та їхніми гомологами). Крім цього, до ароматичних сполук належать гібридні ВВ, що мають як ароматичні цикли й алканові ланцюги, так і насичені цикли (рис. 2.7).

У бензинових фракціях переважають толуен і метилксилен, гомологи бензену є основними компонентами фракції 180–200 °С. У газових фракціях містяться нафталін та його гомологи. У більш високотемпературних фракціях, крім поліциклічних аренив,

виявлена присутність монохроматичних ВВ, що мають декілька кілець, генетично пов'язаних з вуглеводнями ряду гопану і стерану.

Фізичні властивості аренів відрізняються від алканів і цикланів. Арени з однією і тією ж кількістю вуглецевих атомів у молекулі мають більш високі показники заломлення, температури кипіння, температури кристалізації.

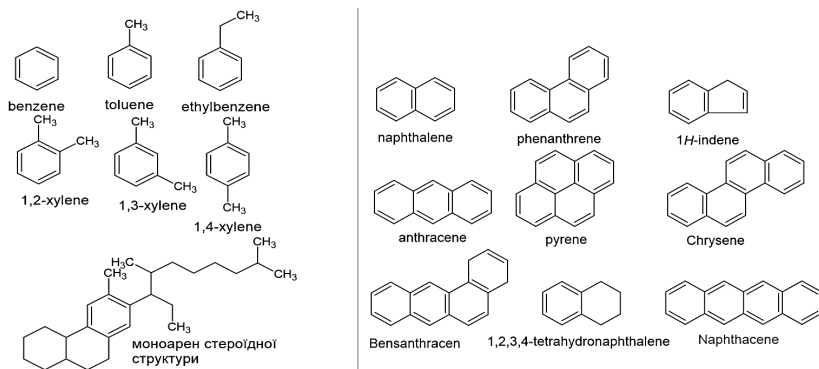


Рис. 2.7. Деякі представники ароматичних вуглеводнів

Арени добре розчиняються в полярних розчинниках (спиртах, кетонах), краще за всі інші ВВ розчиняються у воді та поглинаються полярними адсорбентами (кремнеземом, оксидами металів). Вибіркова розчинність аренів використовується для їхнього селективного виділення зі складних розчинів при ідентифікації.

Ароматичні ВВ досить легко вступають у хімічні реакції, але при цьому ароматичне ядро не змінюється. Для аренів характерні реакції заміщення (нітрування, сульфування, галогенування, алкілування тощо). Реакція гідрування аренів відбувається у вузьких термобаричних умовах. Загальна здатність до реакцій більша у поліциклічних аренів. Арени, що були піддані алкілуванню, швидше окиснюються. Окиснення починається з бокових аліфатичних ланцюжків, а потім досягає ароматичного ядра. Утворюються поліциклічні ядра

з оксигеновмісними групами на периферії молекули. Новоутворена речовина поповнює баланс смол, що формуються в процесі окиснення нафти.

Уміст ароматичних ВВ у нафті змінюється в широких межах – від декількох відсотків до 50 %, але зазвичай їх менше, ніж алканів і цикланів.

Ненасичені вуглеводні (олефіни) – вуглеводні з відкритим ланцюгом, загальна формула C_nH_{2n} , містять один подвійний зв'язок. У природній сирій нафті олефіни зустрічаються обмежено, але постійно утворюються при каталітичному термолізі й піролізі в процесах переробки нафти. Вони є важливою сировиною для нафтохімічного синтезу.

Деякі дослідники вважають (Фролов, Смирнов, 1990), що підвищений вміст олефінів у нафті може бути пов'язаний з радіолітичним дегідруванням насичених ВВ нафти під дією природного радіоактивного випромінювання в надрах. Так, нафта з високим (8–10 %) вмістом олефінів виявлена в давніх венд-кембрійських (едакарій) і рифейських відкладах півдня Сибірської платформи, що залягає безпосередньо на породах фундаменту та в місцях поширення родонових джерел.

2.4. Гетероатомні сполуки і мінеральні компоненти нафти

Оксигеновмісні сполуки. Представлені нафтовими кислотами, фенолами (ароматичними спиртами), кетонами та різноманітними етерами й естерами. Найбільш поширеними є кислоти і феноли. Зазвичай оцінюється їхній сумарний вміст у нафті, який виражається кислотним числом n – кількістю КОН (мг), необхідного для титрування 1 г нафти (калій гідроксид використовується для виділення кислот і фенолів із нафти).

Нафтові кислоти – аліфатичні (жирні), аліциклічні (нафтені), ароматичні та кислоти гібридної будови, у молекулі яких присутня карбоксильна група ($-COOH$) (рис. 2.8).

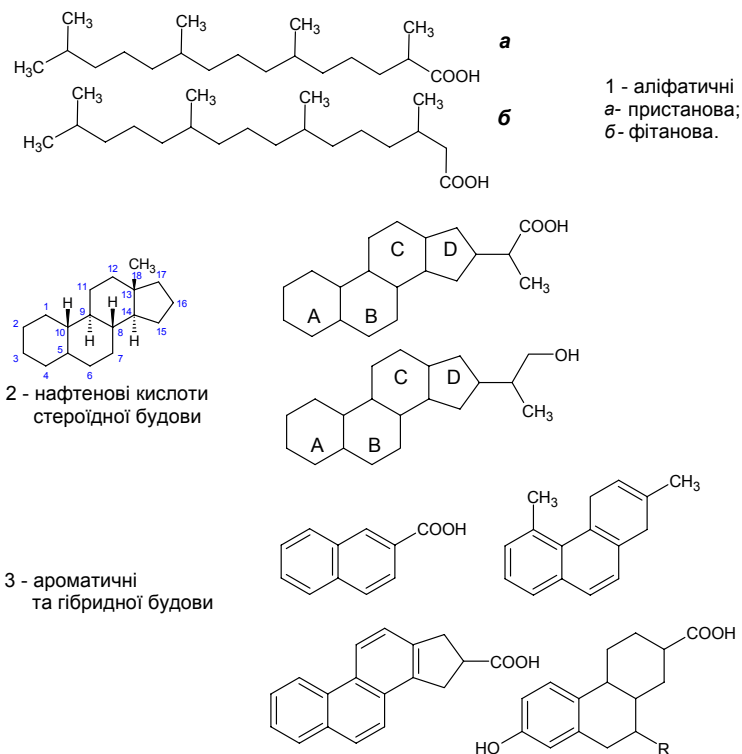


Рис. 2.8. Основні групи нафтових кислот

Загальний вміст нафтових кислот у нафті, виражений їхньою масовою часткою, становить від 0,01 до 3 %. Основна частина їх представлена кислотами нафтового ряду: п'яти- і шести-членними циклоалкановими кислотами та їхніми біциклічними і поліциклічними аналогами. Кислоти аліфатичного ряду містяться в невеликих кількостях (до 20 % від маси нафтових кислот) і представлені нормальними (пристанова, фітанова) або слабкорозгалуженими (гексадеканова, октадеканова тощо) кислотами. Кількість ароматичних і кислот гібридної будови не перевищує 5 % від маси всіх кислот.

Нафтові кислоти являють собою в'язку маслянисту рідину світлого або жовто-коричневого кольору. Вони добре розчиня-

ються в нафтопродуктах та інших органічних розчинниках, але практично не розчиняються у воді.

Нафтові кислоти мають типові хімічні властивості кислот і утворюють різноманітні похідні: солі, естери, аміди, нітрили, ангідриди тощо. При окисненні нафтові кислоти спричиняють корозію металевого обладнання. Завдяки високим поверхнево-активним властивостям аліциклічні (нафтенові) кислоти та їхні солі використовують як мийний засіб.

Нафтові феноли – сполуки ароматичного ряду, в молекулах яких гідроксильні групи OH^- пов'язані з атомами карбону ароматичного кільця. За кількістю OH -груп розрізняють (рис. 2.9):

- одноатомні феноли (ареноли) – фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ та його гомологи;
- двохатомні феноли (арендіоли) – пірокатехін, резорцин, гідрохінон;
- трьохатомні феноли (арентріоли) – пірогалол, флороглюцин тощо;
- багатоатомні феноли.

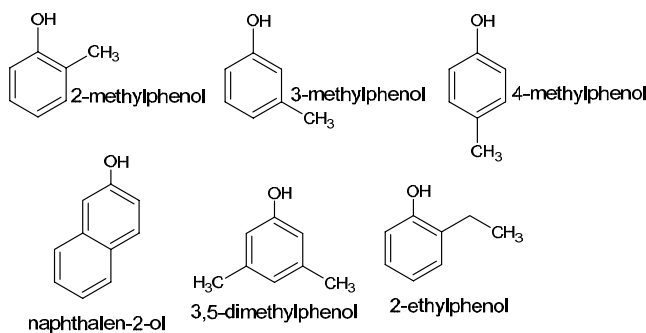


Рис. 2.9. Основні представники нафтових фенолів

Уперше феноли були знайдені в нафті Бориславського родовища. Незначна кількість фенолів характерна для нафти Апшеронського півострова. Значні концентрації фенолу містяться в нафті Уральського регіону. Вивчені вони недостатньо. Найбільш відомі низькі феноли C_6 – C_9 .

Загальний вміст фенолів у нафті коливається від 40 до 900 мг/л, що в середньому збігається із вмістом нафтових кислот. Фенольні сполуки є найбільш активними природними інгібіторами.

Кетони – органічні сполуки, у молекулі яких карбонільна група ($>C=O$) зв'язана із двома вуглеводневими радикалами. Вони належать до нейтральних сполук нафти. Установлено присутність аліфатичних і циклічних кетонів: перші характерні для бензинових, а другі – для високотемпературних фракцій, зокрема циклоалкілкетони. У газових конденсатах знайдено різноманітні метилкетони – від ацетону до метилбутилкетону (рис. 2.10).

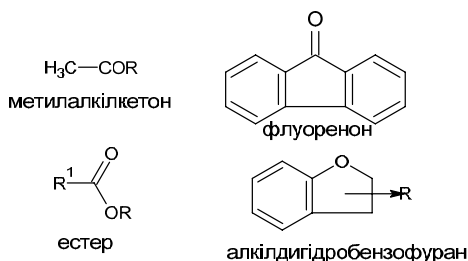


Рис. 2.10. Кетони нафти

Концентрації кетонів у нафті дуже малі.

Етери й естери – оксигеновмісні сполуки, присутні у високотемпературних (із температурою кипіння понад $370^\circ C$) фракціях нафти в мінімальних кількостях.

Сульфуровмісні сполуки. Сульфур є найбільш поширеним гетероелементом нафти та продуктів її перетворення. Його вміст коливається від сотих часток до 15 % (родовища Каліфорнії). Найбільші його концентрації характерні для порід-колекторів карбонатного, евапоритового і вулканогенного складу. Сульфур діагностований в різних фракціях і має різні форми прояву: у формі елементарної сірки, гідроген сульфід (сірководню), меркаптану, сульфідів і дисульфідів у складних сполуках (рис. 2.3).

Елементарна (самородна) сірка – діагностовано в нафті в розчинному стані у кількостях до 0,1 %. Її присутність пов'язується із селективним вилуговуванням вуглеводнями зі збагачених на сірчисті сполуки порід-колекторів.

Сірководень (H_2S) – у вільному стані в нафті зустрічається рідко. Частіше поширений у розчиненому стані, концентрація його в нафті може становити до 0,02 %. Нафта з підвищеним вмістом сірководню генетично пов'язана з давніми карбонатними відкладами. Збільшення сірководню також спостерігається внаслідок обводнення нафтових покладів при експлуатації родовищ. Вода, що закачується до продуктивного шару, містить анаеробні бактерії, які перетворюють елементарну сірку нафти на сірководень.

Меркаптани (тіоспирти) – сполуки із загальною формулою $R-SH$, де R – вуглеводневий радикал, SH – аналог спиртової групи, в якій кисень заміщений на сульфур (рис. 2.11).

Меркаптани мають неприємний різкий запах, тому їх додають до побутового газу для швидкого встановлення витоку. У бензинових і газових фракціях діагностовано меркаптани двох гомологічних рядів – аліфатичні $HSC_nH_{(2n+1)}$ і циклічні $HSC_nH_{(2n-1)}$. У більш висококиплячих фракціях цих сполук не виявлено. Вміст меркаптанів у нафті незначний, від 2 до 10 % від загальної кількості сульфуровмісних сполук. Проте зустрічається нафта і газоконденсати з дуже високими значеннями меркаптанів. Наприклад, у нафті Марківського родовища Східного Сибіру вміст меркаптанів становить 75 % від усіх сульфуровмісних сполук.

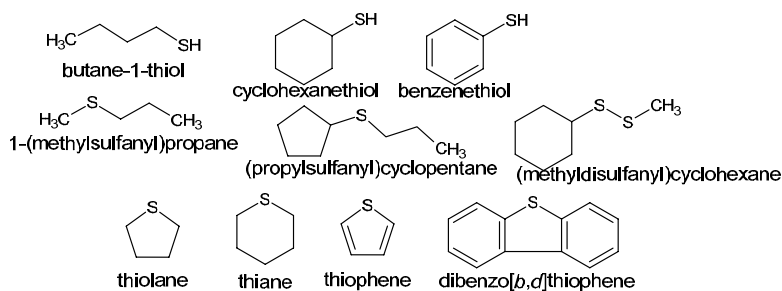


Рис. 2.11. Сульфуровмісні сполуки нафти:

- 1) бутил-меркаптан; 2) циклогексил меркаптан; 3) тіофенол;
- 4) метил-пропілсульфід; 5) пропіл-циклопентил сульфід;
- 6) метил-циклогексил дисульфід;
- 7) тіофан; 8) тіопіран; 9) тіофен; 10) дибензотіофен

Сульфід (тіоетери) – сполуки із загальною формулою R_1-S-R_2 і *дисульфід* – із загальною формулою $R_1-S-S-R_2$, що містять по два вуглеводневі радикали.

Нафтові сульфіді і дисульфіді поділяються на дві групи: *тіоалкани*, що містять сульфур у відкритому ланцюжку, і *тіоциклани*, в яких сульфур входить до поліметиленового кільця. Тіоалкани характерні для метанової, а тіоциклани – нафтенно-ароматичної нафти.

При нагріванні сульфіді розкладаються з утворенням сірководню, меркаптанів і алкенів. Зі збільшенням молекулярної маси сульфідів термічна стабільність їх знижується. Найбільш високу термічну стабільність мають тіофени, які за хімічними властивостями подібні до аренів. У нафті встановлено понад 40 сульфідів, головним чином алкісульфіді. Загальна кількість сульфідів у нафті становить близько 50–70 % від суми сульфуровмісних сполук легких і середніх фракцій.

Нітрогеномісні сполуки нафти. Середній вміст нітрогену в нафті становить 0,02–0,56 %, проте інколи сягає до 1,7 %. Сполуки Нітрогену концентруються в основному у висококиплячих фракціях. Вони є достатньо стабільні й суттєво не впливають на експлуатаційну якість кінцевих нафтопродуктів. Їхній негативний вплив виявляється на етапах переробки нафтової сировини – знижується активність каталізаторів, відбувається смолоутворення і потемніння нафтопродуктів. Наприклад, нітрогеномісні сполуки суттєво змінюють каталізатори процесу гідрокрекінгу, а в процесах гідроочищення вони перетворюються на вуглеводні та амоніак.

Усі нітрогеномісні сполуки нафти поділяються на дві групи: азотисті основи (30–40 % від суми всіх азотистих сполук) і нейтральні азотисті сполуки.

Азотисті основи – це гетероциклічні сполуки із заміщенням одного атома карбону на атом нітрогену (рис. 2.12). В основному вони є гомологами піридину, хіноліну й акридину, які можна вилучати з нафти в процесі хімічної обробки сульфатною кислотою. Азотисті основи використовуються як дезінфікуючі речовини, сильні розчинники, як добавки до мастил, а також інгібіторів корозії та як антиокисники.

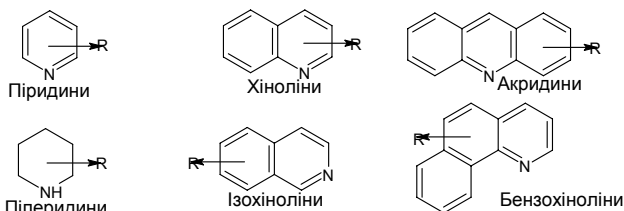
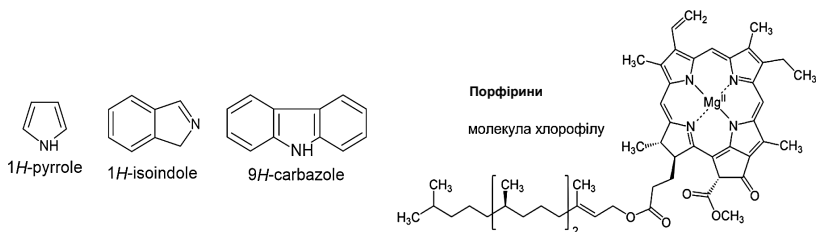


Рис. 2.12. Нітрогеновмісні сполуки нафти

Нейтральні азотисті сполуки є гомологами піролу, бензопіролу (індолу і карбазолу):



Температури кипіння фракцій підвищуються зі збільшенням вмісту нейтральних азотистих сполук і зменшенням азотистих основ.

Особливим типом азотистих сполук є *порфірини* – це тетрациклічні нітрогеновмісні органічні сполуки, які містять у молекулі сполучені містками чотири пірольні кільця. Уперше вони були ідентифіковані в нафті А. Трейбсом у 1934 р. Порфірини зустрічаються в нафті у формі металокомплексів ванадію та нікелю. За особливостями будови молекули порфірину подібні до хлорофілу, що дозволило віднести ці утворення до реліктових, успадкованих з вихідної біомаси, а сполуки – до *хемофосилій*.

Мінеральні компоненти нафти. У нафті встановлено понад 60 мікроелементів, більша частина з яких представлена металічними елементами і міститься у смолисто-асфальтенових фракціях. Загальна кількість мікроелементів у більшості не перевищує 0,02–0,03 % від загальної маси.

У середньому концентрації мікроелементів у нафті зменшуються в такій послідовності:

Cl → V → Fe → Ni → Na → K → Mg → Si → F → I →
Br → Hg → Zn → P → Mo → Cr → Sr → Rb → Co →
Mn → Ba → Se → As → Ga Cs → Ge → Ag → Sb → U →
Hg → Eu → Re → La → Sc → Pb → Au → Be → Ti → Sn.

Мікроелементи в нафті можуть перебувати у вигляді водних розчинів солей, тонкодисперсних суспензій, металоорганічних комплексів і молекулярних сполук.

Із металів найбільші концентрації характерні для ванадію (до $10^{-2}\%$), нікелю (до $20^{-3}\%$), феруму (10^{-4} – $10^{-3}\%$), цинку (10^{-5} – $10^{-3}\%$). Вміст меркурію становить від 10^{-7} до $10^{-5}\%$, аргентуму – 10^{-5} – $10^{-3}\%$. Підвищений вміст Ag характерний для нафти Бориславського родовища, приуроченого до мінілітової товщі. Вміст цього елемента коливається тут від 0,6 до 3%. На частку лужних і лужноземельних металів припадає 10^{-3} – $10^{-4}\%$. Ці мікроелементи в більшості є складовою частиною пластових вод. Вони представлені у вигляді солей нафтових кислот, фенолятів, тіофенолятів і зустрічаються в усіх фракціях.

Радіоактивні елементи містяться в нафті в такій кількості (%): уран – від 10^{-8} до 10^{-4} , торій – від 10^{-8} до 10^{-7} , радій – від 10^{-13} до 10^{-12} .

Найбільш поширеними неметалічними компонентами нафти є галогени. Їхня масова частка коливається від 10^{-2} до $10^{-4}\%$ (хлору – $10^{-2}\%$, йоду і бромю – від 10^{-3} до $10^{-4}\%$, флуор у нафті не виявлено). Природа цих сполук не з'ясована, але відомо що в процесі перегонки із хлороорганічної речовини в нафті виділяється гідроген хлорид.

Крім того, з неметалів у нафті встановлено присутність фосфору (до $10^{-3}\%$). У дистильованих фракціях він утворює зв'язки P–C, P–H, P–S. Доведено, що фосфор нафти має органічну природу.

Мікрокомпоненти в нафті впливають на процеси її переробки і використання нафтопродуктів. Крім цього, дані про склад і характер розподілу мікрокомпонентів у фракціях нафти надають важливу інформацію про генезис вихідної материнської речовини нафти та шляхи її перетворення.

2.5. Хемофосилії

До хемофосилій належать реліктова біогенна речовина, що зустрічається в нафті, вугіллі та органічній речовині порід. За структурою хемофосилії близькі до біологічних молекул. У геохімії вони застосовуються для отримання інформації щодо походження материнської речовини нафти, а також для кореляції й реконструкції окремих ділянок і басейнів седиментації нафтоносних комплексів, їхнього діагенетичного і катагенетичного перетворення. До хемофосилій входить дві групи сполук: неуглеводневі й углеводневі.

Неуглеводневі компоненти хемофосилій. Із неуглеводневих компонентів у нафті найбільш поширені *металопорфірини*.

Металопорфірини з ванадієм або нікелем нині знайдено в нафті багатьох родовищ. Біологічними попередниками нафтових порфіринів вважаються пігменти з порфіриною структурою, які досить поширені в природі. Хлорофіл сучасних рослин містить металоорганічні порфіринові комплекси з магнієм, а гемоглобін тварин – металокомплекси із ферумом.

Вміст порфіринів у нафті вимірюється в мг/100 г нафти. Високий вміст (200–300 мг/100 г) порфіринів спостерігається у важкій і сірчистій нафті. Нафта з високим вмістом ванадієвих порфіринів є сировиною для видобутку ванадію.

Углеводневі компоненти хемофосилій (реліктові ВВ). У нафті представлені нормальними та ізопреноїдними алканами, циклічними ізопреноїдами (стеранами, тритерпанами). Важливою властивістю реліктових ВВ є їхня гомологічність, тобто вони можуть бути присутніми у вигляді численних гомологів, що мають в основі спільну структурну групу. Концентрація реліктових ВВ досить висока і тому вони є джерелом значної частини перетворених углеводнів нафти.

Генетичний зв'язок реліктових ВВ з вихідними біомолекулами надає можливість простежити особливості виникнення нафтових похідних до C_{40} включно. Найбільш поширеним із них є *пристан* $i-C_{19}H_{40}$ (2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан) і *фітан* $i-C_{20}H_{42}$ (2, 6, 10, 14-тетраметилгексадекан) – ізоалкани з регулярним чергуванням метильних груп. Вміст фітану в нафті досягає до 3,5 %.

а пристану – до 2,5 %. У нафтовій геохімії використовується показник – відношення пристан/фітан, який надає можливість визначати умови поховання вихідної ОР. Так на величину цього відношення суттєво впливає середовище діагенезу органічної речовини. Воно пропорційно збільшується зі збільшенням показника відновлюваності. На нього також впливає і температура діагенетичних процесів.

Цей показник також використовується для кореляції конкретних нафтоматеринських товщ. Доведено, що нафти близько розташованих родовищ з однаковим співвідношенням Pr/Ph матимуть і однакові нафтові паспорти.

Для вугільних родовищ великі значення співвідношення пристан/фітан (2,3–5,6) характерні для товщ, що містять зріле кам'яне вугілля, а для буровугільної стадії воно не перевищує 1,0–1,6.

Серед поліциклічних сполук найголовнішими хемофосиліями є *стерани і тритерпани* (гопани). Крім нафти, вони зустрічаються в горючих сланцях, вугіллі, органічній речовині гірських порід.

Важливою особливістю стеранів і гопанів є збереження вихідної структури і змінення при діа- і катагенетичних перетвореннях просторового розташування окремих атомів. Ця просторова ізомеризація і визначає ступінь перетворення вихідних біомолекул у процесі дозрівання речовини нафти. На основі відношення біостеранів (біогопанів) і новоутворених ізомерів – ізостеранів (ізогопанів) можна розрахувати коефіцієнт дозрівання нафти.

Відношення стерани/гопани часто використовується для встановлення кореляційних зв'язків нафта-нафта і нафта-ОР у породних комплексах нафтогазоносних територій.

Також доведено, що стерани і гопани є основним джерелом оптичної активності нафти. Найбільш яскраво вона виявляється у фракціях 420–550 °С, тобто у ВВ складу C₂₇–C₃₅ – стеранів і тритерпанів.

2.6. Хімічна класифікація нафти

Існує декілька класифікацій нафти, які засновані на хімічному складі. В основу їх покладено кількісне співвідношення тих чи інших ВВ, вміст сульфуру, смолисто-асфальтенових компонентів, твердих парафінів і густина нафти.

Найбільш популярною є класифікація, розроблена Грозненським нафтовим інститутом, що будується на розподілі в нафті трьох основних сполук – алканів, цикланів і аренів. У ній виділяються шість класів нафти:

- 1) метанова;
- 2) метаново-нафтенова;
- 3) нафтенова;
- 4) нафтеново-метаново-ароматична;
- 5) нафтеново-ароматична;
- 6) ароматична.

Метанова нафта – у всіх фракціях містить значну кількість алканів: у бензинових понад 50 %, у масляних понад 30 %.

Метаново-нафтенова нафта – складена алкановими і циклановими ВВ у приблизно однакових кількостях. Вона містить не більше 10 % ароматичних ВВ.

Нафтенова нафта має високий (до 60 % і більше) вміст цикланів у всіх фракціях і низький вміст алканів та ароматичних сполук (у сумі не більше 40 %).

Нафтеново-метанова ароматична нафта характеризується приблизно однаковим розподілом у ній алканів, цикланів і аренів. Вміст смол і асфальтенів у ній зростає до 10 %.

Нафтеново-ароматична нафта характеризується переважанням циклічних і ароматичних ВВ. Алкани присутні тільки в легких фракціях, у незначних кількостях. Концентрація смол і асфальтенів зростає до 15–20 %.

Ароматична нафта відрізняється високим вмістом аренів в усіх фракціях. Вона характеризується підвищеною густиною і в'язкістю, є високосмолистою. Такі нафти мало поширені.

2.7. Продукти природного перетворення нафти

У літературі природні продукти перетворення нафти отримали назву природних бітумів або нафтидів (за В. М. Муратовим). Залежно від процесів, що викликали перетворення вуглеводнів, виділяються три генетичні групи нафтидів: гіпергенна, термально-метаморфічна і фільтраційно-міграційна.

2.7.1. Гіпергенна група

Найбільш численна і найбільш поширена у природі. Формування нафтидів цієї групи зумовлено окисненням первинної нафти в зоні гіпергенезу. У даній групі виділяються дві генетичні підгрупи:

- безперервна, що включає ряд послідовних перетворень нафти в напрямку збільшення дії гіпергенних факторів: мальта – асфальти – асфальтити – оксикерити – гумінокерити;
- продукти мікробіального окиснення нафтидів: альгарити – елатерити.

Безперервна підгрупа послідовних перетворень нафти

Мальти – в'язкі чорні нафтиди густиною 0,965–1,030 г/см³. Елементний склад (%): С = 80–87; Н = 9–12; N = до 0,8; S = 2,5–10; O = до 3. У компонентному складі переважають смоли й асфальтени, які визначають консистенцію мальт. Вміст масляних фракцій 40–65 %. Вони характеризуються відсутністю легких фракцій і *переважанням циклічних структур*. Мальти утворюються внаслідок окиснення нафти переважно нафтенно-ароматичного складу, вони часто зустрічаються разом із асфальтами і нафтою в умовах їхнього приповерхневого залягання. Мальти відомі на родовищах Азербайджану, Мексики, о. Сахалін, о. Тринідад.

Асфальти – високов'язкі тверді нафтиди бурого-чорного або чорного кольору з густиною 1,07–1,10 г/см³. Характеризуються черепашковим зломом. Елементний склад (%): С = 80–85; Н = 9–10; O = 0,3–3,0; S – від часток до 10. Вміст масляних фракцій 25–40 %, смолисто-асфальтенових компонентів – до 60–70 %. Температура плавлення – близько 100 °С. Асфальти з високим вмістом асфальтенів стають крихкими. Асфальти, збагачені киснем, називаються оксиасфальтами, а сульфуром – тіоасфальтами. Як і мальти асфальти утворюються при окисненні, що супроводжується втратою легких компонентів і формуванням асфальтових озер (Тринідад, Сахалін) або окремих тіл жильного типу.

Одним із різновидів асфальтів є *кіри*. Вони зовнішньо подібні до мальт і асфальтів, але формують натічні форми – кірові капелюхи, плівки, кірки. Від типових асфальтів кіри відрізняються підвищеним вмістом кисню, майже відсутністю нітрогену і *різким переважанням метаново-нафтенних ВВ* при незначних кількостях ароматичних ВВ.

Асфальтити – тверді крихкі нафтиди чорного кольору з густиною 1,1–1,2 г/см³. Температура плавлення від 100 до 300 °С. Складаються переважно зі смолисто-асфальтенових компонентів (понад 75 %) і масел (до 25 %). Поділяються на два різновиди: *гільсоніти*, що плавляться до 150 °С без помітного перетворення і мають блискучу поверхню черепашкового зламу та *гриміти* – плавляться за температур 180–300 °С і їхнє плавлення супроводжується спученням. Гриміти більш важкі (густина понад 1,15 г/см³), мають підвищену крихкість і нерівний масний злам. За елементним складом гриміти бідніші гідрогеном, у них асфальтени різко домінують над смолами. Їхнє походження пов'язується з подальшим перетворенням гільсонітів.

Асфальтити залягають у формі жил і характерні для тектонічно активних областей.

Епігенетичні зміни нафтидів ряду мальти – асфальти – асфальтити в зоні прогресивного катагенезу ведуть до утворення *керитів*. Останні в зоні гіпергенезу, залежно від ступеня окиснення можуть перейти в *окси-* і *гумінокерити*.

Цей процес відбувається в умовах глибинного субаерального вивітрювання нафтидів унаслідок процесів гуміфікації й утворення вільних гумінових кислот. Зовнішньо це виявляється в появі бурого забарвлення і втрати блиску. Нафтиди стають землястими, порошкоподібними.

Оксикерити – початкова, низька стадія оксинафтидів: у них ще переважають первинні компоненти, які розчиняються в органічних розчинниках.

Гумінокерити – кінцева, більш пізня стадія оксинафтидів. У них переважають вторинні компоненти, що розчиняються тільки в лугах і нітратній кислоті. Гумінокерити за складом і фізичними властивостями подібні до бурого вугілля і характеризуються високим вмістом кисню (понад 20 %).

Найвищою стадією перетворення гумінокеритів є повна гуміфікація і перехід у водорозчинні продукти, які потім втрачаються.

Підраховано, що за рахунок глибинного субаерального вивітрювання відносно до маси первинної нафти практично повністю втрачається речовина (%): мальти – 35–50, асфальту – 50–65, асфальтиту – 65–80.

Підгрупа продуктів мікробіального вивітрювання нафти

До цієї підгрупи належать *альгарити та елатерити*.

Альгарити – продукти бактеріальної переробки нафтових парафінів. Мають характерний жовтий чи жовто-коричневий колір, утворюють різноманітні кірки. Альгарити досить легко набухають у воді й частково в ній розчиняються. Складені вуглеводами, білками, залишками вихідних нафтидів і гуміновою речовиною. Для них відмічаються висока (до 50 %) зольність і підвищений вміст нітрогену. Елементний склад альгаритів (%): C = 36,6–47,8; H = 6,2–7,4; N = до 7,5.

Уперше альгарити були описані на родовищах Каліфорнії, потім знайдені в багатьох нафтогазоносних областях – Апшеронському півострові, Ферганській долині, Закаспію, Мінусинській западині тощо. Основні знахідки альгеритів пов'язані з регіонами посушливого клімату.

Елатерити – продукти бактеріальної переробки високомолекулярних компонентів парафінової нафти. Це світло-сірі або буруваті пластичні утворення каучокоподібної консистенції у вигляді пінки чи кулькоподібних включень. Вони мають слабку розчинність в органічних розчинниках і складені із твердих парафінів, смолистої речовини і масляної рідини. Нерозчинна частина елатеритів сформована полімерами, подібними до каучуку. Елементний склад елатеритів (%): C = 75–87; H = 10–13. Елатерити поширені в асоціації з озокеритами, а також зустрічаються в гідротермальних жилах.

2.7.2. Термально-метаморфічна група

Об'єднує два типи природних бітумів, які розрізняються за вихідною речовиною та умовами утворення, табл. 2.2. Поділяється на дві підгрупи:

- **нафтиди** – продукти метаморфізації природних бітумів – керити й антарксоліти;
- **нафтоїди** – група природних бітумів, що утворюються при локальному впливі температури і тиску на збагачені органічною речовиною породи.

Нафтиди

Керити – вуглеподібні тверді речовини, які не розчиняються повністю в органічних розчинниках і не плавляться без розкладання. Являють собою продукти початкового метаморфізму нафтидів, що за ступенем перетворення відповідають пізньому мезокатагенезу. Утворення керитів пов'язано з ущільненням і конденсацією молекул. При цьому смоли трансформуються в асфальти, а потім асфальти переходять у нерозчинні конденсовані продукти – карбони і карбоїди.

Керити характеризуються підвищеним (понад 5 %) вмістом гідрогену. За ступенем метаморфізації керити поділяються на *альбертити* й *імпсоніти*.

Альбертити (нижчі керити) – тверді, блискучі, чорні, крихкі утворення з густиною 1,07–1,15 г/см³. При нагріванні в полум'ї набухають і горять. Не розчиняються в петролейному ефірі, частково розчиняються в карбон дисульфіді (сірко-вуглеці) і хлороформі. Елементний склад альбертитів (%): С – 83–87; Н – 8–9. Вони поширені в Канаді в провінції Альберта, звідки і отримали свою назву.

Імпсоніти (вищі керити) – вуглеподібні, чорні, тверді, блискучі утворення з черепашковим зломом і густиною 1,10–1,25 г/см³. При нагріванні не набухають, мляво тліють. Тільки незначна частина розчиняється в органічних розчинниках. Елементний склад імпсонітів (%): С – 85–90; Н – 5–8.

Альбертити та імпсоніти досить рідко зустрічаються в пластових покладах, найчастіше вони поширені в жилах.

Антраксоліти – нафтиди вищого ступеня метаморфізації природних бітумів. Відповідають стадії метагенезу. Являють собою тверді, антрацитоподібні, блискучі утворення, які не плавляться і не розчиняються в органічних розчинниках. Елементний склад: Н < 5 %; С > 90 %. Форма проявлення антраксолітів – жильна, гніздоподібна, окремі включення в породах-колекторах. Часто прояви антраксолітів супроводжуються окварцюванням, карбонатизацією, що вказує на гідротермальний генезис жильних утворень. Антраксоліти зустрічаються в районах з високим ступенем прогресивного епігенетичного перетворення порід і в місцях проявлення магматизму. За ступенем метаморфіза-

ції розрізняють: *нижчі антраксоліти*, *антраксоліти середньої метаморфізації* й *вищі антраксоліти*.

Нижчі антраксоліти – тверді, щільні, чорного кольору утворення з густиною 1,3–1,4 г/см³; твердість за шкалою Мооса – 2–3; елементний склад (%): С – 89–93; Н – 3–5.

Антраксоліти середньої метаморфізації – збільшується і густина (до 1,4–1,7 г/см³), і твердість (до 3–4), а вміст основних елементів становить (%): Н < 1–3; С – 93–97.

Вищі антраксоліти – відрізняються металопоподібним блиском, електропровідністю. Їхня густина становить 1,8–2,0 г/см³, вміст Н < 1 %, С = 96–99 %. До вищих антраксолітів також належать **шунгіти** – високовуглецеві утворення, поширені в протерозойському комплексі порід Карелії. Вони мають первинно-осадовий генезис і залягають у вигляді жил, лінз і прошарків. У шунгітах діагностовано групи –СН₂–, –СН₃, >С = С<, >С = О. Ізотопний склад карбону в них становить від 17,4 до 39,9 ‰. Інтерес до шунгітів останніми роками зріс завдяки виявленню в них *фулеренів*. Шунгіти, крім Карелії, відомі в Канаді, Індії, Швеції.

Керити й антраксоліти розглядаються як важливе джерело рідкісних, розсіяних і рідкісноземельних елементів.

Нафтоїди – за хімічним складом близькі до нафтидів і є продуктами деструкції органічної речовини в умовах контактового метаморфізму. Серед них виділяють *α-нафтоїди* (недиференційовані продукти деструкції ОР) і *β-нафтоїди* – парафініти (гатченіти, хризматити, альгарити тощо), що характеризуються присутністю неграничних ВВ.

Таблиця 2.2. Основні властивості природних бітумів

Клас	Консистенція	Густина кг/м ³	Температура плавлення (розм'якшення), °С	Розчинність у хлороформі	Вміст масел, %
мальти	від в'язкої рідини до твердої	965–1000	35–40	повна	40–65
асфальти	в'язка рідина напів-тверда і тверда	1000–1100	від 20–30 до 80–100	повна	25–40
озокерити	від мазеподібної до твердої	850–970	50–85	повна	20–85
асфальтиги	тверда	1050–1200	180–300	повна	25
керити	тверда	1000–1250	не плавиться	часткова	25
антраксоліти	дуже тверда	1300–2000	не плавиться	нерозчинні	25

2.7.3. Фільтраційно-міграційна група

Об'єднує нафтиди, які утворились за рахунок диференціації вуглеводневих флюїдів у процесі міграції й фазових перетворень газонафтового флюїду.

Унаслідок фазово-ретроградних процесів у рідкій фазі відбувається накопичення й осадження найбільш високомолекулярних компонентів парафінового ряду, основним представником якого є *озокерит*.

Озокерит – воскоподібна речовина від світло-жовтого до темно-коричневого кольору, густиною 0,85–0,97 г/см³ і температурою плавлення 40–50 °С. Елементний склад (%): С – 83,5–85, Н – 12–14. Характерною ознакою озокеритів є те, що їхня масляна фракція практично повністю складена твердими ВВ парафінами від С₂₁ до С₅₅. До складу озокеритів входять також смоли і рідкі ВВ. Вміст смол змінюється від 3 до 56 %, рідких ВВ – від 2 до 35 %. Присутність смол впливає на колір і консистенцію озокеритів.

Озокерити формуються в процесі диференціації високопарафінистої нафти і важких конденсатів, що мігрували з великих глибин. У зоні гіпергенезу вони є нестійкими утвореннями і піддаються інтенсивному бактеріальному руйнуванню. Тому їхні промислові поклади відомі тільки в молодих (кайнозойських) відкладах рухомих областей (Передкарпаття, Фергана, Туркменістан).

До озокеритів також належать *гатчетити* – переважно парафінові нафтиди кристалічної будови. Вони утворюють світло-жовті кристали ромбічної сингонії у вигляді таблитчато-лускуватих індивідів, що заповнюють різноманітні гнізда, кишені, тонкі прожилки в породах на шляхах висхідної міграції й конденсації ВВ флюїдів.

Нафтиди, що пов'язані з фазовими перетвореннями газонафтового флюїду, поширені у структурах давнього закладення, у палеозойських і допалеозойських відкладах. Формування їх пов'язано з деасфальтизацією нафти (осадженню з нафти асфальтенів і смол) і переходом її частини в нерозчинний стан – *асфальтеніт*. Такі нафтиди широко розповсюджені на родовищах Тимано-Печорського басейну і Східного Сибіру (у рифейських, вендських і нижньопалеозойських відкладах).

Контрольні запитання

1. Історичні аспекти "Геохімії нафти і газу".
2. Роль нафти і газу в народному господарстві.
3. Основні продукти нафтохімічної промисловості.
4. Нафтопереробні заводи України та їхні основні характеристики.
5. Генетична класифікація каустобіолітів.
6. Хімічний склад нафти. Нафтовий паспорт.
7. Фракційний склад нафти.
8. Фізичні властивості нафти.
9. Первинна та вторинна перегонка нафти.
10. Співвідношення густини нафти за різними шкалами.
11. Методи визначення фізичних параметрів нафти.
12. Вуглеводневі компоненти нафти та їхня характеристика.
13. Гетероатомні сполуки нафти.
14. Мінеральні компоненти нафти.
15. Залежність якості нафти від компонентного складу.
16. Хемофосилії, їхній склад і значення.
17. Хімічні класифікації нафти.
18. Класифікація продуктів природного перетворення нафти.
19. Продукти гіпергенної групи.
20. Продукти термально-метаморфічної групи.
21. Характеристика вищим антраксолітам.
22. Продукти фільтраційно-міграційної групи.
23. Озокерити як цінна сировина для медицини.
24. Приклади родовищ озокеритів в Україні та світі.

Розділ 3

ВУГЛЕВОДНЕВІ ТА СУПУТНІ ГАЗИ

Вуглеводневі або горючі гази (ВГ) є частиною природних вуглеводневих і більш складних систем, що за нормальних (атмосферних) умов набувають газоподібного стану. Основними компонентами природного горючого газу є вуглеводні від метану до бутану включно. Проте в них, крім вуглеводневих компонентів, містяться ще й супутні гази, такі як вуглекислий газ, азот, сірководень, інертні гази.

Головні типи природних вуглеводневих газів земної кори наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Типи природних вуглеводневих (горючих) газів

Природна система	Дегазація	
	довільна	примусова
Пластовий газ	Вільний газ	Газ дегазації й дебутанізації сирого конденсату
Пластова нафта	Нафтовий газ	Газ глибокої стабілізації нафти
Природна вода	Водорозчинний спонтанний газ	Водорозчинний газ
Природні гідрати	Газогідратний газ	Водорозчинний газ газогідратної води
Гірська порода	Гази відкритого тріщинного простору	Газ закритих пор, оклюдований та сорбований газ тощо

3.1. Склад і властивості природних горючих газів

Основним *вуглеводневим компонентом природних горючих газів* є метан. За співвідношенням метану, етану, пропану, бутану і загальним вмістом речовини, здатної до конденсації, природний газ поділяється на сухий, пісний і жирний.

Сухий газ – характеризується переважно метановим (понад 85 %) складом, низьким (до 10 %) вмістом етану і майже

повною відсутністю пропану і бутану. Загальний вміст здатної до конденсації речовини не перевищує $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Пісний газ – складається в основному з метану, має низький вміст етану, пропану і бутану. Вміст конденсату в ньому становить від 10 до $30 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Жирний газ – характеризується високим (від 30 до $90 \text{ см}^3/\text{м}^3$) вмістом конденсату та порівняно низьким вмістом метану.

Для визначення вуглеводного типу газу в геохімії використовується "коефіцієнт сухості" (%) – відношення об'єму метану до суми об'ємів інших вуглеводневих газів ($V_{\text{CH}_4} / (V_{\text{C}_2\text{H}_6} + V_{\text{C}_3\text{H}_8})$), де V – об'єм газу.

Природні горючі гази безколірні, легко змішуються з повітрям, мають різну розчинність у воді й нафті. Їхні властивості на поверхні Землі й у надрах суттєво відрізняються. У більшості вони визначаються термобаричними умовами і фізико-хімічними параметрами середовища. На розчинність природного газу впливають температура, тиск, склад газу і нафти. Загальна розчинність газу в нафті збільшується з ростом тиску і зменшується з ростом температури. Розчинність зростає в ряді C_1 – C_4 . Також розчинність газу зменшується зі збільшенням густини нафти. Тиск, за якого дана нафта повністю насичена газом, називається *тиском насичення*. Зі зменшенням тиску в покладі газ буде виділятися у вільну фазу.

Одним із важливих констант газу є *густина*. **Густина газу** – маса речовини в одиниці об'єму ($\text{г}/\text{см}^3$), або відношення молярної маси (у молях) до об'єму одного моля $\rho = M(X)/22,4$ (за н. у.). Густина метану становить ($\text{г}/\text{см}^3$): $7,14 \times 10^{-4}$, бутану – $25,93 \times 10^{-4}$, вуглекислого газу – $19,63 \times 10^{-4}$.

На практиці зазвичай використовують відносну густину газу (за повітрям). За нормальних умов ($P = 0,1 \text{ МПа}$, $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) густина повітря становить $1,293 \text{ кг}/\text{м}^3$. Тоді відносна густина метану буде 0,554; етану – 1,05; пропану – 1,55; вуглекислого газу – 1,53; сірководню – 1,18.

Важливим показником при дослідженні надр на вуглеводні є *газонасиченість* (Γ). Найчастіше в процесі пошуків використовують газонасиченість води ($\text{см}^3/\text{л}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$) – сумарний вміст газу в об'ємі флюїду. Цей показник надає можливість отримати дані

про наявність глибинних газових і газоконденсатних покладів і розрахувати їхнє просторове розташування. Так, у Західному Сибіру газонасиченість вод ВВ-газами до глибини трьох кілометрів коливається від 0,3 до 1,5 м³/м³, а в Мексиканському басейні на глибині 4358 м (св. Делкамбер) вона становить 8–9 м³/м³. Також встановлено, що газонасиченість стрімко зростає на ділянках надр з аномально високим пластовим тиском (АВПТ).

3.1.1. Метан (СН₄)

Метан є найбільш поширеним і найбільш рухливим у надрах ВВ газом. Він характеризується низькою сорбційною здатністю і малою розчинністю у воді, яка залежить від температури. Розчинність метану за 0 °С становить 0,055 м³/м³, за 20 °С – 0,033 м³/м³, за 100 °С – 0,017 м³/м³.

Метан легко займається. Температура займання – 695–742 °С, теплота згорання – 50 МДж/кг. Суміш метану з повітрям є вибухонебезпечною речовиною. Нижня межа вибуху становить 5 %.

У природі походження метану може бути біохімічним, термokatалітичним, метаморфічним і вулканічним.

Концентрація метану в сучасній атмосфері становить 1,8 ppm (одна молекула газу припадає на 10⁶ молекул повітря). Атмосферний метан концентрується в основному в приземному шарі – тропосфері. За різними оцінками загальна маса метану в атмосфері становить від 4600 до 5000 × 10¹² г, при цьому в північній півкулі його більше, ніж у південній. Вважається, що основні джерела метану розміщені на континентах, а океани не додають суттєвого внеску до глобального потоку цього газу. Тривалість життя метану в атмосфері становить 8–12 років.

3.1.2. Газоподібні гомологи метану

Газоподібними гомологами метану є етан (С₂Н₆), пропан (С₃Н₈), бутан (С₄Н₁₀). Вони являють собою важкі ВВ і характеризуються більшою, ніж метан, сорбційною здатністю і низьким коефіцієнтом дифузії. Це сприяє накопиченню їх у закритих порох. Найбільшу розчинність у воді має етан – 0,047 м³/м³ (за 20 °С). Суміші газоподібних гомологів метану з

повітрям також є вибухонебезпечними. Вміст кожного з гомологів у газових покладах зазвичай не перевищує 0,5 %, але в нафтових родовищах може сягати 30 % і більше.

Газоподібні гомологи метану є цінною сировиною нафтохімічної промисловості. Вони використовуються для виробництва каучуку, поліетилену, різноманітних пластмасових виробів тощо. Промисловий інтерес являють собою гази, що містять більше 2 % таких газоподібних гомологів.

3.2. Супутні гази у складі природних горючих газів.

3.2.1. Вуглекислий газ (карбон діоксид) – CO₂

У нормальних умовах – газ, за температури $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – сухий лід, за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску 6 МПа – рідина. Вуглекислий газ важче за повітря в 1,6 рази, його густина (за н. у.) становить $1,977\text{ кг/м}^3$, добре розчиняється у воді, його розчинність майже в 70 разів вища, ніж у кисню і в 150 разів вище, ніж в азоту. Приблизно в 100 мг води розчиняється 87 мг газу. Розчинність газу зростає зі збільшенням тиску. Так, за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску 0,1 МПа в одному об'ємі води розчиняється приблизно один об'єм CO₂, а зі збільшенням тиску до 30 МПа в одному об'ємі води розчиняється до 30 об'ємів CO₂. Розчинність вуглекислого газу у воді також залежить від рН середовища. Цей показник впливає на рівновагу між вуглекислим газом, гідрогенкарбонатом і карбонатом. За низьких значень рН у водному середовищі переважно розчиняється CO₂ з утворенням карбонатної кислоти (H₂CO₃), за нейтрального рН гідрогенкарбонат-іон (HCO₃⁻) домінує над CO₂ і карбонатною кислотою, за високих рН переважає карбонат-іон (CO₃²⁻).

Вміст CO₂ в газах і нафтах коливається у широких межах від 0 до 59 %. Дуже високі концентрації вуглекислого газу (до 99,45 %) властиві для деяких родовищ Китаю (Чанглінг, Сонгнан, Дунфанг). У Закарпатті, на родовищі Солотвино, його вміст становить 18,1–24,6 %.

Загальна об'ємна частка CO₂ в атмосфері становить 0,03 %. Він відіграє важливу роль у формуванні глобального клімату Землі й до висоти 80 км добре перемішаний з іншими газами. Концентрація CO₂ в атмосфері змінюється залежно від сезону. Так, із березня по вересень унаслідок активного фотосинтезу його вміст в атмосфері зменшується, а із жовтня по лютий – зростає. Узимку приріст CO₂ також збільшується за рахунок більш інтенсивного окиснення деревини (гетеротрофне дихання рослин, гниття, розкладання гумусу тощо).

Вуглекислий газ у природі є полігенним. Він утворюється під час окиснення вуглеводнів та інших органічних сполук унаслідок декарбокислювання органічних кислот, розкладання бікарбонатів, а також надходить із мантиї.

3.2.2. Азот (N₂)

Газ без кольору та запаху, хімічно інертний, є основним компонентом повітря (75,5 % за масою і 78,09 % за об'ємом). Густина 1,25 кг/м³, температура кипіння – 195,8 °С. Утворює суміші з іншими природними газами, де його вміст коливається у широких межах – від часток відсотка до 99 %. У нафтових супутніх газах вміст азоту становить від 0 до 50 %.

Високі концентрації азоту встановлено в газових родовищах басейну Раджестан Південнозахідної Індії (%): Манхера Тіббі, Чінневала (20–25), Харатар – (65–70), Банкія, Готару (70–80) (Kumaretal, 2018) і Китаю – на родовищах Тачжун, Хетіанхе, Ледонг (до 82,65) (Congetal, 2014).

В Україні високий вміст азоту реєструється в газових родовищах Закарпаття (%): Грушеве (31,64), Королеве (85,8), Руські Комарівці (14,15–23,06), Свалява (31,18–87,62), Солотвино (14,15–23,06) (А. А. Локтев, 2019). Унаслідок довготривалої експлуатації родовищ супутній нафтовий газ суттєво збіднюється на азот, що пояснюється його слабкою розчинністю в нафті.

Азот у природі має атмосферне, біохімічне і глибинне походження.

У геохімії використовується показник "коефіцієнт хімічної закритості надр" – відношення суми всіх вуглеводнів

до азоту ($\Sigma \text{BV}/\text{N}_2$). Цей коефіцієнт у нормальних осадових басейнах зростає з глибиною.

Природний азот складається з двох стабільних ізотопів ^{14}N , ^{15}N . Для атмосферного азоту співвідношення $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 273$ прийнято за стандарт. Ізотопний склад азоту природного газу нафти коливається в широких межах: $\delta^{15}\text{N}$ змінюється від -10 до $+18$ ‰.

3.2.3. Сірководень (дигідроген сульфід) – H_2S

Горючий газ із характерним і різким запахом і солодкуватим присмаком. Погано розчиняється у воді, добре – в етанолі. У значних концентраціях є отруйним. Вогнебезпечний. Концентрації займання в суміші з повітрям становлять 4,5–45 % H_2S . Густина – 1,521 кг/м³, температура кипіння – 60,3 °С, розчинність у воді – 0,025 (40 °С), теплота згоряння – 2,3 МДж/м³; за температури 70 °С з'являються надпровідникові властивості.

Сірководень є високотоксичним газом і з концентрацією його у повітрі понад 0,1 % може спричинити смерть, гранично допустимі норми в повітрі – до 0,01 мг/л. Сірководень зустрічається у складі вільних вуглеводневих природних газів, де його концентрації не перевищують 1 %. У газах, що пов'язані з карбонатними і сульфатними породами, його концентрації зростають до 10–50 %. Сірководень також зустрічається у вулканічних і фумарольних газах.

3.2.4. Водень (H_2)

Водень утворений елементом – гідрогеном. У космосі гідроген є найпоширенішим. На Землі гідроген здатний взаємодіяти з карбоном і киснем з утворенням органічних речовин і води, у природних водах – гідроксид-іонів і протонів.

Маса Сонця і зірок на 70 % складається з водневої плазми.

Водень найлегший природний газ на Землі (легше за повітря у 14 разів, легше за кисень у 16 разів). Він не має кольору і запаху, відносна густина H_2 за повітрям становить 0,0695; 1 об'єм водню розчиняється в 100 об'ємах води (за нормальних умов). Максимальна теплота горіння водню – 12,2 МДж/м³, температура кипіння – 252,87 °С.

У земній атмосфері водень у вільному стані існує декілька секунд, його кількість становить 1–2 частинки на 1,5 млн частинок повітря. Концентрації водню в атмосфері Землі зростають з висотою. У земній корі водень становить 16 % усіх атомів, хоч за масою не перевищує 1 %.

Загальний вміст водню в природних газах коливається від часток до 60 %. Збільшення його концентрації характерне для глибинних і вулканічних газів. В осадових формаціях водень у підвищених концентраціях асоціюється із соленими, вуглеводневими і нафтоносними відкладами. Він накопичується у найбільш занурених ділянках депресій.

Вміст водню в газах нафтогазоносних родовищ мінімальний, причому він більш характерний для газів з давніх відкладів.

Головним джерелом вільного водню в земній корі є вода. Водень утворюється за взаємодії води в умовах високих температур з оксидами металів. Крім цього, водень також надходить із фумарольних газів вулканів і за рахунок дегазації глибинних газів. Можливим є генезис водню внаслідок біохімічного і радіоактивного розкладання ОР.

Водень має три ізотопи: два стабільні – протій (^1H) і дейтерій (^2H або D) і один радіоактивний – тритій (^3H). Водень природних газів дещо збагачений дейтерієм. Співвідношення $\text{D} : ^1\text{H} = 1 : 4000$. Для води це співвідношення дорівнює $1 : 6800$.

3.2.5. Гелій (He)

Гелій – інертний газ без кольору і запаху, не вступає в хімічні реакції, не горючий, не вибухає. Середній вміст гелію в земній корі 1×10^{-6} ваг. %, в атмосфері – $5,2 \times 10^{-4}$ об. %. У природних газах вміст гелію може досягати 18 %, у вільних газах – не більше 10 %, у супутніх – до 0,5 %. Природні гази з високим вмістом гелію розглядаються як окремий вид корисної копалини.

Відомо вісім ізотопів гелію, з них два стабільні: ^4He (99,999 %) та ^3He (0,00014 %). Гелій атмосфери майже повністю представлено ізотопом ^4He . Він має радіогенне походження і є продуктом α -розпаду важких радіоактивних елементів (U, Th, Ac).

Швидкість утворення гелію мінімальна і становить близько $1,16 \times 10^{-7} \text{ см}^3$ на 1 г U та $2,43 \times 10^{-8} \text{ см}^3$ на 1 г Th у рік. Одна тонна мінералів урану за рік виділяє $0,12 \text{ см}^3$ зв'язаного в них He. Цей процес щорічно в надрах Землі (породах і воді) накопичує $25\text{--}28 \times 10^6 \text{ м}^3$ гелієвого газу.

Ізотоп ^3He утворюється внаслідок β -розпаду тритію (^3H), який сам є продуктом ядерних реакцій в земній корі й верхніх шарах атмосфери. Період напіврозпаду тритію становить 12,46 років. Шість інших ізотопів гелію отримано штучно і є радіоактивними.

Підвищені концентрації гелію часто відмічаються в зонах глибинних тектонічних порушень, де його генезис пов'язується з мантією. Для визначення глибини джерела цього газу в геохімії використовуються дані ізотопного складу гелію.

3.3. Класифікація природних газів

Природні гази дуже поширені в надрах Землі й становлять газову оболонку Землі – атмосферу. У літосфері й гідросфері вони можуть міститися у вільному, розчинному, сорбованому, зв'язаному (механічно чи хімічно) стані.

Нині існують декілька класифікацій газів, в основу яких покладено конкретні ознаки чи принципи. Одну із перших класифікацій газів було створено В. І. Вернадським у 1912 р. Він розділив їх на три групи: 1) за формою знаходження – вільні, розчинені, рідкі, тверді; 2) за місцем утворення – гази земної поверхні, глибоких частин літосфери, мантійні гази; 3) за хімічним складом – азотні, вуглекислі, метанові, водневі, сірководневі. Пізніше В. В. Білоусов запропонував класифікувати гази за генетичним принципом. Він виділив біохімічні, повітряні, хімічні й радіоактивні типи газів.

На генетичній основі, але дещо модифіковані, відомі класифікації О. Л. Козлова і І. В. Висоцького. Зокрема, у класифікації О. Л. Козлова виділяються два основні класи: 1 – земні гази (біохімічні, хімічні, метаморфічні); 2 – міграційні (космічні, магматичні, мантійні). У класифікації І. В. Висоцького виділяються п'ять генетичних типів газів: 1 – біохімічний, 2 – літохімічний, 3 – радіоактивний, 4 – атмосферний, 5 – космічний.



**Л. М. Зорькін
(1924–2013)**

У 1961 р. М. І. Суботою запропоновано класифікацію розчинених газів у пластових водах за складом. Пізніше, у 1971 р. вона була доповнена Л. М. Зорькіним, який визначив межі вуглеводневих компонентів для виділення класів і типів газових сумішей.

Нині найбільш уживаною є модифікована класифікація Л. М. Зорькіна та ін. 1985 р. (табл. 3.2), в якій за співвідношенням компонентів у природних газових сумішах осадового чохла виділяються такі класи газів: азотний ($N_2 > 50\%$), вуглеводневий ($CH_4 + \text{вищі} > 50\%$), вуглекислий ($CO_2 > 50\%$), змішаний – вуглекисло-азотно-метановий (концентрація будь-якого компонента $< 50\%$).

Таблиця 3.2. Класифікація розчинених у пластових водах газів за складом (за Л. М. Зорькіним та ін., 1985)

Клас газу	Тип газу	Вміст компонентів (%)		
		C_nH_m	N_2	$(CO_2 + H_2S)$
Вуглеводневий	Метановий	$75 \geq C_nH_m \geq 50$	≤ 25	≤ 25
	Азотно-метановий	≥ 50	$50 \geq N_2 \geq 25$	≤ 25
	Вуглекисло-метановий	$75 \geq C_nH_m \geq 50$	≤ 25	$50 \geq (CO_2 + H_2S) \geq 25$
Азотний	Азотний	$C_nH_m < 25$	> 75	≤ 25
	Метан-азотний	$50 \geq C_nH_m \geq 25$	$75 \geq N_2 \geq 50$	≤ 25
	Вуглекисло-азотний	$C_nH_m < 25$	$75 \geq N_2 \geq 50$	≤ 25
Вуглекислий	Вуглекислий	≤ 25	≤ 25	≥ 75
	Азотно-вуглекислий	≤ 25	≤ 25	$75 \geq (CO_2 + H_2S) \geq 50$
	Метан-вуглекислий	$50 \geq C_nH_m \geq 25$	≤ 25	$75 \geq (CO_2 + H_2S) \geq 50$
Вуглекисло-азотно-метановий	Вуглекисло-азотно-метановий	≤ 25	≥ 25	≥ 25
	Метан-вуглекисло-азотний	≥ 25	≤ 50	≥ 25
	Метан-азотно-вуглекислий	≥ 25	≥ 25	≤ 50

Контрольні запитання

1. Типізація природних газів.
2. Склад і властивості природних горючих газів.
3. Газонасиченість флюїдів (водних, нафтових).
4. Основні характеристики метану та його гомологів: фізичні властивості, генезис, практичне значення.
5. Фізико-хімічні властивості вуглекислого газу та його генезис.
6. Генезис, фізико-хімічні властивості та ізотопний склад азоту.
7. Генезис, фізико-хімічні властивості сірководню.
8. Ізотопний склад, генезис і фізико-хімічні властивості водню.
9. Генезис та ізотопний склад гелію. Його значення для геохімічних досліджень.
10. Класифікація природних газів.
11. Методи дослідження природних газів.

Розділ 4

ГАЗОГІДРАТНІ ПРИРОДНІ СИСТЕМИ

Газогідрат (газовий клатрат) – тверда кристалічна речовина, побудована молекулами води, у внутрішніх порожнинах якої містяться молекули газу.

Кристалічна решітка газогідратів, на відміну від кристалічної решітки льоду, не може існувати без заповнених порожнин газом, що означає їхнє синхронне утворення. Газові молекули всередині клатратів утримуються силами Ван-дер-Ваальса. Нині в природі є два типи елементарних комірок газогідратів, які належать до кубічної сингонії (рис. 4.1).

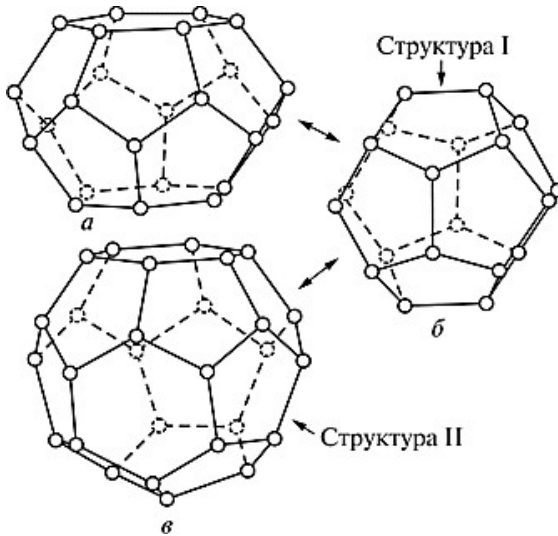


Рис. 4.1. Схематична будова газогідратних молекул:
а – 14-гранний поліедр;
б – пентагональний додекаедр;
в – 16-гранний поліедр

I тип – об'ємноцентрована решітка розміром 1,2 нм. Елементарна комірка її складена із 46 молекул води і 8 порожнин з газом. Порожнини різні за розміром: 6 великих (0,59 нм) і 2 малі (0,52 нм). Великі порожнини за формою є кубічним тетраедром, а малі – пентагондодекаедром.

II тип – гранецентрована решітка розміром 1,73–1,74 нм. Елементарна комірка її складена із 136 молекул води. Вона містить 8 великих (0,69 нм) і 16 малих (0,48 нм) порожнин з газом. Форма великих порожнин – пентагон додекаедри, малих – сферичні гексаоктаедри.

Таким чином, якщо розмір молекул газу становить менше 0,6 нм (CH₄, C₂H₆, CO₂, H₂, O₂), утворюються газогідрати I типу, якщо у межах 0,69–0,60 нм – газогідрати II типу. Якщо розміри молекул газу понад 0,69 нм, газогідрати взагалі не утворюються.

Зовнішній вигляд газових гідратів різноманітний і залежить від складу газу і гідродинамічних параметрів середовища гідратоутворення. Гідрат метану формує майже прямолінійні агрегати, етану – звивисті ниткоподібні, а пропану – розгалужені. Основні фізико-хімічні параметри газових гідратів наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Фізико-хімічні параметри деяких гідратів

Гідратний газ	ρ , г/см ³	V , м ³	η
CH ₄	0,92	1,260	5,75
C ₂ H ₆	1,00	1,285	5,75
C ₃ H ₈	0,88	1,307	17,0
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,90	1,314	17,0
CO ₂	1,11	1,280	5,75
H ₂	1,05	1,260	57,6

Примітка: ρ – густина; V – питома вага води в газовому гідраті; η – відношення числа молекул води до числа молекул газу в гідраті.

Для кожного газогідрату існує певна термобарична область його рівноважного стану. На рис. 4.2 наведено схему гідратоутворення для найбільш розповсюджених природних газів осадових басейнів.

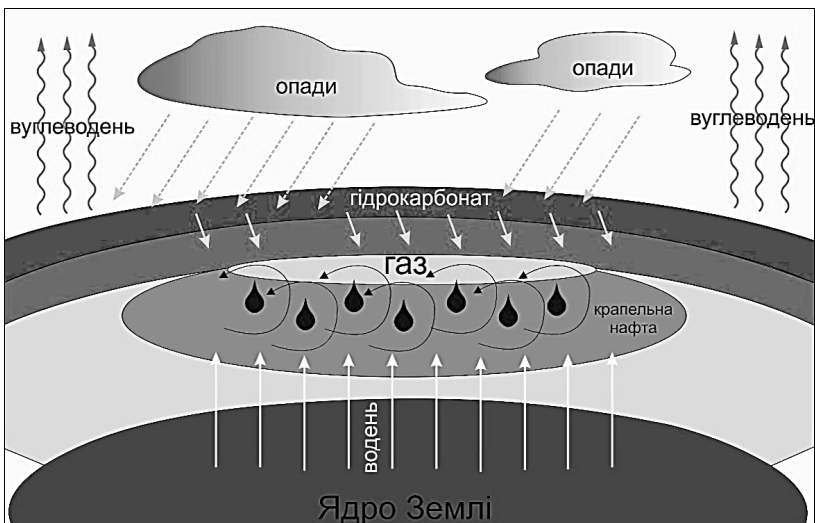


Рис. 4.2. Схема утворення гідратів деякими індивідуальними компонентами природних газів

Дослідження природних газогідратів розпочато наприкінці ХХ ст. Лідерами цих досліджень були США, а також країни з обмеженими ресурсами на традиційні вуглеводні: Японія, Китай, Індія, Північна Корея. На початку ХХІ ст. інтерес до газогідратів почали виявляти Малайзія, Норвегія, В'єтнам, Мексика, Тайвань, Чилі, країни Європейського Союзу.

За різними оцінками світові запаси метану в газогідратах становлять від 2×10^{14} до 3×10^{18} м³, що майже на два порядки перевищує видобувні запаси традиційного природного газу.

Основні запаси (98 %) природних газогідратів сконцентровано на шельфі й континентальному схилі Світового океану. У більшості вони приурочені до розломних зон, конусів виносу річок, підводних грязьових вулканів. Скупчення газогідратів також пов'язані з ділянками розвантаження вуглеводневих флюїдів на морському дні або розташовані на значній піддонній глибині, де також пов'язані з потоками глибинних флюїдів.

Перші великомасштабні дослідження гідратів метану в донних відкладах акваторії Світового океану були проведені США у 1963–1985 рр. (судна "Glomar Challenger" і "JOIDES Resolution"). Вони охопили 360 млн км² території морів і океанів, а загальна довжина морських бурових свердловин становила 250 км.

Газогідрати були встановлені в акваторії поблизу США, Канади, Перу, Коста-Ріки, Гватемали, Мексики, Японії. Вони також були відкриті в акваторіях Середземного, Чорного, Каспійського, Південно-Китайського морів тощо. Вважається, що близько 10 % акваторії Світового океану є потенційно газогідратоносними. Схему поширення скупчень газогідратів у світі наведено на рис. 4.3.

Нині у світі відкрито понад 250 родовищ гідратів метану. Вони розташовані на трьох площах вічної мерзлоти континентів і 20 акваторіях Світового океану. Їхні прогнозні запаси в енергетичному еквіваленті перевищують усі розвідані на Землі сумарні запаси вугілля, нафти і газу.

4.1. Класифікація природних газогідратів

Природні газогідрати класифікуються за різними ознаками: текстурою, петрографічним складом, генезисом тощо. За текстурними ознаками виділяються чотири основні види газогідратів: масивні, шаруваті, вузлуваті, дрібновокраплені. З позицій петрографії у газогідратних покладах газові клатрати можуть мати породотвірний, другорядний або акцесорний характер.

За генезисом виділяються чотири типи природних газогідратів: 1) криогенний; 2) седиментогенний; 3) фільтрогенний; 4) діагенетичний.

Кріогенні газогідрати утворюються внаслідок зниження температури в природних покладах газу. Прикладом такого генезису є прояви гідратів у розрізі Месоаяхського газового родовища (Красноярський край, Росія), які чітко фіксуються за геохімічними і геофізичними параметрами.

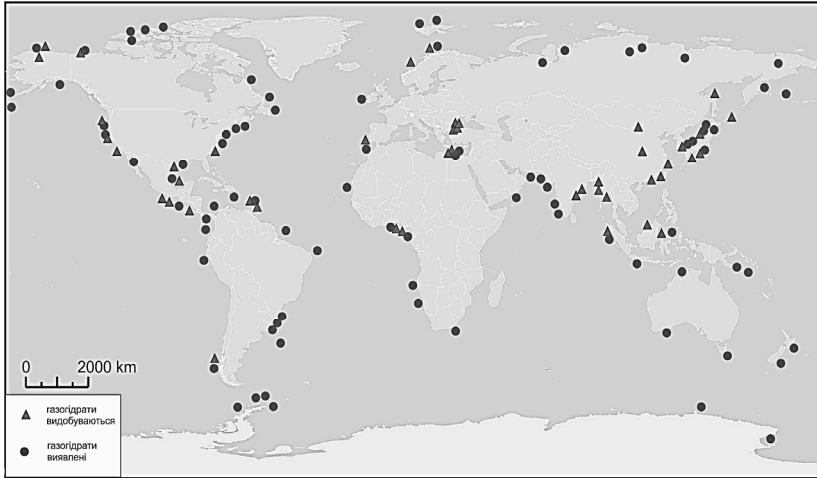


Рис. 4.3. Прояви газогідратів у світі
(за даними Т. Коллета, USGS)

Седиментогенні газогідрати формуються в донних осадах акваторій за рахунок сприятливих термобаричних умов і підвищених концентрацій органічної речовини. Остання і є джерелом біогенного метану й інших газів. Такі газогідрати в більшості утворюються на континентальних схилах та їхніх підніжжях. Осади континентального схилу і підніжжя формуються суспензійними потоками із шельфу. Вони мають високу турбулентність, низьку густину і значну водо- і газонасиченість. Саме такі умови забезпечують оптимальний режим гідратуотворення.

Фільтрогенні газогідрати утворюються при фільтрації газу або газонасиченої води крізь зону осадів, яка відповідає умовам термобаричної стабільності гідратів. Такий тип газогідратів формується в осадовій товщі на ділянках розвантаження флюїдних потоків, що виходять з підводних грязьових вулканів, газових сипів, газових факелів, розломних зон тощо.

Діагенетичні газогідрати формуються внаслідок зв'язування порової води з газами, що утворюються на стадії діагенетичного перетворення осадів. Газогідрати такого типу зустрічаються

в товщі морських відкладів, що зазнали ущільнення і перебувають у зоні термобаричної стабільності.

Найбільше їм відповідають ділянки континентального схилу і котловини шельфової зони.

4.2. Газогідрати морських басейнів

Газогідратність різних областей Світового океану нині не викликає сумнівів, вона підтверджена глибоководним бурінням, комплексом геохімічних і геофізичних досліджень. У полярних морях з температурою води близькою 0 °С верхня межа гідратоутворення наближається до поверхні. Мінімальна глибина верхньої зони гідратоутворення для метану в Атлантичному океані становить 550 м, у Тихому – 500 м, в Індійському – 600 м. Площа розповсюдження таких глибин у Світовому океані становить понад 70 %.

Перспективними для пошуку і видобутку газогідратів є ділянки зчленування шельфу арктичних морів з материком. Термодинамічні умови Північного Льодовитого океану відповідають умовам газогідратоутворення на всій території поблизу дна, причому в напрямку до материка відмічається підняття гідратного шару.

Гідрати також виявлені в окраїнних і внутрішніх морях. В акваторії Каспійського моря визначено дві зони гідратоутворення – у котловинах Середнього і Південного Каспію. Зона поширення гідратів на Середньому Каспії обмежена ізобатою 390 м, її потужність становить 150–155 м. На Південному Каспії зона гідратоутворення обмежується ізобатою 152 м, а потужність гідратної товщі сягає 480 м.

4.2.1. Газогідрати Чорного моря

Перша документальна знахідка газогідратів у Чорному морі була зафіксована в 1972 р. НДС "Московський університет" у районі конуса виносу р. Дунай на глибині моря 2 км у донних осадах, на 6,5 м глибше поверхні дна (Ефремова А. Г., Жижченко Б. П., 1974).

У 1988 р. НДС "Євпаторія" газогідрати були встановлені ґрунтовими трубками на глибині 2050 м у районі прогину Сорокіна.

У 1989 р. газогідратний шар було розкрито і піднято на борт дослідниками Відділення морської геології НАН України під час 51-го рейсу НДС "Михайло Ломоносов". Газогідрати були у відкладах майкопської серії (олігоцен-міоцен) на глибині моря 950 м і глибині від поверхні дна 2,6 м. Автор брав безпосередню участь у даній експедиції й мав можливість спостерігати за поведінкою газогідратів.

Підняті газогідрати мали фірноподібну консистенцію і білий колір. Протягом 20–25 хв після вилучення керна із трубки з газогідратного шару інтенсивно виділявся метан. При цьому були помітні бульбашки і чутне потріскування. Порідне наповнення керна розтріскувалось й окремі частинки його відлітали на відстань до двох метрів. Поступово активність виділення метану зменшувалась, а потім і зовсім припинилася. Від газових гідратів залишилася тільки вода. Ця ділянка акваторії розташована в межах континентального схилу північно-західної частини Чорного моря. Товщина розкритого газогідратного шару становила до 30 см.

У наступних експедиціях протягом останніх 30 років газогідрати були встановлені та описані в різних районах і на різних глибинах Чорного моря, що цілком доводить їхнє регіональне поширення.

Нині доведено, що основна гідратоносність Чорного моря пов'язана з відкладами континентального схилу та його підніжжя. Це пояснюється розвитком у цій зоні активних зсувних і турбідитних процесів, які прискорюють гідратоутворення і створюють сприятливі умови для поховання та збереження гідратів. Схему поширення газогідратів у Чорному морі наведено на рис. 4.4. За термобаричними умовами верхня межа гідратоутворення у Чорному морі становить 600–800 м.

Крім цього, вважається, що сприятливими для формування газогідратів є ділянки континентального схилу, які зазнали впливу неотектоніки. Саме до них приурочені вузли гідрогеологічного розвантаження і зони активного газовиділення.

Термобарична рівновага гідратовмісних відкладів порушується глибинними тектонічними або схиловими процесами, що призводять до швидкої руйнації газогідратів. Частина газів, що звільняється з гідратів, потрапляє у воду, а інша, що залишається в осадах, може знову взяти участь в утворенні нових газогідратних скупчень.

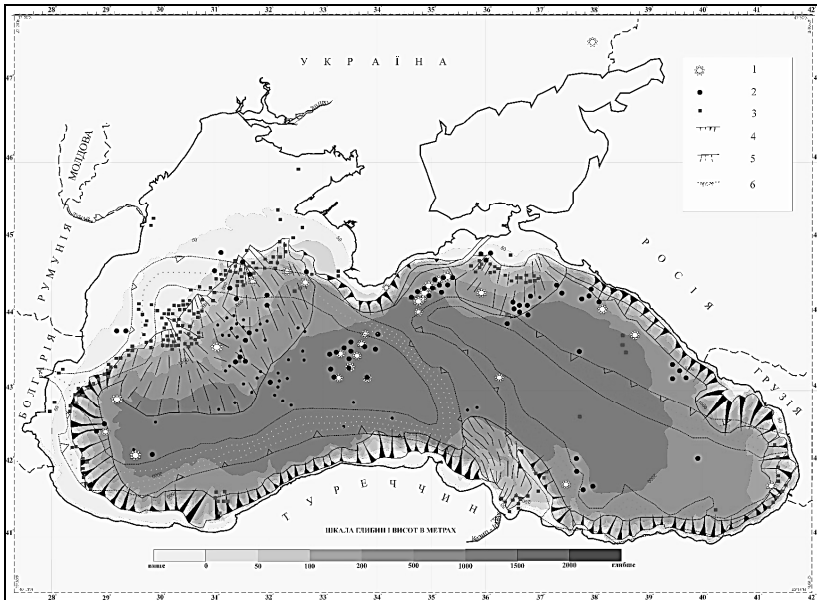


Рис. 4.4. Схема проявів газогідратів в акваторії Чорного моря (за даними С. Ф. Шнюкова, А. А. Пасинкова, 2013):

- 1 – прояви газогідратів, 2 – грязьові вулкани,
- 3 – газові факели, 4 – денудовані ділянки континентального схилу,
- 5 – акумулятивні ділянки схилу, 6 – круті схили палеогенових западин

Важливою пошуковою ознакою газогідратів метану в Чорному морі є підводні грязьові вулкани. Останні досить часто локалізуються в зонах гідратних покладів, а у складі викидів фіксуються газогідрати. Морські грязьові вулкани можуть виступати провідниками глибинних газів до зони гідратоутворення, а компенсаційні прогини, що утворюються при їхньому виверженні – потенційними пастками для покладів.

Для пошуків полів газогідратів в акваторії використовується комплекс сейсмоакустичних і геохімічних методів. Для цього застосовують ехолоти, багатопроменеві акустичні системи, гідролокатори бокового спостереження, батометри тощо.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення газогідратам.
2. Кристалічна будова газогідратів.
3. Типи елементарних комірок газогідратів.
4. Морфологія газогідратних утворень.
5. Які гази можуть утворювати газогідратні клатрати?
6. Історичні аспекти дослідження газогідратів.
7. Умови формування газогідратів.
8. Класифікація газогідратів.
9. Газогідрати Чорного моря.
10. Світова географія газогідратів.
11. Проблеми видобутку газогідратів з акваторій та світовий досвід розробки.
12. Основні методи пошуку газогідратів у морських басейнах.
13. Газогідратні утворення при експлуатації родовищ нафти і газу.

Розділ 5

ГАЗОКОНДЕНСАТНІ СИСТЕМИ

Якщо стискати чистий газ, то він буде конденсуватися з утворенням рідкої фази, яка за певних умов може існувати разом з газовою. У багатокомпонентних природних вуглеводневих системах за збільшення тиску зростає взаємна розчинність нафтової та газової компонент з утворенням "газорозчинної нафти" або *газоконденсату* (газоконденсатних систем).

Численними експериментами із взаєморозчинними рідинами і газами доведено, що формування газоконденсатних систем (ГКС) відбувається внаслідок ретроградних процесів в умовах надкритичних температур і тиску. Поведінка однокомпонентних і багатокомпонентних систем при стисканні буде різною. Якщо в однокомпонентній системі (при $T = \text{const}$) при збільшенні тиску випаровування буде зменшуватися, а конденсація буде зростати, то в багатокомпонентних сумішах з ростом тиску буде збільшуватися випаровування. Це призводить до переходу рідини в газоподібний стан, а при падінні тиску цей газ (пар) почне конденсуватися. Цей процес отримав назву *ретроградна конденсація*.

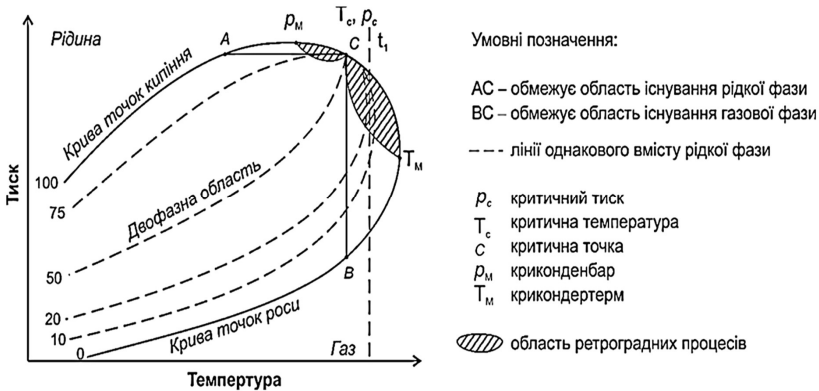


Рис. 5.1. Фазова діаграма багатокомпонентної системи в координатах тиск (P) – температура (T), що ілюструє ретроградні явища (за даними Дж. Амікс, Д. Басе та ін., 1962)

Хід газових перетворень розглянемо на прикладі двокомпонентної системи **метан – рідкі ВВ** на фазовій діаграмі в координатах тиск (P) – температура (T) (рис. 5.1).

Важливими для даної системи є поняття *критична температура, критичний тиск, критична точка, криконден-терм, криконденбар*.

Критична температура ($T_{кр}$) – температура, вище якої газ за збільшення тиску не може перейти в рідину. У природному середовищі осадових порід у рідкому стані не можуть перебувати такі гази, як метан, водень, кисень, але пропан, бутан, сірководень і вуглекислий газ можуть за певних обставин перейти в рідину.

Критичний тиск ($P_{кр}$) – тиск, необхідний для конденсації пари за критичної температури. У двокомпонентній суміші, на відміну від однокомпонентної, у **критичній точці** C ще існують газова і рідка фази, а $T_{кр}$ і $P_{кр}$ не є максимальними. Максимальні значення температури і тиску для даної системи будуть відповідно в точках T_m і P_m . Отже, P_m – максимальний тиск – **криконденбар**, за якого існує газова фаза; T_m – максимальна температура – **крикондентерм**, за якої ще зберігається рідка фаза.

Ретроградні процеси випаровування і конденсації відбуваються у досить вузькій термобаричній області, яка лежить з обох боків від критичної точки. З одного боку, область обмежується криконденбаром, а з іншого – крикондентермом.

Таким чином, до газоконденсатних належать такі пластові ВВ-системи, в яких за певних термобаричних умов ВВ (C_{5+}) перебувають у розчинному газоподібному стані. Розчинниками тут виступають метан, гомологи метану, вуглекислота.

Основні константи рівноваги ГКС у надрах визначаються пластовим тиском і температурою. На них також впливають хімічний склад рідкої й газової фаз, їхні співвідношення, літологічні особливості порід тощо.

На практиці розрізняють *сирий і стабільний* газоконденсат.

Сирий газоконденсат (СГК) – рідина, збагачена розчинними газоподібними компонентами і добута на поверхню. Такий газоконденсат отримують безпосередньо на промислах шляхом сепарації за певних P , T умов.

Стабільний газоконденсат – рідина, що складається тільки з рідких ВВ – пентану і вище. Його отримують із сирого газоконденсату шляхом дегазації.

Температура кипіння основних компонентів конденсату – в інтервалі 40–200 °С. За стандартних умов газоконденсат зазвичай є прозорою, безколірною або жовтуватою чи зеленкуватою рідиною, густина якої коливається в межах 0,620–0,825 г/см³. Густина збільшується з глибиною покладів, а також змінюється у процесі розробки (зазвичай збільшується), тому стабільний конденсат навіть з одного родовища може відрізнятись.

Основними компонентами газоконденсатів є вуглеводні, їхній вміст становить понад 90 %, вміст смол не перевищує 5 %, асфальтенів – менше 1 %. Вуглеводневий склад змінюється в широких межах, особливо в розподілі ароматичних сполук. Їхня концентрація коливається від 2 до 48 %, що для нафти не є характерним.

Загалом для конденсатів, на відміну від нафти, властиві простіші індивідуальні сполуки. Це пояснюється високими розчинними властивостями газів.

Поклади газоконденсатів розповсюджені в широкому діапазоні глибин – від 700 до 4500 м і більше. Відповідно мінімальні температура і тиск становлять 25 °С і 7,5 МПа. Кількість розчиненого газоконденсату – *конденсатний фактор* (K_{ϕ}) також змінюється у широких межах – від $n \times 10$ до 1000 см³/м³ і більше. Так, наприклад, на Талалаївському родовищі (ДДЗ) $K_{\phi} = 1500$ см³/м³.

За генезисом розрізняють *первинні* та *вторинні* газоконденсатні системи.

Первинні ГКС утворюються за рахунок генерації газу і мікронафти з органічної речовини порід. Вони характеризуються відсутністю в покладах нафтової облямівки, низькими значеннями конденсатного фактора, переважанням у рідкій фазі ароматичних ВВ (20–45 %), а в газовій – метану і вуглекислого газу. У бензиновій фракції фіксуються підвищені концентрації бензену, толуену, циклогексану і метилциклогексану, вміст алканів низький і збіднений *n*-алканами.

Первинні ГКС гісометрично залягають нижче нафтових покладів, в умовах більш високих температури і тиску, що відповідає нижній зоні мезокатагенезу.

Вторинні ГКС відрізняються присутністю в покладах нафтової облямівки, переважанням у бензинових фракціях алканів. У газовій фазі частка гомологів метану становить 15–20 %. *Конденсатний фактор* (K_{ϕ}) вторинних ГКС досить високий і коливається у межах 120–1000 см³/м³. Поклади вторинних конденсатів залягають на менших глибинах. Вважається, що вони формуються внаслідок термобаричних перетворень газонафтової системи.

Склад газоконденсатів у процесі розробки покладів також змінюється, у ньому поступово збільшується частка низькомолекулярних алканів. Це пояснюється тим, що за ретроградної конденсації в рідку фазу в першу чергу переходять високомолекулярні нафтенові й ароматичні ВВ. Для запобігання втрати рідкої фази в поровому просторі колекторів необхідно постійно підтримувати пластовий тиск у покладах вище точки зворотної конденсації.

Контрольні запитання

1. Природні чинники виникнення газоконденсатних розчинів.
2. Однокомпонентні та багатоконпонентні ГКС.
3. Вуглеводневий склад газоконденсатів.
4. Константи рівноваги газоконденсатних систем.
5. Сирий і стабільний газоконденсат.
6. Геологічні умови існування газоконденсатів.
7. Первинні та вторинні газоконденсатні системи.
8. Видобуток і переробка газоконденсатів.
9. Газоконденсатні родовища на території України.
10. Продукти переробки газоконденсатів.

Розділ 6

ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА ТА ЇЇ РОЛЬ У ФОРМУВАННІ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФЛЮЇДІВ

Органічна речовина (ОР) (розсіяна і концентрована) є найголовнішим генератором вуглеводневих флюїдів в осадових басейнах нафти, газоконденсатів, газів, а також неуглеводневих сполук – H_2O , CO_2 , N_2 тощо. Головним компонентом ОР каустобіолітів бітумного і вугільного рядів є карбон.

6.1. Основні відомості про Карбон і форми його знаходження на Землі

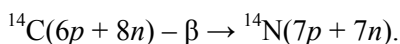
Карбон – чотиривалентний елемент четвертої групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва, четвертий за поширенням у Всесвіті (після гідрогену, гелію і кисню) і займає 10–12 місце у земній корі. Він утворює різні сполуки з гідрогеном, сульфуром, нітрогеном, киснем, металічними елементами, а також здатний утворювати сполуки сам із собою, формуючи довгі карбонові ланцюги, кільця та більш складні структури. Нині відомо 14,4 млн сполук, в яких міститься карбон. Усього ж у світі встановлено близько 14,5 млн хімічних сполук.

Найбільш поширеними сполуками карбону на Землі є вуглекислий газ – CO_2 (найвищий ступінь окиснення карбону +4) і метан – CH_4 (найбільш відновлена форма карбону).

Атомна маса Карбону – 12,011. Вона визначається двома природними стабільними ізотопами – ^{12}C і ^{13}C . Радіоактивний ізотоп ^{14}C з періодом напіврозпаду 5570 ± 30 р. не враховується. Крім трьох природних ізотопів, відомо три штучні – ^{10}C , ^{11}C , ^{15}C . У природному середовищі різко переважає ^{12}C , вміст якого у природному Карбоні становить 98,89 %; натомість вміст ^{13}C – лише 1,07 %, а ізотопу ^{14}C – 1×10^{-12} % (вміст в атмосферному Карбоні).

Ізотоп ^{14}C постійно утворюється в стратосфері Землі за бомбардування атомів нітрогену нейтронами, які входять до складу космічних променів. Протягом декількох років новоутворений ^{14}C поряд зі стабільними ізотопами включається до кругообігу карбону Землі (атмосфери, біосфери і гідросфери).

У живих організмах вміст ^{14}C сталий і перебуває в рівновазі з концентрацією даного ізотопу в навколишньому середовищі. Після відмирання організмів обмін Карбоном припиняється і вміст ^{14}C починає зменшуватися за рахунок розпаду – ізотоп ^{14}C трансформується в ^{14}N . Один нейтрон (n) в атомі ^{14}C спонтанно розпадається з випромінюванням електрона (бета(-) частинки) і перетворюється на протон (p). Кількість протонів збільшується на одиницю і в результаті з'являється ^{14}N , оскільки в ядрі атома N вже є 7 протонів. Схема реакції розпаду ^{14}C :



Вік карбоновмісної породи можна визначити, замірявши рівень випромінювання β -частинок. Цей метод придатний для інтервалу часу, що становить не більше п'яти періодів напіврозпаду, тобто приблизно до 30 тис. р. У більш давніх утвореннях β -випромінювання стає дуже низьким, його важко зафіксувати і відділити від фонового значення.

Ізотоп ^{14}C можна також використовувати для ідентифікації болотного газу (метану) від газу з покладів надр. Газ із покладів має дуже великий, порівняно із "життям" ^{14}C , вік і тому його не містить.

Метод широко використовується для визначення абсолютного віку сучасних осадів і в археології. Нині для визначення вмісту ^{14}C застосовують мас-спектрометри.

У геохімії нафти і газу також використовують співвідношення ізотопів ^{13}C і ^{12}C , яке обраховується за формулою:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{зразка}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{стандарт}}} - 1 \right) \times 1000$$

де $\delta^{13}\text{C}$ – ізотопний склад у проміле (‰). За стандарт беруть відношення $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,12372 \times 10^{-2}$, отримані із скам'янілих молюсків

(*Belimnitella Americana*) – організмів пізньої крейди (≈ 90 млн р.). Значення $\delta^{13}\text{C}$ зі знаком "+" відповідає надлишку, а зі знаком "-" відповідає дефіциту важкого ізотопу порівняно зі стандартом.

Доведено, що карбон, який міститься в карбонатах, зазвичай є важчим за стандарт, а карбон біогенної природи, навпаки, легшим. Це пояснюється тим, що в процесі фотосинтезу біогенний Карбон поповнюється легкими ізотопами.

Значення $\delta^{13}\text{C}$ для біогенного метану менше, ніж для карбонатів, приблизно на 25 ‰. Тому дефіцит $\delta^{13}\text{C}$ може вказувати на біогенний характер Карбону, а присутність легкого ізотопу Карбону в карбонатах є показником їхнього генетичного зв'язку з трансформованою ОР.

Ізотопний склад нафт, що утворилися з ОР, також залежить від походження ОР: морського генезису, $\delta^{13}\text{C} = -25$ ‰, континентального від -30 до -35 ‰. Ізотопний склад природного газу становить від -40 до -75 ‰ і визначається, головним чином, карбоном метану.

Окремі складові нафти, крім цього, також відрізняються за ізотопним складом: якщо загалом для нафт середнє значення $\delta^{13}\text{C} = 29$ ‰, то для насичених ВВ він дорівнює 31 ‰, для ароматичних – 28 ‰, для смол – 26 ‰. Такий розподіл ізотопів відображає різні типи зв'язків у молекулах окремих компонентів нафти, а також склад попередників ще в живій речовині.

Карбон у природі існує в декількох структурних формах. Нині достовірно встановлено п'ять алотропних модифікацій цього елемента, що мають різну структуру: алмаз, графіт, карбін, фулерен, графен.

Алмаз – характеризується тримірним закономірним розташуванням атомів карбону у просторі. Кристали алмазу формуються в кубічній сингонії. Елементарна комірка кристалічної решітки являє собою гранецентрований куб, у якому в чотирьох секторах розташовано атоми карбону. Усі атоми розташовані на одній відстані й утримуються ковалентними зв'язками (рис. 6.1, *a*). Кристали алмазу формують багатогранники кубічної сингонії (у більшості октаедри) і мають найбільшу кількість елементів симетрії. Алмаз ізотропний до променів світла, має

високу теплопровідність і найбільшу із природних утворень твердість. Він не змочується водою і є діелектриком.

Графіт – має плоске розташування атомів карбону, що формують правильні шестикутники атомної кристалічної структури гексагональної сингонії. Вони спільними гранями утворюють сітки, подібні до бджолиних стільників. Відстань між атомами в шарі становить 0,142 нм, між шарами – 0,34 нм (рис. 6.1, б). Ковалентний зв'язок між атомами карбону в площині одного шару міцний, а між шарами – слабкий. Це зумовлює досконалу спайність і легке розщеплення уздовж площини спайності, а також сильну оптичну анізотропію. Твердість графіту – найнижча з мінералів.

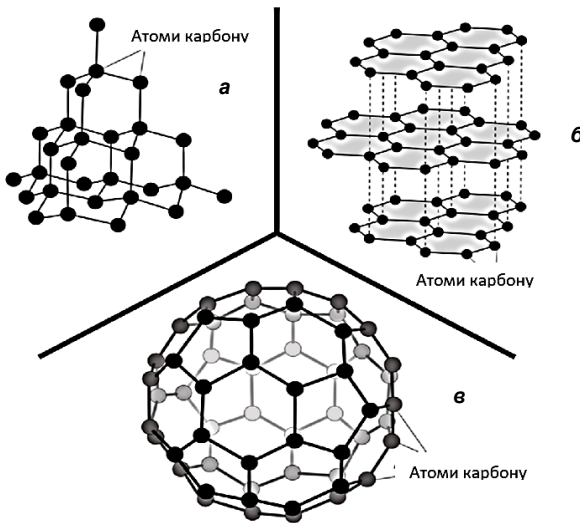


Рис. 6.1. Елементарна комірка алмазу (а), кристалічна структура графіту (б) і структура фулерену (в)

Карбін – кристалічна лінійна модифікація карбону, яка є електронейтральною полімерною сполукою чотиривалентного атома карбону в стані sp-гібридизації атомних орбіталей. Має дві модифікації – α-карбін (з полііновою будовою), в якому чергуються одинарні й потрійні зв'язки між атомами карбону ($-C \equiv C - C \equiv$)

і β-карбін (з полікумуленовою будовою), де мають місце тільки подвійні зв'язки між атомами (= C = C = C =), рис. 6.2.

Карбін отримано штучним шляхом на початку 60-х рр. ХХ ст. Зовнішньо це дрібнокристалічний порошкоподібний агрегат чорного кольору з густиною 1,9–2,0 г/см³. Має напівпровідникові властивості. При світловому опромінюванні провідникові властивості карбіну різко збільшуються, що надало можливість використання його у фотоелементах.

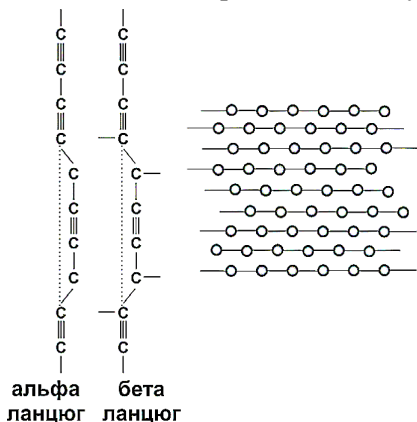


Рис. 6.2. Структура карбіну

переходи і змінює структуру фулерену. Від інших алотропних модифікацій карбону фулерени відрізняються замкненою кінцевою формою, розчинністю в органічних розчинниках. Його кристали можуть утворюватися із розчинів, а молекула має внутрішню порожнину з діаметром близько 0,5 нм. Зовнішній діаметр самої молекули – 0,71 нм.

Фулерени є досить стійкими сполуками. У стані молекулярного кристала за звичайних умов вони не окиснюються повітрям, не реагують з кислотами і лугами. Температура плавлення – близько 360 °С.

Нині відомі фулерени на основі C₆₀, C₇₀ та багат шарові їхні різновиди.

Графен – двомірна алотропна модифікація карбону, що утворена шаром атомів карбону товщиною в один атом. Атоми карбону в шарі утворюють гексагональну структуру (рис. 6.3).

Фулерени – сферичні або сфероїдальні молекулярні комплекси із 60 та більше атомів карбону. Такі комплекси можуть формувати молекулярний кристал – фулерит із прямокутною об'ємноцентрованою або гранецентрованою кубічною ґраткою.

Зв'язок між атомами карбону у фулереновій молекулі залежно від термодинамічних умов може бути одинарним або подвійним. Це, у свою чергу, стимулює фазові

Графен відкрито в 2004 р. науковцями Манчестерського університету – А. Гейманом і К. Новосьоловим, за що вони отримали Нобелівську премію 2010 р.

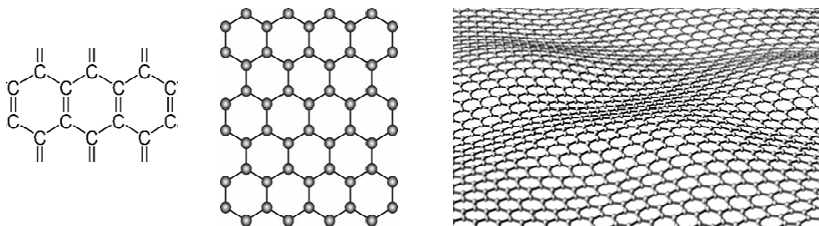


Рис. 6.3. Структура графену

За будовою графен подібний на окремих шар у структурі графіту – атоми карбону утворюють стільникову структуру з міжатомною відстанню 0,142 нм. Його вперше й отримали шляхом поступового "здирання" з графіту шар за шаром.

Основною особливістю чистого графену є відсутність забороненої зони, отже, зона провідності та валентна зона зникаються.

У 2017 р. відкрито, що графен може генерувати електроенергію за рахунок коливання атомів. Отже, графен є матеріалом XXI ст., він надлегкий та міцний (у 200 разів міцніше сталі). Це чудовий тепло- і електропровідник. Температура плавлення – понад 3000 °С, він непроникний для більшості газів і рідин. Водночас графен є екологічно безпечним, оскільки він біологічно розкладається.

На основі графену створено надчутливі сенсори (можуть виявляти присутність одного електрона), мініатюрні конденсатори високої ємності, модулятори випромінювання, прозорі сенсорні екрани з діагоналлю понад 80 см.

Нині графен почали використовувати в медицині (зокрема, при лікуванні пухлин), а британські вчені використали графен для побудови нового типу дронів (2018), які мають меншу масу і кращий захист від атмосферних явищ.

У природі карбон поширений як в органічних, так і неорганічних сполуках. В осадових породах він присутній у складі кар-

бонатів (80 %) і органічної речовини (20 %) і перебуває в розсіяному або концентрованому стані (поклади нафти і газу).

У гідросфері близько 90 % карбону – у карбонатній формі й лише 9 % – у вигляді розчиненої органічної речовини.

Карбон виявлено в метеоритах (вуглисті хондрити), речовині комет і атмосфері планет Всесвіту. Космічний карбон присутній переважно у формі таких сполук, як CO, CN, CS₂, HCN, а також у більш складних сполуках.

6.2. Органічна речовина стратисфери

Органічна речовина (ОР) входить до складу всіх осадових формацій, починаючи з кінця архею. Середній вміст С_{орг} (не враховуючи карбонатного карбону) для осадових порід становить близько 0,55–0,60 %, що приблизно відповідає 13–15 кг С_{орг} на 1 м³ породи. За даними Ф. Кларка та П. Траска, середній вміст С_{орг} для основних типів осадових порід є таким:

- глинисті породи – 0,80 %
- уламкові породи – 0,75 %
- карбонатні породи – 0,49 %.

На прикладі Європейської платформи А. Б. Роновим і А. А. Мігдісовим (1970) доведено зростання вмісту С_{орг} від протерозою до кайнозою як для всіх типів порід, так і окремих їхніх літотипів (табл. 6.1).

Таблиця 6.1. Середній вміст С_{орг} в осадових породах різного віку

Вік порід	Вміст С _{орг} , %			
	усі типи порід	псаміти, алеврити	глини	карбонати
Протерозой	0,18	0,08	0,35	0,06
Палеозой	0,34		0,70	
Мезозой + Кайнозой	0,64	0,36	0,94	0,47

За розрахунками М. Б. Восоєвича (1986), для осадових порід запропоновано субкларки С_{орг}: глинисті породи – 0,9 %; алевроліти – 0,45 %; піщані й карбонатні – 0,2 %; усі типи порід – 0,58 %. Кларкові значення С_{орг} для всіх типів порід стратисфери континен-

нтів, за підрахунками Ронова і Ярошевського (1976), становлять 0,50 %, а для океанів – 0,51 % (Троцюк, Марина, 1988).

Органічна речовина поділяється на дві групи: розсіяна ОР (РОР) і концентрована ОР (КОР). Межа між ними проводиться умовно за вмістом $C_{орг} = 2,5$ %. Це значення більше кларкового в чотири рази (1 кларк = 0,60 %).

У табл. 6.2 наведено класифікацію осадових порід за вмістом $C_{орг}$ (за даними Баженової та ін., 2012). До *доманікітів* належать породи глинисто-карбонатного або глинисто-кремнистого складу із вмістом $C_{орг} > 5$ %.

Таблиця 6.2. Класифікація осадових порід за вмістом $C_{орг}$

Група	Підгрупа	Вміст $C_{орг}$, %	Характеристика стану ОР		Тип ОР, що переважає
Розсіяна ОР	1	< 0,61	дуже розсіяна		сапропелевий
	2	0,62–2,5	помірно розсіяна		
Концентрована ОР	3	2,50–10	слабко концентрована	доманікіти баженовіти	гумусовий
	4	10,01–40	помірно концентрована		
	5	> 40	сильно концентрована	каустобіоліти	

Породи подібного літологічного складу, але із вмістом $C_{орг} = 0,5–5$ % отримали назву *доманікоїди*. Доманікіти і доманікоїди присутні практично в усіх системах фанерозою. Вони відомі також і в докембрії.

Часто відклади, збагачені РОР, простежуються на однакових стратиграфічних рівнях на різних континентах, але вони не збігаються з епохами вугленакочення. Найбільші за масштабом накопичення РОР характерні для пізнього девону, пізньої юри, карбону і крейди.

Нижня межа концентрації $C_{\text{орг}}$ в горючих сланцях, за різними класифікаціями, проводиться за значеннями 15–25 %. Горючі сланці різного складу і віку часто мають власні назви: кукерсити, торбаніти, куронгіти тощо.

6.2.1. *Форми знаходження і морфологія органічної речовини в осадових породах*

В осадових породах виділяються такі форми органічної речовини:

- 1) морфологічно оформлений флористичний чи фауністичний детрит;
- 2) безструктурна гідрофобна ОР у вигляді краплин, згустків;
- 3) сорбована ОР на поверхні мінеральних частин порід;
- 4) розчинена ОР, що входить до складу сольових комплексів;
- 5) ОР, що входить до складу структури мінералів.

При дослідженні ОР у шліфах доцільно виділяти: дисперсну ОР (з розміром частинок до 0,005 мм), детритну ОР (з розміром частинок понад 0,005 мм) й ізотропну ОР порового простору. Дисперсна і детритна ОР тісно пов'язані зі структурою, генезисом і петрографічним типом вихідних порід. ОР порового простору пов'язана з епігенетичними перетвореннями порід.

Найбільш поширеною формою знаходження ОР в осадових породах є сорбована. Сорбція ОР на мінеральних частинках залежить від питомої площі їхньої поверхні. Чим дрібніше частинка і більше питома площа поверхні, тим більше органічної речовини на ній сорбується. Саме тому породи пелітової структури мають найбільшу сорбційну здатність до ОР відносно інших літотипів.

У процесі аналітичних досліджень ОР з неї виділяється розчинна і нерозчинна складові. Розчинні компоненти ОР представлені *гуміновою речовиною* і *бітумоїдами*.

Гумінова речовина (гумінові кислоти) – фракція ОР, яка з осадів вилучається водними розчинами лугів і осаджується мінеральними кислотами. Являє собою високомолекулярну полімерну сполуку темно-коричневого кольору, збагачену киснем, сульфуром та нітрогеном. Її склад: C = 55–65 %; H = 3,5–5,5 %; $\sum(O + N + S) = 30–40$ % (рис. 6.4).

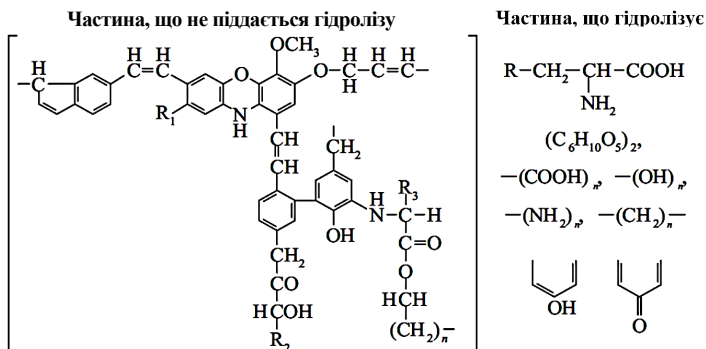


Рис. 6.4. Модель структурної комірки гумінової речовини
(Орлов О. Д., 1990)

Гумінова речовина формується, головним чином, з лігніну, рідше – з вуглебілкового матеріалу на початкових стадіях біологічного перетворення вихідної ОР.

В осадових породах гумінова речовина зберігається до стадії раннього катагенезу. На межі прото- і метакатагенезу вона знижає або суттєво трансформується (у вугільному ряду це відповідає стадії переходу бурого вугілля в кам'яне). Частина гумінової речовини в процесі метаморфізації переходить у нерозчинний стан, утворюючи гуміни – речовину з вуглистим ароматичним скелетом, що має короткі бокові ланцюжки.

Бітумоїдна речовина – фракція ОР, яка з порід вилучається органічними розчинниками – хлороформом, бенzenом, петролейним ефіром, ацетоном, сумішшю спирту з бенzenом, карбон тетрахлоридом тощо.

Бітумоїди, що вилучаються різними розчинниками, мають різні якісно-кількісні характеристики, тому за аналітичних досліджень необхідно вказувати вид розчинника.

У процесі проведення геохімічно-пошукових робіт на нафту і газ зазвичай використовують хлороформ, який екстрагує найбільш нейтральні (близькі до нафти) фракції ОР і спирто-бензенову суміш, яка вилучає найбільш кислі компоненти нафти – смоли і кислоти. Відповідно до назви розчинника виділяють *хлороформний бітумоїд (ХБ)* і *спирто-бензеновий бітумоїд (СББ)*.

Практикою геохімічних досліджень доведено, що склад бітумоїдів змінюється також залежно від генетичного типу ОР і ступеня її перетворення в катагенезі. Узагалі ж відносно нафти ХБ збіднені карбоном і гідрогеном, але збагачені гетероелементами:

$$C = 73\text{--}82 \%; \quad H = 8\text{--}11 \%; \quad \sum(O + N + S) = 7\text{--}20 \%.$$

У компонентному складі бітумоїдів виділяються: *масляна, смолиста й асфальтенова фракції*.

Масляна фракція – найбільш легка, розчиняється у петролейному ефірі, не адсорбується із цього розчину силікагелем та іншими адсорбентами. Складається в більшості з ВВ ($t_{\text{кип}} > 200 \text{ }^\circ\text{C}$) і незначної кількості легких смол. Ця фракція має напіврідку консистенцію і забарвлена в жовто-коричневий колір різних відтінків. У масляній фракції зазвичай містяться хемофосилії, діагностика яких дозволяє більш коректно визначати вихідну речовину і проводити кореляцію між ОР і нафтою.

Смоли – фракція бітумоїдів, що розчиняється петролейним ефіром і адсорбується із цього розчину силікагелем та іншими адсорбентами. Смоли відрізняються високим вмістом гетерогенних елементів, зокрема оксигену. Молекулярна маса бітумоїдних смол становить від 500 до 1000. Розчинником можуть бути бензен і спирто-бензенова суміш.

Смоли, які розчиняються в бензені – більш нейтральні, напіврідкі й пластично-тверді, мають помаранчево-коричневий колір, у спирто-бензеновій суміші – тверді, крихкі з коричневим до чорного кольором.

Смоли також розчинні у вуглеводнях нафти. Вони самі є розчинниками асфальтенів і тим середовищем, яке забезпечує перехід полярної частини нафти до неполярної.

Асфальтени – найбільш високомолекулярна фракція бітумоїдів (молекулярна маса від 1000 до 8000), не розчиняються в петролейному ефірі.

Більшість дослідників вважають, що асфальтени є продуктами конденсації смол. Доведено, що смолисті й частково масляні фракції можуть взаємно алкілуватися за реакцією Фріделя – Крафтса. Цей висновок зроблено на основі здійсненого перетворення смол в асфальтени з використанням різних каталітичних

систем, зокрема, присутніх у смолах і асфальтенах іонів металів, у процесі невеликого нагрівання (300–350 °С). За умовами синтезу вміст смол у суміші мав бути не нижче певного критичного (близько 20–25 %). Тому смоли називають протоасфальтенами.

Асфальтени являють собою чорну порошокподібну крихку речовину, складену фрагментами з конденсованих ароматичних ядер, які включені до загальної поліциклічної структури за допомогою метиленових ланцюжків і конденсації з поліциклоалкановими системами, що містять сполуки з гетероелементами.

На рис. 6.5 наведено гіпотетичні структури асфальтенів за різними моделями, що мають загальну компактну поліконденсовану будову.

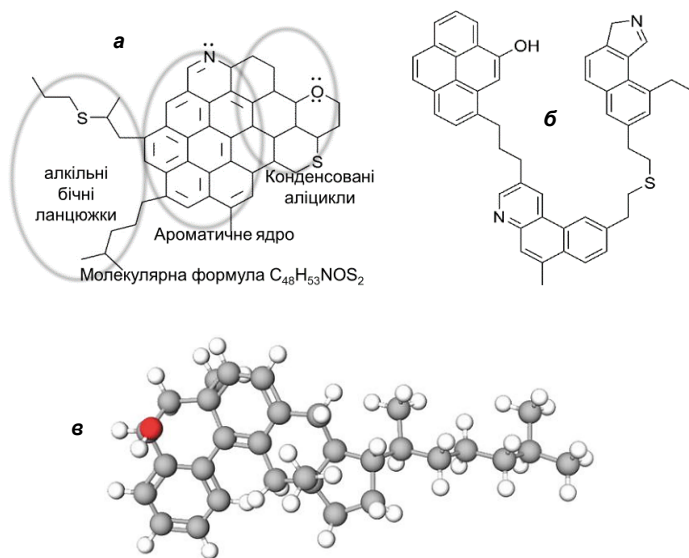


Рис. 6.5. Гіпотетичні моделі структури молекул асфальтенів:
а – структура молекули "Island" – "континентальна" модель;
б – усереднена структура молекули моделі "архіпелаг";
в – 3D модель молекули

За даними рентгеноструктурного аналізу, ЯМР-спектрометрії, розчинності тощо вважають, що частинки асфальтенів мають шарувату будову і складені з пакетів плоских поліароматичних ядер (середній розмір 1,4–1,7 нм), оточених насиченими фрагментами як циклічними, так і аліфатичними, розташованими на відстані 5,5–6 Å (рис. 6.5, *а, б*).

Модель на рис. 6.5, *в* дозволяє уявити, як розміщуються іони металів у вигляді порфіриноподібних комплексів у структурі асфальтенів. У цій моделі конденсовані ароматичні фрагменти розташовані по периферії, що узгоджується з даними мас-спектрометричного аналізу. Вона пояснює також можливість адсорбції ароматизованих смол структурами асфальтенів з утворенням надмолекулярних асоціатів.

Існують декілька рівнів структурної організації асфальтенів (рис. 6.6): молекулярно-диспергований стан (I), в якому асфальтени перебувають у вигляді окремих шарів; колоїдний стан (II), що є результатом утворення частинок з характерними розмірами; дисперсний кінетично стійкий стан (III), що виникає у процесі агрегування частинок і дисперсний кінетично нестійкий стан (IV), що супроводжується виділенням осаду.

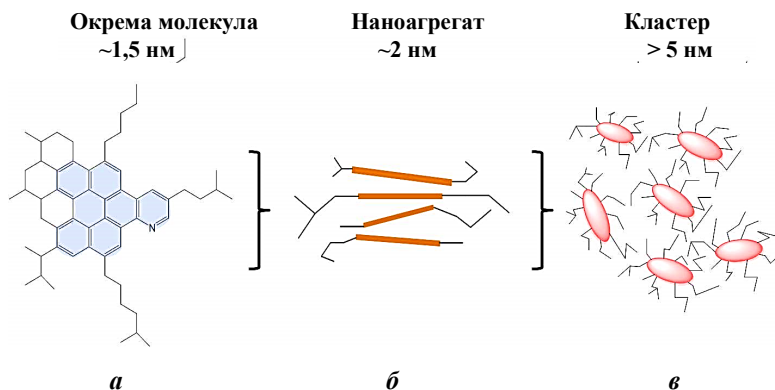


Рис. 6.6. Рівні структурної організації асфальтенів
(модель Йена – Муллінса):

а – молекула асфальтену; *б* – наноагрегати асфальтенів;
в – кластери наноагрегатів

Провести чітке розмежування асфальтенів і смол важко, однак смоли полідисперсні тільки за масою, натомість асфальтенові речовини полідисперсні й за масою, і за складом елементарної ланки. У процесі переходу від смол до асфальтенів збільшується ароматичність за рахунок появи нових ароматичних блоків (але не внаслідок збільшення ступеня конденсованості ароматичних систем).

Широке застосування інструментальних фізико-хімічних методів дослідження дозволило значно поглибити і розширити уявлення про будову смолисто-асфальтенових речовин. Однак, незважаючи на це, питання про співвідношення і взаємне розташування цикланових, аренових і гетероциклічних кілець залишається відкритим.

За ступенем зв'язку бітуміноїдних компонентів з породою виділяються різні аналітичні групи бітумоїдів.

1) Бітумоїд "А" виділяється з породи методом холодної й гарячої екстракції без попередньої обробки хлоридною кислотою. На практиці він ще називається – *вільним* або *ХБА*. Він найчастіше використовується при геохімічних дослідженнях, в яких зазвичай розраховується ступінь бітумізації (коефіцієнт β) за відношенням вмісту бітумоїду *ХБА* до $C_{орг}$.

$$\beta = \left(ХБА / C_{орг} \right) \times 100 \%;$$

2) Бітумоїд "С" більш міцно зв'язаний. Він входить до структури карбонатів. Виділяється з породи після бітумоїда "А" й обробки хлоридною кислотою.

3) Бітумоїд "В" виділяється з вугілля за високого тиску після видалення бітумоїду "А".

Найбільш легка і відновна частина бітумоїдів отримала назву *мікронафти* (Вассоевич М. Б, 1973) за подібністю до хімічного складу нафти. І. М. Губкін "мікронафту" відносив до "дифузно-розсіяної". Вміст і склад мікронафти в породах змінюється залежно від ходу процесів літогенезу (див. рис. 6.6, б):

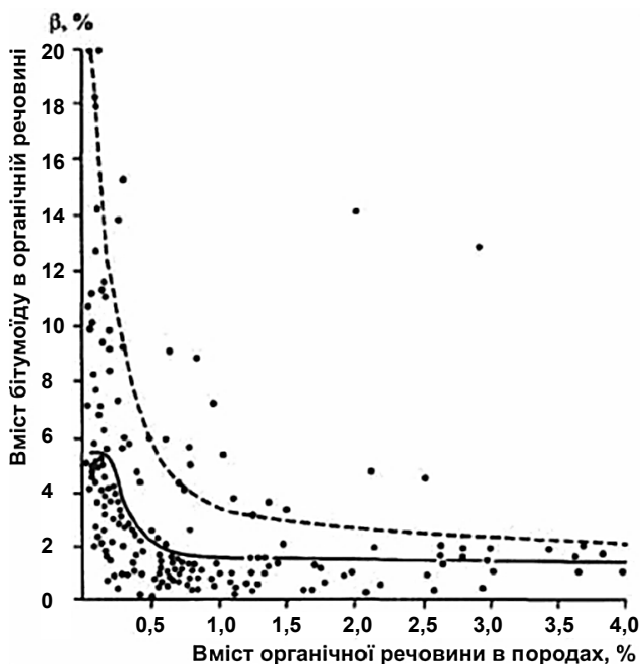


Рис. 6.7. Зв'язок ступеня бітумінації органічної речовини із вмістом $C_{орг}$ у породі (закономірність Успенського – Вассоєвича)

дослідженнями М. Б. Вассоєвича та В. А. Успенського показано, що вміст бітумінозних компонентів в ОР зростає зі збільшенням частки дисперсної фракції. Ця закономірність є корисною для визначення ступеня *автохтонності* бітумоїдів. Для автохтонних бітумоїдів – $\beta < 20\text{--}25\%$, для алохтонних – $\beta > 40\text{--}50\%$ (рис. 6.7).

Алохтонні бітумоїди відрізняються більшим показником відновлення, високими значеннями масляної фракції й гідрогену. Тобто їхній склад наближається до нафти.

Для визначення генетичних типів бітумоїдів використовуються хіміко-бітумнологічні й люмінесцентно-бітумнологічні методи.

Люміноскопія дозволяє проводити спостереження розподілу бітумоїдних компонентів у породі без її подрібнення. Саме через спостереження за "бітумоїдною текстурою" можна зробити перші висновки щодо генезису бітумоїдів. Так, рівномірна бітумоїдна текстура вказуватиме на автохтонний, нерівномірна (селективна) – параавтохтонний, а тріщинно-порова – на алохтонно-міграційний характер бітумоїдів.

У геохімії нерозчинна частина ОР у водних розчинах лугів і органічних розчинниках отримала назву *кероген*.

Кероген за масою становить більшу частину ОР осадів і осадових порід. Із порід кероген виділяється багаторазовою обробкою хлоридною і плавиковою кислотами до повного зникнення мінеральної частини. Отриманий таким чином порошок чорного кольору (кероген) вивчається піролітичними, газово-хроматографічними і мас-спектроскопічними методами лабораторних досліджень.

6.2.2. Генетичні типи керогену

Питання виділення генетичних типів керогену та визначення критеріїв, що їх розрізняють у нафтогазовій геохімії, мають давню історію.

Як зазначено раніше, автором першої класифікації РОР був Генрі Потоньє, яким запропоновано виділяти два основні фаціально-генетичні типи ОР-керогену – *сапропелевий* і *гумусовий*, які відповідно належать нижчим і вищим рослинам.

Сапропелевий тип ОР В. А. Успенським і О. О. Радченко за вмістом гідрогену було розділено на чотири класи: ліпідний – понад 9–9,5 %; гумоїдно-ліпідний – (7,5–9,5 %); ліпідно-гумоїдний (6–8 %); гумоїдний – менше 6 %.

М. Б. Вассоєвич запропонував називати сапропелевий тип ОР за структурною ознакою – аліновим (у ньому переважають аліциклічні та аліфатичні структури). У цьому типі домінують коломорфна і сорбована форми ОР. Вони майже не мають ознак морфології вихідних гідробіонтів.

За цим же принципом у сапропелевому типі було виділено амікагінову ОР – вона характеризується підвищеним вмістом нітрогену і переважанням ароматичних структур. Сапропелева ОР виявляє люмінесценцію в УФ-променях.

Гумусовий тип ОР характеризується поліконденсованою ареновою структурою. Його основу становить лігнін – целюлозні біополімерні комплекси (рис. 6.8). Органічна речовина цього типу містить велику кількість формених залишків вищих рослин, за якими можна встановити вихідну рослинність.

Досліджуючі кероген під мікроскопом, у відбивному світлі зазвичай використовують вуглепетрографічну термінологію, виділяючи такі мікрокомпоненти (мацерали), як *лейптеніт*, *вітриніт*, *фюзеніт*. Основна складова мацералів лейптеніту має водоростеве (альгініт) і спорове (спориніт) походження. Домішкова компонента містить смоли, віск, кутин.

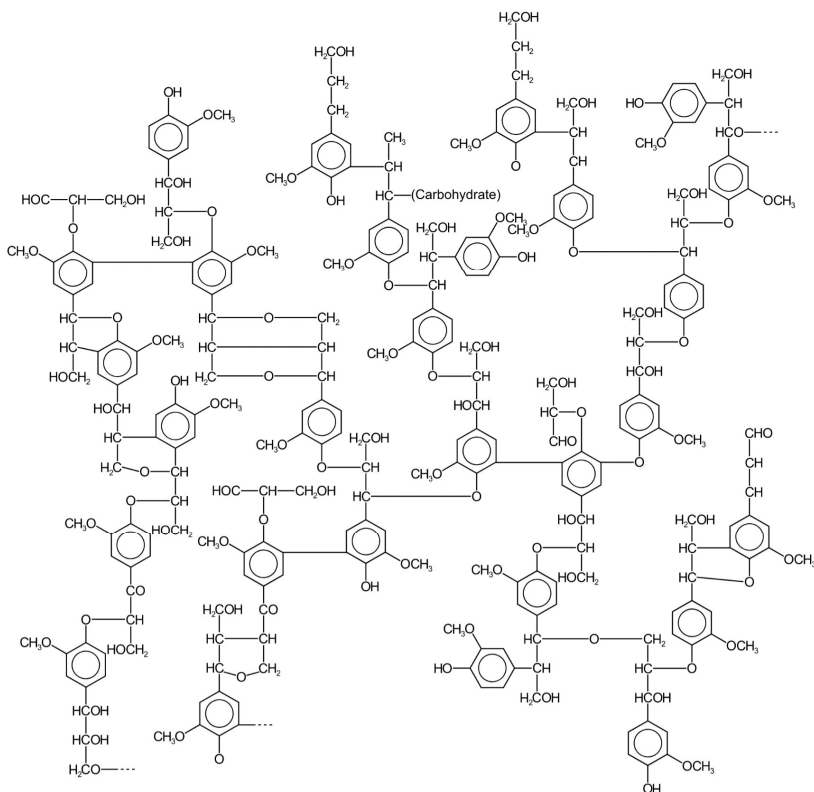


Рис. 6.8. Фрагмент молекули лігніну

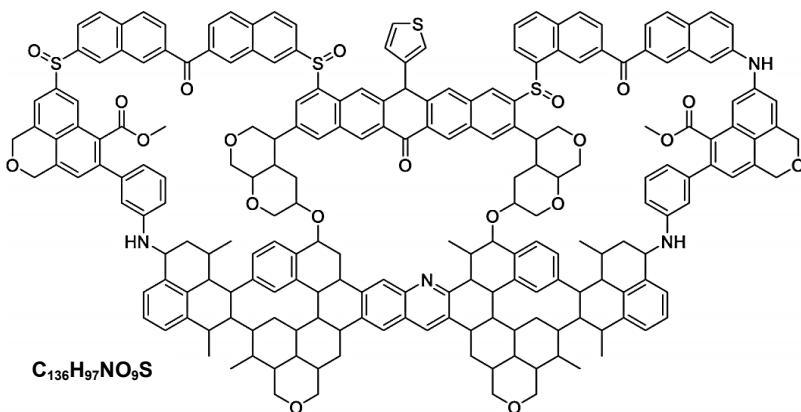


Рис. 6.9. Структурна модель вітриніту малометаморфізованого кам'яного вугілля (за В. Фуксом і Д. В. ван Кревеленом)

Вітриніт (рис. 6.9) і фюзеніт являють собою фрагменти тканин вищих рослин, структуру яких можна розпізнати тільки у фюзеніті, навіть після діагенезу осадків. Вітриніт після гелефікації ОР майже повністю втрачає структурні ознаки. У давніх (докембрійських та кембрійських) породах ідентифікують, як правило, безструктурні залишки, що нагадують вітриніт. Вони мають донне водоростеве походження і описуються як псевдовітриніт.

У 1981 р. Б. Тіссо і Д. Вельте запропонували класифікацію типів керогену за структурно-хімічним принципом. В основу класифікації покладено значення водневого і кисневого індексів (рис. 6.10). Нині ця класифікація широко використовується американськими та європейськими геохіміками. На діаграмі Д. В. Ван Кревелена (рис. 6.11) вони обмежуються відповідними лініями.

Перший тип керогену – характеризується високим вмістом водню і низьким кисню (початкове атомне співвідношення $H/C_{атм} > 1,5$; $O/C_{атм} < 0,1$). У ньому переважає ліпідний матеріал з аліфатичними структурами. Вміст поліароматичних і гетерогенних сполук незначний.

Кисень цього типу керогену, головним чином, перебуває у складних ефірних зв'язках. Передбачається, що даний кероген формується в основному за рахунок водоростевих і мікробних ліпідів. Він є характерним для деяких видів горючих сланців: *торбанітів*, *тасманітів*, *куронгітів*, сланців "Green River", але взагалі поширений обмежено.

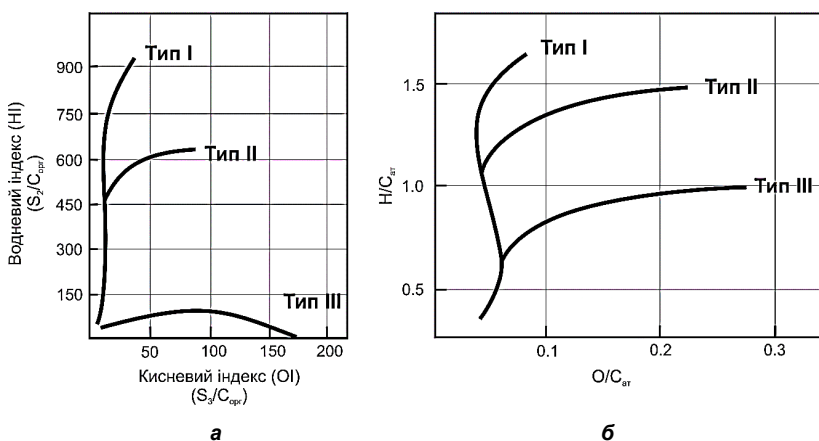


Рис. 6.10. Типи керогену

на діаграмі Д. В. ван Кревелена в координатах:

а – водневий індекс – кисневий індекс, *б* – $H/C_{атм}$ – $O/C_{атм}$ (*б*)

(Б. Тіссо і Д. Вельте, 1984)

I. тип – $H/C_{атм} > 16$; $HI > 600$ мг ВВ/г $C_{орг}$;

II. тип – $H/C_{атм} = 1,2 - 1,3$; $HI = 300 - 600$ мг ВВ/г $C_{орг}$;

III. тип – $H/C_{атм} < 0,9$; $HI < 150$ мг ВВ/г $C_{орг}$

Другий тип керогену має високий, але менший, ніж у першому, вміст гідрогену. Вміст кисню дещо більший. Суттєве значення набувають поліароматичні ядра, гетерогенні групи кетонів, карбоксильні групи кислот та естери. У керогені даного типу часто присутній сульфур, що концентрується в гетероциклах.

Вважається, що даний тип утворюється за рахунок морського фіто- і зоопланктону, бактерій та незначної кількості принесеної до басейну із суходолу ОР вищих рослин.

Такий кероген відрізняється великою кількістю сорбованої ОР, що присутня на глинистих частинках. Основна маса

керогену у шліфах визначається як мікстиніт із домішками альгініту і вітриніту. Його петрографічний тип визначається як *лейптеніт*. Він може мати гумусове, сапропелеве або змішане походження (мікстиніт). Кероген другого типу є джерелом ВВ більшості нафтових родовищ світу.

Третій тип керогену збіднений гідрогеном і збагачений оксигеном ($H/C_{атм} < 1$; $O/C_{атм} = 0,2-0,3$). Містить переважно конденсовані поліароматичні ядра та оксигеновмісні функціональні сполуки.

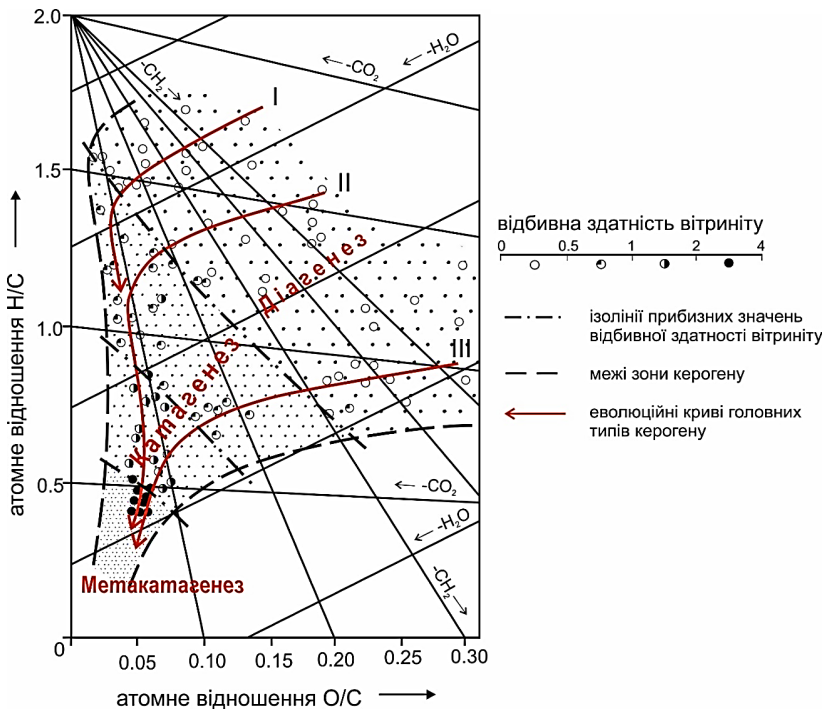


Рис. 6.11. Загальна схема еволюції керогену від діагенезу до метакатагенезу на діаграмі Д. В. Ван Кревелена (діагенез відповідає протокатагенезу за радянською шкалою)

У ньому відсутні естери, характерні довгі аліфатичні ланцюги, що були успадковані від воску вищих рослин. Кероген третього типу формується в більшості із залишків наземної рослинності. Він поширений в ОР континентальних окраїн і дельт.

У практиці геохімічних досліджень використовуються й інші класифікації керогену. Так, наприклад, С. Лартер (1984) запропонував класифікувати кероген за даними результатів піролізу і газорідинної хроматографії згенерованих продуктів з урахуванням петрографічних вимірювань та елементного складу керогену.

У класифікації, що враховує елементний і мацеральний склад вихідної ОР, виділяється чотири типи керогену (О. К. Баженова та ін., 2004):

- **1 тип** – збагачений гідрогеном, у продуктах генерації переважають *n*-алкани, ароматичних сполук дуже мало, мацеральний еквівалент – альгінит.
- **2 тип** – суміш збагаченої ліпідами сапропелевої й гумусової ОР, пристан переважає над фітаном, вміст *n*-алканів і довжина їхніх ланцюжків менше, ніж у керогені 1-го типу. Відношення $H/C_{am,m} = 1,29-0,75$.
- **3 тип** – гетерополіконденсат водоростевої гумінової речовини. За елементним складом подібний до вітриніту ($H/C_{am,m} = 0,83-0,54$).
- **4 тип** – збіднений гідрогеном, за елементним складом близький до фіузеніту ($H/C_{am,m} = 0,54-0,28$).

Сучасні дослідження нафтоматеринських відкладів спрямовані не тільки на встановлення типу керогену, а й визначення речовинно-петрографічного складу ОР та основних груп фіто-і зоопродуктів ОР. Це надає можливість отримати найбільш повноцінну інформацію про генезис ОР.

Роботами останніх десятиліть також доведена значна роль ціанобактеріальних матів у формуванні ОР (від архею до сучасних осадів). Нині виділяються два основні типи матів: *нитчастий* і *кокоїдний*. Уже доведено, що перший тип є джерелом ОР куонамських сланців кембрію Сибірської платформи та диктіонемових сланців нижнього ордовіку Прибалтики, а другий – кукерських сланців середнього ордовіку Прибалтики та доманікових сланців верхнього девону західного схилу Уралу. Це дозволяє не тільки розширити географію пошуків ВВ, але й переглянути загальні уявлення про історію накопичення ОР на Землі.

6.3. Нафтоматеринський потенціал органічної речовини

Нафтоматеринський потенціал (P_{nm}) – це кількість нафти, яку може згенерувати дана порода (світа, товща, горизонт) за всю геологічну історію. Велика роль у створенні й розвитку вчення про P_{nm} належить М. Б. Вассоевичу. Сьогодні в науковій літературі для позначення P_{nm} часто використовуються й інші терміни, що, власне, мають однакове значення і є синонімами: *нафтогазоматеринський потенціал, генетичний потенціал керогену, нафтогазогенеруючий потенціал керогену, нафтовий потенціал, вуглеводневий потенціал тощо.*

Різні типи ОР мають різний P_{nm} . Нафтоматеринський потенціал кожної окремої породи можна розглядати як функцію концентрації, складу і фаціально-генетичного типу ОР. Усі ці параметри є важливими, їх необхідно розглядати окремо для кожного літотипу або комплексу порід, а вже потім робити узагальнені розрахунки.

Нині для оцінки нафтогенераційного потенціалу і визначення ступеня еволюції ОР широко використовується *піролітичний метод*.

Піролітичний метод не потребує попереднього виділення з породи POR і надає можливість отримати швидко інформацію про нафтоматеринську породу без обробки керна чи шламу. Нафтоматеринський потенціал ОР оцінюється кількістю ВВ, які утворюються внаслідок нагрівання породи у вакуумі за температури 300–650 °С.

Цей інтервал температур для природного середовища відповідає умовам генерації ВВ до кінця середнього мезокатагенезу.

Стандартний піролітичний метод було розроблено Дж. Еспіталє, а піролітичне обладнання отримало назву Rock-Eval.

Унаслідок піролізу утворюється декілька основних груп компонентів, яким на пірограмі відповідають піки S_0 , S_1 , S_2 , S_3 . Приклад запису пірограми показано на рис. 6.12. **Перша генерація**, що відповідає піку S_0 , належить ВВ ряду $C_1 + C_7$ (кг/т), що за 90 °С виділяються протягом 2 хв. До неї входять в основному газу.

Друга генерація (S_1) відповідає рідким ВВ нафтового ряду $C_8 + \dots C_{15} + \dots$ (температура нагрівання від 90 до 300 °С). **Третя генерація** (S_2) відповідає ВВ і близьким до них компонентам, що генеруються за температур 300–500 °С. Цей пік порівнюється із кількістю ВВ (кг/т, мг/т породи), які можуть утворитися за повної реалізації нафтоматеринського потенціалу. **Четверта генерація** (S_3) відповідає кількості CO_2 , що виділився в результаті піролізу ОР.

Сума піків S_1 і S_2 може бути кількісною оцінкою сумарного генераційного потенціалу нафтоматеринських відкладів. Невелика висота піку (S_1) вказує, що порода поки не перебуває в головній зоні нафтоутворення (ГЗН), а високий пік (S_2) – на значний залишковий нафтогазоматеринський потенціал. Збільшення S_1 свідчатиме про входження відкладів до ГЗН. Із виходом із ГЗН цей пік буде поступово зменшуватися, а S_2 збільшуватися. Зміщення максимуму S_2 в напрямку більш високих температур є показником збільшення ступеня катагенезу ОР.

Показником зрілості ВВ є також відношення $S_1/(S_1 + S_2)$, оскільки з ростом катагенезу кількість вільних ВВ (S_1) поступово збільшується, а ВВ (S_2), що генеруються з керогену внаслідок піролізу, знижується.

Пік S_3 – є непрямим показником вмісту кисню в керогені (якщо CO_2 утворився з органічної частини породи). Тоді за відомої кількості $C_{орг}$ у пробі можна обрахувати вміст гідрогену і кисню в ОР, що розраховується відповідно через *водневий* [$HI = (S_2/C_{орг}) \times 100$] і *кисневий* [$OI = (S_3/C_{орг}) \times 100$] *індекси*. Певною мірою вони є аналогами елементних співвідношень $H/C_{атм}$ і $O/C_{атм}$. Із дозріванням ОР спостерігається закономірне зменшення цих індексів, причому для аквагенної ОР – переважно водневого (HI), а для теригенної – кисневого (OI).

На показники піролізних досліджень впливають гранулометричний і мінеральний склад породної матриці. Установлено, що концентрація $C_{орг}$ зростає зі збільшенням частки пелітової фракції та монтморилонітової компоненти і зменшується з ростом прогресивного епігенезу. Мінеральний склад порід впливає також і на температуру піролізу (T_{max}).

На показники піролізних досліджень впливають гранулометричний і мінеральний склад породної матриці. Установлено, що концентрація $C_{орг}$ зростає зі збільшенням частки пелітової фрак-

ції та монтморилонітової компоненти і зменшується з ростом прогресивного епігенезу. Мінеральний склад порід впливає також і на температуру піролізу (T_{max}).

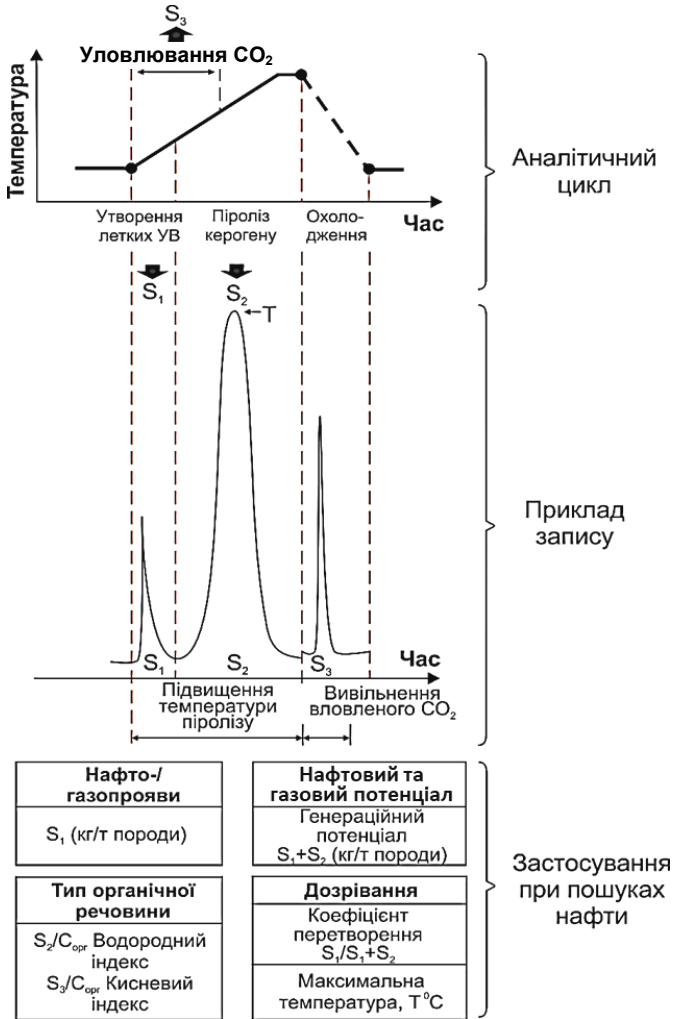


Рис. 6.12. Послідовність роботи для визначення нафтоматеринського потенціалу порід на піролізаторі Rock-Eval (за Б. Тіссо і Д. Вельте, 1984)

Контрольні запитання

1. Хімічна характеристика вуглецю.
2. Ізотопний склад карбону та методи ізотопних досліджень у нафтовій геології.
3. Алотропні модифікації карбону: алмаз, графіт, карбін, фулерен, графен.
4. Поширення карбону в органічних і неорганічних сполуках.
5. Вміст $C_{\text{орг}}$ в осадових породах.
6. Еволюція вмісту $C_{\text{орг}}$ від протерозою до кайнозою.
7. Класифікація осадових порід за вмістом $C_{\text{орг}}$.
8. Доманікити і доманікоїди.
9. Форми знаходження органічної речовини в осадових породах.
10. Морфологія органічної речовини в осадових породах.
11. Гумінова і бітумоїдна речовина осадових порід.
12. Компонентний склад бітумоїдів.
13. "Мікронафта".
14. Визначення генетичних типів бітумоїдів.
15. Кероген, визначення і склад.
16. Генетичні типи керогену.
17. Методи визначення типу керогену.
18. Нафтоматеринський потенціал та методи його визначення.
19. Методика стандартного піролітичного методу.
20. Водневий і кисневий індекси та їхнє використання при дослідженні керогену.

Розділ 7

ВИХІДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ В ОСАДОВИХ ПОРОДАХ

7.1. Склад біосфери

Каустобіоліти і розсіяна органічна речовина осадових порід генетично пов'язані з біосферою Землі. Термін "біосфера" ввів австрійський геолог Е. Зюсс у 1875 р., проте першу думку про планетарну роль життя у формуванні земної кори в минулому і сьогоденні висловив Ж. Б. Ламарк (1774–1829).

Розгорнуте сучасне вчення про біосферу розробив академік В. І. Вернадський. Він обґрунтував роль *живої речовини* в геологічній історії верхніх оболонок Землі – літосфери, гідросфери, тропосфери та акцентував увагу на тому, що головна роль ОР полягає в її повсюдності й біохімічній активності. ОР здатна перетворюватись у різноманітні форми руху, вона може розсіювати та концентрувати хімічні елементи. Навіть після відмирання біоти ОР продовжує брати участь у геохімічних процесах і в багатьох випадках визначає їхній хід і направленість.

За В. І. Вернадським, *жива речовина* (ЖР) – це сукупність організмів за масою, хімічним складом та енергією. Загальна маса сучасної живої речовини становить $\approx n \times 10^{13}$ т. Вона складається із декількох груп біомолекул подібної будови: білків, вуглеводів, ліпідів (жирів) і близьких до них сполук – панліпоїдів, лігніну. Узагальнений елементний склад компонентів ЖР наведено в табл. 7.1.

Компонентний склад ЖР помітно змінюється залежно від груп біопродуцентів (табл. 7.2, 7.3).



Е. Зюсс
(1831–1914)

Таблиця 7.1. Елементний склад компонентів живої речовини (%)

Речовина	С	Н	$\Sigma(O + N + S)$		
			О	N	S
Білки	50–55		19,5–24	15–19	
Вуглеводи	40–44,7	6,1–6,6	49,5–53		
Лігнін	62–69	4,5–6,5	≈ 30		
Ліпіди	72–79	11–13	10–12		
Нафта	85,3	13,5	0,7	0,3	0,5

Таблиця 7.2. Компонентний склад різних біопродуцентів (%)

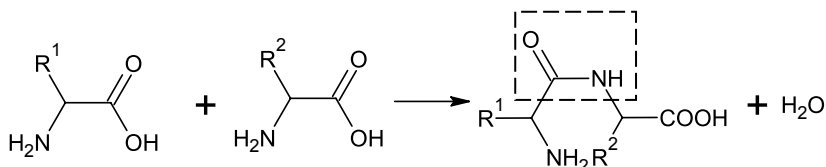
Біопродуценти	Білки	Вуглеводи	Ліпіди і ліпоїди	Лігнін
Зелені рослини	5–11	> 50	< 5	> 25
Фітопланктон	24–48	30–65	5–20	
Зоопланктон	65	20	10–22	
Бактерії	до 60	20	20	

Таблиця 7.3. Груповий склад представників сучасної флори (%)

Вид рослини	Білки	Вуглеводи	Ліпіди, віск, смола	Лігнін
Водорості	20–40	10–30	10–30	
Листяний мох	15–30	30–40	8–10	10
Папоротники, хвощі	10–15	40–50	3–5	20–30
Листяні дерева	1–10	> 50	1–5	> 30
Трава	5–10		5–10	

Білки – найголовніші компоненти ЖР. Вони входять до складу клітинної тканини і беруть участь у процесах біосинтезу. За хімічною структурою вони є складними полімерами, побудованими індивідуальними амінокислотами. Серед білків виділяють прості – *протеїни*, що складаються тільки з амінокислот, і складні – *протеїди*, до складу яких, крім амінокислот, входять інші структурні елементи. Основна маса білків складається із 20 амінокислот (аланін, лейцин, гліцин тощо).

Усе природне розмаїття білків зумовлено різним порядком сполучення амінокислот. Характерним типом зв'язку між амінокислотами є *пептидний* зв'язок, утворений карбоксильною групою однієї амінокислоти та α -аміногрупою іншої кислоти:



Поліпептидний ланцюжок може об'єднувати до 1000 аміно-кислотних залишків. Пептидні ланцюги утворюють спіралі. Послідовність амінокислот білка визначає *генетичний код* живої речовини. Після відмирання ЖР білки швидко гідролізуються з утворенням індивідуальних амінокислот. Останні, за сприятливих умов, можуть зберігатися і у викопному стані ОР. Білки є основним джерелом нітрогену в органічній речовині.

Вуглеводи – є найбільшою складовою живих рослин. Являють собою альдегідо- або кетоспирти з молекулярною формулою $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$. Вуглеводи діляться на дві групи: мономерні – *моносахариди* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ (фруктоза) і полімерні – *полісахариди*, які є продуктами поліконденсації моносахаридів (табл. 7.4). Найбільш поширеними полісахаридами в природі є *целюлоза* (клітковина) і *хітин* (нітрогеновмісний полісахарид).

Таблиця 7.4. Особливості складних структур вуглеводів

Різновид	Формула	Характеристика	Приклади
Моносахариди	$C_n(H_2O)_n$	Складаються з однієї структурної одиниці. Входять до складу ДНК, РНК, АТФ. Залежно від відкритої групи виділяють кетози (R_1-CO-R_2) і альдозу ($R-CHO$)	Глюкоза, фруктоза, рибоза
Олігосахариди	$C_mH_{2n}O_n$	Складаються із 2–10 моносахаридів. Можуть включати однакові моносахаридні залишки (гомоолігосахариди) або різні (гетероолігосахариди)	Сахароза, лактоза, мальтоза
Полісахариди	$C_nH_{2m}O_m$	Складаються із безлічі моносахаридів (від 10 до кількох тисяч)	Целюлоза, хітин, крохмаль

Вуглеводи легко споживаються мікроорганізмами, тому лише незначна їхня частина зберігається в осадах.

Ліпіди (природні жири). Входять до складу клітин усіх живих організмів. Це складні речовини, в яких переважають моно-, ди- і тригліцериди карбонових кислот, вільні жирні кислоти, каротиноїди, стероїди, терпеноїди тощо. Ліпіди не розчиняються у воді, але розчинні в органічних розчинниках. За хімічною природою ліпіди є *естерами*. До ліпідів належать тваринні жири, рослинні масла і віск. Найбільш поширеними жирними кислотами у складі ліпідів є пальмітинова – $C_{16}H_{32}O_2$, стеаринова – $C_{18}H_{36}O_2$, олеїнова – $C_{18}H_{34}O_2$, лінолева – $C_{18}H_{32}O_2$.

Віск є естером, утвореним карбоною кислотою $C_{16}-C_{26}$ і одноатомним спиртом. Найбільші концентрації воску характерні для вищих рослин, де він виконує захисну функцію.

Серед ліпідів найчастіше зустрічаються *фосфоліпіди*. Вони відрізняються від інших ліпідів присутністю залишків ортофос-

фатної кислоти. Фосфоліпіди беруть участь у побудові стінок клітинних мембран. Інколи в них міститься і група $-NH_2$.

Нерозчинні ліпіди мають велике значення у фізіологічних процесах, вони беруть участь у регулюванні перенесення водорозчинних сполук, головним чином білків. Крім того, жири необхідні організму для підтримки балансу шкірного покриву, а також як харчовий запас для виживання в умовах без можливості щоденного харчування. За допомогою жирів тварини захищаються від зовнішнього середовища, а морські тварини плавають у воді. З усіх компонентів ЖР ліпіди мають найбільше значення для нафтоутворення.

Смоли – виділяються із пошкоджених ділянок деревини. Вони мають дуже високу хімічну стійкість до біологічних розчинників, що синтезуються рослинами. Крім цього, смоли містяться в ядрі деревини і на поверхні листя. Основними компонентами смол є дитерпенові кислоти та їхні похідні. Смоли служать вихідним матеріалом *резиниту* – одного із компонентів вугілля. У процесі дегідрогенізації смол виділяється речовина (трициклічні вуглеводні), яка зустрічається в осадах і нафті.

Ефірні олії – виділяються рослинами. У хвойних дерев вони входять до складу всіх тканин, а, наприклад, у троянд – тільки в пелюстках. Існує багато різновидів ефірних олій: ананасова, апельсинова, камфорна, кедрова, олія рожевого дерева, гвоздична тощо. Їх часто називають ароматичними. Ефірні олії за будовою подібні до вуглеводнів (на 10 атомів карбону припадає 1 атом кисню). До складу ефірних олій входять терпенові вуглеводні.

7.2. Уявлення про виникнення біосфери Землі

Проблема генезису нафти та її нижня вікова межа утворення дуже тісно пов'язані з віком виникнення життя на Землі. Наша планета (за найбільш розповсюдженою гіпотезою) у космічному просторі утворилась 4,8–5 млрд р. внаслідок злипання первинної речовини холодних тіл – планетозімалей. Потім відбувся її розігрів. Основним джерелом енергії став радіоактивний розпад.

Другорядними чинниками розігріву, очевидно, були імпульсні явища, ультрафіолетове випромінювання, сейсмічність, припливні й відпливні явища тощо.

Розігрів Землі став чинником диференціації її первинної речовини з утворенням ядра, мантії та земної кори. Процеси диференціації викликали виділення газів і створили умови для формування первинних океанів і атмосфери.

Первинна атмосфера, на відміну від сучасної, мала відновний характер. До її складу входили азот, амоніак, метан, водяна пара, карбон(II) оксид (CO) і карбон діоксид (CO₂), гелій, водень.

Під впливом сонячної ультрафіолетової радіації водяна пара розкладалась на водень і кисень, вільний кисень вступає у реакцію з карбон(II) оксидом з утворенням вуглекислого газу, амоніак розкладався на азот і водень.

Водень і гелій у процесі дифузії піднімалися вгору і залишили атмосферу, а більш важкий азот поступово накопичувався і став основним компонентом, хоч деяка його частина зв'язувалась унаслідок хімічних реакцій.

Під дією ультрафіолетових променів і електричних розрядів суміш газів первісної атмосфери Землі вступала в хімічні реакції, у результаті яких утворилася ОР, зокрема амінокислоти.

Отже, вважається, що перша органічна речовина виникла шляхом абіогенного синтезу. Ця гіпотеза була підтверджена експериментально синтезом ОР в лабораторних умовах в 50-х рр. ХХ ст. із газової суміші метану, амоніаку, водню і води. Під дією УФ-променів та електричного розряду з неї було синтезовано сечовину, мурашину кислоту, формальдегід, амінокислоти, альдегіди, аденін, гліцин та інші органічні компоненти.

Нині абіогенним шляхом синтезовано майже всі амінокислоти, що входять до складу білків.

Не зважаючи на можливість появи першої живої речовини Землі абіогенним шляхом, треба розуміти, що головною особливістю біологічних молекул є присутність у них ДНК і РНК, що відповідають за самооновлення білкової речовини. У синтезованій ОР таких компонентів немає, отже, вона не може самовідновлюватись.

Важливою ознакою живої природи є також хіральна чистота біополімерів (Гольданський, 1986). Хіральність (від грец. *рука*) – здатність молекули утворювати дзеркально-антиподні ізомери. Вони відрізняються тим, що повертають площину поляризованого світла у взаємно протилежному напрямку: *D*-ізомери в правий бік, *L*-ізомери – у лівий. Білки живої матерії містять тільки *L*-амінокислоти, а нуклеїнові кислоти – тільки *D*-сахариди. У вихідній передбіологічній ОР дзеркальних антиподів не було, а *D*- і *L*-ізомери містилися в рівних кількостях.

Отже, життя на Землі з'явилося після утворення молекул ДНК і РНК та їхнього проникнення в структуру абіогенного білка.

Найбільш давні ознаки біологічного життя на Землі фіксуються в породах архейського і ранньопротерозойського віку. Вони виявлені в різних регіонах світу: Карелії (шунгіти), Гренландії й Південній Африці (метаморфізовані сланці та метакварцити). Усі породи містять C_{org} , формені елементи і хемофосилії.

До найбільш давніх геологічних утворень із вмістом біоти належить формація "Fig Tree Formation" у Південній Африці, вік якої становить 3,1 млрд р. У кременистих сланцях цієї формації знайдено формені рештки, які ідентифіковані як "скам'янілі" бактерії. В ОР цих порід присутні *n*-алкани C_{14} – C_{25} і незначна кількість пристану і фітану (Кальвін, 1971).

За розрахунками Дж. У. Шопфома, які базувалися на палеогеохімічних, палеобіологічних і геохімічних даних, життя на Землі з'явилося понад 3,5 млрд р. тому. До цього на Землі були розвинуті явища анаеробної хемогетеротрофії та анаеробної фітоавтотрофії.

Перші організми на Землі були *анаеробними гетеротрофами* – вони споживали ОР, що була синтезована абіогенним шляхом. Коли всі ресурси цієї речовини були вичерпані, з'явилися перші *автотрофи*. Енергію для життя вони брали з H_2S шляхом його розщеплення. При цьому виділялась сірка. Цей процес отримав назву *аноксигенний хемосинтез*. Потім організми почали розщепляти воду і споживати з неї гідроген, виділяючи кисень – *оксигенний фотосинтез*.

Перші примітивні рослини в процесі фотосинтезу почали поступово поповнювати океан і атмосферу киснем. Коли кількість O_2 досягла приблизно 1 % від його концентрації в сучасній атмосфері, виникає механізм дихання і з'являються необхідні для цього ферменти (ефект Пастера). У процесі дихання енергетичні результати стають на порядок більші, ніж за ферментації.

Кисень, що накопичувався в атмосфері й воді, відкрив величезні можливості для розквіту життя. Крім цього, він став матеріалом для створення озонового шару, який захистив у майбутньому поверхню Землі від небезпечного для життя ультрафіолетового і рентгенівського випромінювання. Життя стало можливим і на суходолі.

Як відомо, перші організми (архебактерії, бактерії, ціанобактерії) були *прокаріотами*. Вони не мали ядра і статевого поділу. ДНК знаходилася в центрі клітини.

Перші одноклітинні планктонні *еукаріотні* організми з'явилися близько 1,5 млрд р. тому. В їхніх клітинах уже було ядро, але спочатку ці організми були одностатевими. Перші представники багатоклітинної фауни з'явилися на межі 700–600 млн р. тому.

Яскравим епізодом в еволюції біоти докембрійського періоду був розквіт безскелетної фауни наприкінці протерозою – Едіакарії.

Едіакарська фауна належить в основному до трьох типів: кишковопорожнинні (*Coelenterata*), кільчасті черви (*Annelida*) і членистоногі (*Arthropode*). Більшість із них до початку кембрію вимерла. Проте найбільш унікальною їхньою особливістю є відсутність скелета або черепашки. Докембрійська фауна едіакарського типу була знайдена в Австралії, на Європейській платформі, на Сибірській платформі, в Африці. Унікальний комплекс викопної біоти едіакарського типу встановлено на території Подільського Придністров'я України.

На початку Кембрію (близько 600 млн р. тому) у світовому океані відбуваються суттєві зміни хімічного складу води. Тварини отримали можливість засвоювати мінеральні солі у великих кількостях, з'являються скелетні організми. Залежно від клімати-

чних умов організми будують скелети із кальцій карбонату, кремнезему, кальцій фосфату, кальцій сульфату, хітину тощо.

Перші наземні рослини достовірно фіксуються наприкінці силуру, а розквіт їх починається з карбону і продовжувався з постійним збільшенням до кайнозою. На початку кайнозою з'явилися ссавці.

7.3. Головні біопродуценти органічної речовини

Як зазначалося раніше, нафтоматеринський потенціал ОР в основному визначається концентрацією в ній ліпідних і ліпоїдних компонентів. Тому в цьому підрозділі найбільша увага буде приділена їхньому розподілу в різних групах біоти.

Головним продуцентом ОР в сучасних басейнах є водоростевий фітопланктон. *Діатомові водорості* нині синтезують понад 50 % ОР. Вони з'явилися на початку палеозою і стрімко поширилися наприкінці юрського періоду. Вміст ліпідів у діатомеях – найбільший з усіх видів водоростей – понад 38 % (у перерахунку на суху масу). Ліпіди в них концентруються всередині клітин, клітинних мембранах, а також запасних системах. Переважають жирні кислоти з нерозгалуженим ланцюгом і парним числом атомів карбону ($C_{16} \sim 70\%$, $C_{14} - 10\%$, $C_{20} - 5\%$).

Вміст і склад основних і запасних жирів у водоростях залежить від багатьох екологічних факторів: солоності, освітлення, концентрації мінеральних компонентів. Установлено, що на вміст ліпідів суттєво впливає нітроген. Недостатня його кількість спричиняє різке збільшення частки ліпідів в ОР діатомових водоростей.

У клітинах *дінофлагелятів* вміст ліпідів становить від 3 до 18 %. У складі жирних кислот діагностовано C_{18} , C_{20} , C_{22} з різким переважанням C_{18} (до 58 %). Розквіт дінофлагелят був у пізній юрі-крейді, у кайнозої їхнє поширення пішло на спад. Нині вони ще достатньою мірою поширені в морських і прісноводних водоймах.

Серед золотистих водоростей найпоширенішими є два підкласи: *коколітофори* і *силікофлагеляти*.

Коколітофори (*Coccolithophores*) – дуже дрібні нанопланктонні водорості теплих морів. Вони є породотвірними для вапнякового мулу і осадів. Відомі із кембрію. **Силікофлагеляти** (*Silicoflagellata*) – водорості із кремнеземною функцією. З'явилися в юрі, розквітли в крейді, зустрічаються в сучасних відкладах. Являють собою дуже дрібні, виключно морські форми, мешкають переважно в літоральній зоні. У складі жирних кислот цих водоростей встановлено: C₁₈ – (16–27%), C₁₄ – (11%), C₁₆ – (7–10%). Сучасні форми силікофлагелят як резервну речовину накопичують ліпіди.

Жовто-зелені водорості мають важливе значення для накопичення ОР в прісноводних водоймах озерного типу. Ці водорості, крім хлорофілу, містять жовті пігменти – *ксантофіл* і *каротин*.

Найбільш цікавими щодо ВВ є водорості **батріококус** (*Batrachosoccus*), поширені в сучасних сапропелевих мулах, викопних сапропелітах і горючих сланцях озерного і морського генезису. Доведена величезна роль цих водоростей у формуванні торбанітів пермського віку Австралії. З ліпідів водоростей *Batrachosoccus* ізраїльські вчені отримали синтетичну нафту. Із сучасних водоростей цього підкласу видобувають дизельне паливо.

Синьо-зелені водорості – вважаються найбільш давніми і найбільш розповсюдженими. Вони належать до прокаріотів і близькі за будовою до бактерій, тому в сучасній літературі їх частіше називають *ціанобактеріями*. На Землі вони з'явилися понад 3 млрд р. тому і живуть до теперішнього часу. Автотрофні форми ціанобактерій при фотосинтезі використовують CO₂, а виділяють кисень, що і стало причиною виникнення кисневої атмосфери Землі в пізньому докембрії. Характерною ознакою цих водоростей є незмінність їхньої будови і консервативність до екологічних змін протягом усієї історії розвитку планети. Вважається, що в протерозойських басейнах синьо-зелені водорості були не тільки основною формою життя, а й головним постачальником ОР.

Синьо-зелені водорості, крім хлорофілу, мають синій і бурий пігменти. Вони є токсичними, пригнічують розвиток інших водоростей і зоопланктону, можуть розвиватись у темряві, у гарячій та холодній воді. Ліпіди синьо-зелених водоростей мають

антибактеріальні властивості, що захищає їх від мікробної руйнації та накопичення в осадах.

Біополімери ціанобактерій формуються в оболонці клітин і мають аморфну структуру. Кероген ОР синьо-зелених водоростей характеризується достатньо одноманітним складом, він аморфний, збіднений гетерогенними елементами і збагачений гідрогеном. Середній вміст ліпідних компонентів у синьо-зелених водоростях становить близько 12 %, але, ураховуючи їхнє повсюдне поширення, вони характеризуються високим нафтоматеринським потенціалом.

Основними споживачами фітопланктону є *копеноди* – найбільша група зоопланктону. Вони харчуються безпосередньо водоростями і тому мають близький до них склад ліпідної фракції. Це є перша ланка харчового ланцюга, яка зменшує початкову масу ОР майже в 10 разів. У повному харчовому ланцюзі: фітопланктон → копеноди → риба та хижаки маса ОР втрачається на три порядки.

Внесок ОР за рахунок життєдіяльності бактерій різними дослідниками оцінюється по-різному, але не є суттєвим. Головна ж роль бактерій полягає в їхньому активному перетворенні ОР.

Бактерії – найдрібніші ультрапланктонні організми з розміром не більше 5 мкм. Вони безмежно поширені й власне тому є "повсюдними". Серед бактерій виділяються автотрофи, гетеротрофи та оліготрофи.

Автотрофні бактерії синтезують ОР з мінеральної речовини в процесах фотосинтезу або хемосинтезу. Серед них найпоширеніші сульфатредуючі й залізобактерії. *Фотоавтотрофи* для свого життя використовують вільну вуглекислоту з повітря, а *хемоавтотрофи* отримують енергію за рахунок окиснення неорганічних сполук. Типовим представником хемоавтотрофів є *сіркобактерії*, які окиснюють сірководень до вільної сірки.

Автотрофні бактерії відіграють значну роль у кругообігу речовини в природі.

Гетеротрофні бактерії для харчування використовують некрому (відмерлу ОР), або живуть у тілі живих організмів. Перші називаються *сапрофітами*, а другі – *паразитами*.

Оліготрофні бактерії розвиваються у середовищі з низьким вмістом харчової речовини. Для свого розвитку вони використовують прості органічні сполуки – органічні кислоти і спирти. Такі бактерії характерні для водоймищ пустельного клімату.

За відношенням до кисню бактерії поділяються на *аеробні*, що розвиваються у присутності кисню, *анаеробні* – за відсутності вільного кисню і *факультативно-анаеробні*, які розвиваються в обох випадках. Бактерії, що розвиваються у високомінералізованому середовищі (понад 100 г/л), називаються *галофільними*. Серед анаеробних гетеротрофних бактерій є *метаноутворювальні* й *метаноокиснювальні*.

Унікальною рисою бактерій є їхній *автоліз* – самозахиснення своєї некроми. Зупиняє цей процес сорбція бактеріальної ОР на мінеральних частинках і різке відновне середовище. За розрахунками М. В. Лопатіна (1983) частка некроми бактерій в ОР до кінця діагенезу може становити: в озерних відкладах – 25–35 %, у мілководних морських затоках і лагунах – до 10–15 %, у шельфовій зоні океану – 5–10 %, у глибоководній зоні океану – менше 0,5 %.

Геохімічна роль бактерій, крім розкладання величезної маси рослинних і тваринних решток, полягає в біодеградації нафти і нафтидів, утворенні й руйнації сірки і сульфідних мінералів, окисненні метану вугільних родовищ. Бактерії беруть активну участь у кругообігу С, N, P, S, Fe, Mn тощо.

Бактерії на 80 % складені водою, а на 20 % – ОР. За сучасними розрахунками близько 30–40 % мертвої ОР, що споживається бактеріями, іде на побудову живої речовини власне бактерії, інші 60–70 % використовуються для синтезу енергії й після трансформації перетворюються на мінеральні осади. Середній хімічний склад бактерій: С – 50 %, О – 20 %, Н – 8 %, N – 5–10 %, S – 1 %. У незначних кількостях міститься Mg, Ca, Mn, Cu, Zn. За груповим складом бактерії містять: білки – 50–60 %, речовина клітинних мембран – 20 %, ліпіди і ліпоїди – 10 %, ДНК, РНК – 10 %. Клітинні мембрани на 20–40 % складені ліпідами. Жирні кислоти бактерій зазвичай представлені сполуками ряду C₁₀–C₂₀ з переважанням розгалужених структур.

Вищі рослини постачають ОР в аквальні осади. Їхня органічна речовина представлена, головним чином, целюлозою і лігніном. Частка ліпідів і ліпоїдних компонентів незначна. Помітні кількості цих речовин накопичуються в листі, спорах, пилку, корі, плодах і насінні. У будові нерозчинної частини керогену беруть участь компоненти вуглеводів, білка, лігніну.

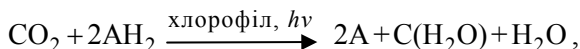
Контрольні запитання

1. Поняття терміна "біосфера".
2. Роль В. І. Вернадського у вченні про біосферу.
3. Елементний склад живої речовини.
4. Компонентний склад біопродуцентів.
5. Основні відомості про будову білка та його роль у живій речовині.
6. Будова і склад вуглеводнів. Їхні різновиди та поведінка в осадах.
7. Склад і походження ліпідів. Їхнє значення у фізіологічних процесах і нафтоутворенні.
8. Особливості складу, генезису та властивостей смол та ефірних масел.
9. Рослинні й тваринні пігменти, їхня участь у фотосинтезі та процесах нафтоутворення.
10. Основні гіпотези виникнення біосфери Землі.
11. Реперні відмітки появи життя на Землі.
12. Перші організми Землі та їхня роль у появі кислого фотосинтезу.
13. Водоростеві продуценти органічної речовини.
14. Роль бактерій в біологічних процесах і синтезі органічної речовини в осадах.
15. Аеробні та анаеробні бактерії.
16. Автотрофні, оліготрофні й гетеротрофні бактерії та їхня роль у синтезі органічної речовини.
17. Хімічний і груповий склад бактерій.
18. Роль вищих рослин у постачанні органічної речовини до басейну седиментації.

Розділ 8

СЕДИМЕНТОГЕНЕЗ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

Накопичення ОР і мінеральних частинок у басейнах седиментації здійснюється за низьких температур і тиску. Головним типом ОР у Світовому океані є автохтонний, який формується шляхом фотосинтезу безпосередньо у водоймі. Реакція фотосинтезу відбувається за такою схемою:



де А – носій гідрогену.

В океані фотосинтез відбувається лише в *евфотичній зоні* (шару життя) потужністю 2–250 м (у середньому 40–50 м) і тому концентрація ОР для різних ділянок акваторій може суттєво відрізнятися.

Частка алохтонної ОР в осадах Світового океану в середньому становить близько 5 % і найбільша його кількість припадає на шельф і деякі ділянки континентального схилу.

Загальну схему балансу органічного карбону в океані наведено на рис. 8.1.

Органічна речовина у водоймах перебуває в розчинній і завислій субстанціях. Перша різко переважає і є домінуючою формою існування, але до донних осадів потрапляє, головним чином, тільки зависла ОР.

Основними представниками автохтонної ОР в океані є мікро- і нанопланктон. За мізерної маси він відрізняється надзвичайно високою продуктивністю. За різними оцінками щорічна біопродукція Світового океану разом з ОР, що надходить із суходолу, становить від 35 до 75 млрд т $C_{\text{орг}}$ і, зокрема, у завислій формі – близько 1–3 млрд т $C_{\text{орг}}$. При цьому величина щорічного теригенного зносу є значно меншою і оцінюється в 25 млрд т, а середній вміст $C_{\text{орг}}$ у донних осадах океану не перевищує 1 %. Така розбіжність пояснюється тим, що більша частина біопродукції не досягає дна і мінералізується. Ця речовина утворює "водний

гумус", стійку розчинену органічну сполуку, яка за масою майже на два порядки перевищує масу фітопланктону.

Біопродуктивність морських басейнів контролюється сукупністю різноманітних факторів: світлом, температурою, течіями, газовим режимом, товщиною шару води, мінералізацією, рельєфом дна тощо. Одним із головних факторів біопродуктивності є наявність поживних речовин – нітратів, фосфатів і кремнезему. Вони надходять із континенту і синтезуються океаном.

Велика кількість поживної речовини постачається зонами апвелінгу, розташованими в західних окраїнах континентів.

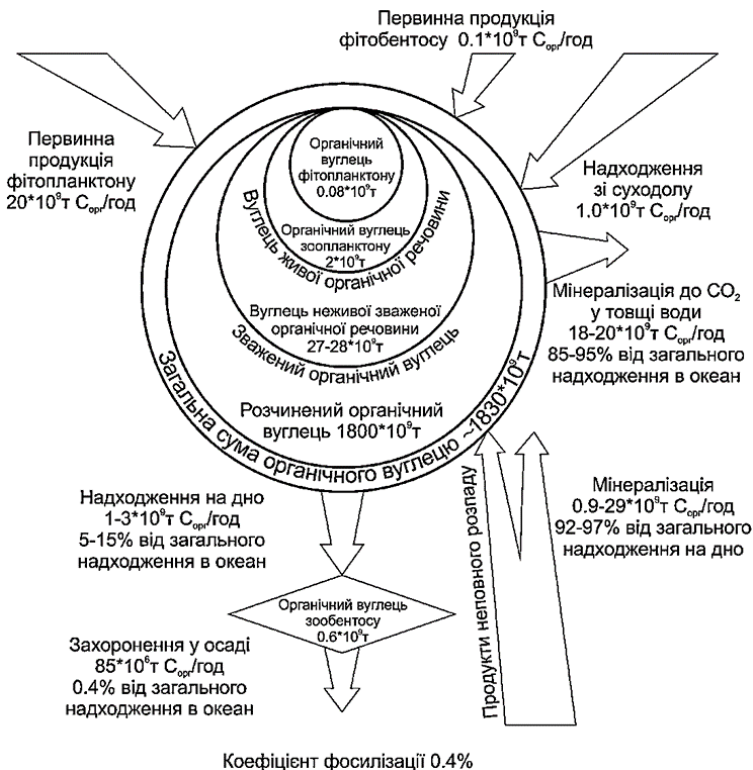


Рис. 8.1. Баланс органічного карбону у Світовому океані
(за Є. О. Романкевичем, 1977)

Підняття глибинних водних мас до поверхні здійснюється за рахунок циклічного кругообігу, вітру, впливу контакту холодних і теплих течій, штормів та інших гідродинамічних процесів. Потужний і стабільний *апвелінг* пов'язується з пасатними східними пограничними течіями в Тихому і Атлантичному океанах. Донні осади, що приурочені до зон апвелінгу, містять до 20 % $C_{\text{орг}}$. Він характеризується підвищеним вмістом нітрогену. Продуктивність різних зон океану наведено в табл. 8.1.

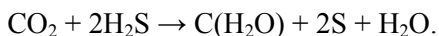
До важливих джерел поживних речовин в акваторії належать також підводні вулкани, гідротермальні системи, ділянки спредінгу.

Поблизу гідротермальних виходів у різних рифтових зонах Світового океану фіксуються численні біогенні угруповання, які за хімічним складом подібні до звичайних організмів.

Таблиця 8.1. Продуктивність основних зон океану
(за Б. Тіссо, Д. Вельте, Є. Романкевичем)

Зона	Площа, млн км ²	Річна продуктивність $C_{\text{орг}}$, млрд т
Прибережна частина	36	3,6
Відкритий океан	326	16,3
Підводна окраїна континентів	84	10,1
Ложе океанів	276	10,0
Зони апвелінгу	0,4	0,1

Поживною речовиною для цих тварин є, очевидно, ціано-бактерії, або подібні до них утворення, що з'явилися внаслідок хемосинтезу



Вміст $C_{\text{орг}}$ у районах поширення гідротермальних полів у декілька разів вище, ніж за його контурами (0,04–0,35 %). ОР відрізняється підвищеним вмістом S (до 15 %) і більш

важким ізотопним складом ($\delta^{13}\text{C}$ змінюється від -11 до 17 ‰). Значні концентрації $C_{\text{орг}}$ в останні роки встановлено на дні Чорного моря поблизу "чорних курців".

Важливим фактором, що визначає ступінь концентрації ОР в донних осадах, є швидкість їхнього накопичення. В умовах більш-менш постійної швидкості надходження ОР до осаду часто її вміст стає зворотно-пропорційним швидкості накопичення мінеральної частини осаду. Ця закономірність найяскравіше виявляється в периферійних ділянках басейнів, де відбувається максимум надходження ОР. В інших випадках велика швидкість седиментації мінеральних частинок може завадити дії аеробних бактерій і тим самим буде допомагати збереженню і концентрації ОР в осадах.

Підраховано, що за низької швидкості осадконакопичення (2–8 мм за 1000 років) зберігається до 0,01 % $C_{\text{орг}}$, за помірної (1–10 см за 1000 років) – 0,1–2 % $C_{\text{орг}}$, за високої (0,5–1,5 м за 1000 років) – від 10 до 20 % $C_{\text{орг}}$.

Величину $C_{\text{орг}}$ можна розрахувати за формулою (Müller, Sues, 1979):

$$C_{\text{орг}} = \frac{0.003 \times R \times S^{0.3}}{R_n^{1-\phi}}, \%$$

де R – первинний вміст карбону в осадах; S – швидкість осадонакопичення; R_n – густина осаду; ϕ – пористість осаду.

На концентрацію ОР в осадах суттєво впливають розмір і мінеральний склад частинок, що осідають. Високий вміст ОР корелюється з високим вмістом субколоїдних (1 мкм) частинок літ-монтморилонітового складу.

На збереженість ОР також впливає час перебування її в товщі води. Оптимальними умовами для збереження є велика швидкість осадження за невеликої глибини басейну.

В умовах значних глибин важливим фактором збереженості ОР стає ступінь насиченості водної товщі киснем і впливу аеробного окиснення. Тому найбільш сприятливими для збереження ОР вважаються води з аноксидним режимом типу сучасного Чор-

ного моря. У цьому басейні, за даними багатьох дослідників, спостерігається максимальний (до 4 %) коефіцієнт фосилізації ОР.

Локальні короточасні обстановки повної аноксії описано в багатьох районах Світового океану. Вони характерні як для морів з обмеженою циркуляцією води (норвезькі фіорди, западини Балтійського моря), так і для ділянок з високою біопродуктивністю, що пов'язані із зонами апвелінгу.

Добрі умови для збереження ОР в акваторіях виникають у шельфових западинах зі слабким гідродинамічним режимом, лагунах, естуаріях, западинах континентального схилу, що відділені підняттями від глибоководної зони.

На стадії седиментогенезу на ОР відмерлих організмів активно впливають мікроби, і цей вплив починається відразу в евфотичній зоні. Біохімічне розкладання різних компонентів ОР відбувається по-різному. Першими руйнуються білки і вуглеводи. Більша частина з них переходить у водорозчинний стан і гідролізується, частина іде на утворення амінокислот, вуглеводів, фенолу та його похідних. Ліпідна фракція є більш стійкою до мікробного впливу і тому для неї характерне відносне накопичення.

Контрольні запитання

1. Реакція фотосинтезу.
2. Основні джерела автохтонної ОР в океані.
3. Загальна біопродуктивність Світового океану.
4. Біопродуктивність різних зон Світового океану.
5. Фактори концентрації органічної речовини в донних осадах.
6. Розрахунок вмісту C_{org} в осадах на стадії седиментогенезу.
7. Фактори, що впливають на збереженість органічної речовини в морському середовищі.
8. Перетворення органічної речовини на стадії седиментогенезу.

Розділ 9

ДІАГЕНЕЗ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

Діагенез – стадія літогенезу, яка об'єднує сукупність природних процесів, що перетворюють неконсолідовані (рихлі) осади в гірську породу. На стадії діагенезу відбуваються біохімічні й фізико-хімічні реакції, які призводять до певної рівноваги між різнокомпонентними складовими осаду в термобаричних умовах верхньої частини осадової оболонки Землі.

Діагенетичні перетворення починаються з поверхневого шару осаду, в якому виділяються чотири основні групи компонентів: *мінеральна частина, рештки відмерлої фауни і флори, порова вода і живі організми.*

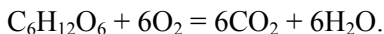
На першому етапі діагенезу в басейнах з вільним доступом кисню товщина осаду, в якому відбуваються активні перетворення, становить 10–15 см, в окремих випадках досягає 0,5 м. У водоймах з дефіцитом кисню цей шар не перевищує декількох сантиметрів або взагалі відсутній.

У цьому шарі відбувається часткове розчинення мінеральної й біогенної складової, формуються аутигенні мінерали. Деструкція ОР, головним чином, пов'язана з анаеробними бактеріями.

На другому етапі діагенезу, який охоплює осади до глибини 10 м, відбуваються реакції відновлення сульфатів. Вони відбуваються здебільшого внаслідок діяльності анаеробних (сульфатредукуючих) бактерій.

На третьому етапі діагенезу активність бактерій суттєво знижується і осад починає поступово літифікуватися, тобто відбуваються локальні процеси цементації. Для цього ж етапу характерна поява діагенетичних конкрецій.

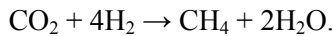
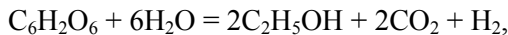
Розкладання ОР в умовах вільного кисню відбувається за такою реакцією:



Бактерії використовують молекулярний кисень і окиснюють ОР до вуглекислого газу і води.

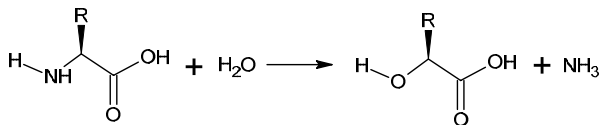
Якщо кисень буде споживатися бактеріями швидше, ніж його надходить до осаду, може виникнути відновне середовище. Така ситуація часто виникає в тонкозернистих і дисперсних осадах. За таких умов швидкість аеробної деструкції ОР різко зменшується, а розкладання ОР анаеробними гетеротрофними бактеріями продовжується.

Анаеробне розкладання ОР відбувається за схемою

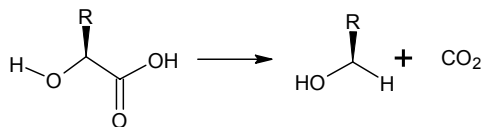


Деструкція білків з утворенням спирту відбувається через ряд послідовних процесів – *дезамінування, гідроліз і декарбоксілювання*:

а) *гідроліз і дезамінування*



б) *декарбоксілювання*

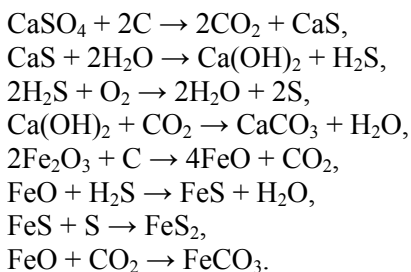


Анаеробні гетеротрофи добувають кисень із сульфатів, які завжди присутні в морських басейнах.

Сірководень, що утворюється в результаті бактеріального відновлення сульфатів, фіксується зазвичай у нерозчинному стані твердої фази осадів.

За рахунок відновлення сульфідів і внаслідок наступного метаболізму сірководню в осадах можуть з'явитися такі форми сульфуру: *сульфідна, дисульфідна, елементарна, органічна*.

Процеси перетворення відбуваються за рівняннями реакцій:



За недостатньої кількості феруму H_2S переходить у придонну воду. В умовах вільного кисню аеробні бактерії знову переводять H_2S у сульфат або в елементарну сірку. В осадах елементарна сірка переважно перебуває в розсіяному стані.

Органічна сірка накопичується в живих організмах морського середовища і постійно присутня у складі ОР осадків, що зазнали впливу бактеріальної сульфатредукції. У процесі бактеріальної сульфатредукції відбувається постійне фракціонування ізоотопів сульфуру: відновлені продукти збагачуються легкими ізотопами, а окиснені – важкими. Тому в кінцевих сульфатах накопичується важкий ізоотоп сульфуру.

На відновлення сульфатів витрачається певна кількість ОР, яка корелюється з кількістю H_2S , що утворюється внаслідок сульфатредукції. Друга частина ОР переходить до складу полімерних сполук – гумінових речовин, що об'єднують гумінові кислоти і фульвокислоти. В осадах вони накопичуються за конденсації автохтонного, у більшості планктонного матеріалу (білки, вуглеводи і похідні ліпіди) та алохтонного, привнесеного із суходолу – лігніну і целюлози.

Частина ОР, що не була утилізована бактеріями і не перейшла в гумінову речовину, утворює в осадах групу високомолекулярних структур, тісно пов'язаних з мінеральною частиною – *залишкові нерозчинні сполуки*.

У діагенезі поширено реакції гідролізу, гідратації, декарбоксілювання, утворення етерів та естерів, дегідратації. Їхнім результатом є виникнення більш стійких сполук (в основному кислот) і генерація незначної кількості ВВ.

Головний напрямок перетворення ліпідів – це формування нерозчинних компонентів ОР, зокрема керогену. Перебіг цих перетворень контролюється окисно-відновними умовами в осадах, що ущільнюються. Більш окисні умови є сприятливими для накопичення більшої кількості нерозчинного керогену, відновні – збереження ліпідної складової у вигляді бітумінозних компонентів.

Біохімічна трансформація ОР супроводжується інтенсивним газоутворенням. За розрахунками В. А. Успенського (1970) близько 26,5 % ОР осадів утрачається у вигляді газу. В поверхневому шарі осадів генеруються CO_2 , H_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 , N_2 . Головним компонентом вільних газів цього шару є метан. Він генерується анаеробними бактеріями родів *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanosarcina* з виділенням CO_2 , H_2 , ацетату і жирних спиртів, які утворилися внаслідок бродіння целюлози.

За даними Д. Ханта (1982) метан у морських басейнах не утворюється за наявності в осадах сульфатів, але коли метаноутворення вже почалося, то цей процес не припиняється навіть за надходження сульфатної води. За відсутності сульфатів метаногенеруючі бактерії відновлюють до метану вуглекислий газ. Щорічна біогенерація метану в акваторії за розрахунками геохіміків становить $2,7 \times 10^{14}$ т.

Процеси мікробіальної генерації метану з глибиною швидко уповільнюються і на декількох метрах остаточно припиняються.

За даними досліджень останніх років вважається, що біохімічне метаноутворення може відбуватись і на глибинах до 1–2 км. На цих глибинах біохімічний метан здатний утворювати поклади "сухого газу".

Нині поклади біохімічного метану розробляються в Японії, де газ перебуває у водорозчинному стані. Значна частина біохімічного газу переходить у стан газогідратів.

За діагенезу осадів також генерується незначна кількість рідких ВВ – мікронафти.

Загалом на стадії діагенезу витрачається 95–99 % ОР, що досягає дна басейну. На кінець цієї стадії ОР в малих кількостях містить ВВ двох генерацій – успадкованої із живої матерії та новоутвореної в діагенезі.

У діагенезі формується нерозчинна частина ОР – кероген, який є головним джерелом ВВ в катагенезі.

Контрольні запитання

1. Чинники діагенетичних перетворень осаdів.
2. Які процеси діагенетичних перетворень відбуваються у верхньому шарі осаdів?
3. Етапність діагенетичних перетворень органічної речовини.
4. Головні чинники анаеробного розкладання органічної речовини в осадах.
5. Приклади відновлення сульфідів в осадах.
6. За рахунок чого в донних осадах може відбуватися ізотопне фракціонування сульфуру?
7. Основні реакції, що відбуваються з органічною речовиною внаслідок діагенетичних перетворень.
8. Які вуглеводні можуть формуватися на стадії діагенезу?
9. Мінеральні маркери діагенетичних перетворень осаdів і органічної речовини.

Розділ 10

КАТАГЕНЕЗ

ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

10.1. Основні фактори катагенезу

Катагенез – стадія літогенезу, що відбувається після діагенезу і призводить до суттєвих перетворень осадових порід у напрямку до метаморфізації. В умовах катагенезу відбувається термічна зміна органічної речовини і найбільша кількість вуглеводнів нафти утворюється з органічної речовини осадових відкладів за температур від 60 до 150 °С. Перетворення ОР керогену в ході катагенезу призводить до збільшення вмісту суми міжциклічного і протонowanego карбону за відносної стабільності концентрації заміщеного ароматичного карбону (рис. 10.1).

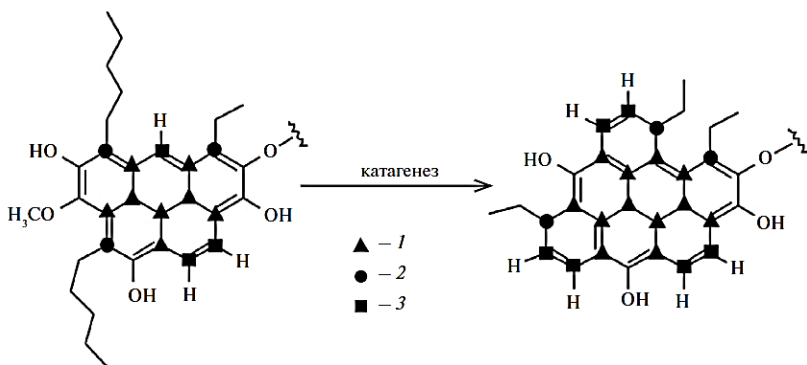


Рис. 10.1. Схема перетворення ароматичної структури керогену в процесі катагенезу:
1 – міжциклічний С; 2 – заміщений ароматичний С;
3 – протонований С

Головними факторами катагенетичних перетворень є *температура, тиск і час дії* цих факторів. Основним джерелом *температури* в надрах є ендогенне тепло Землі, що виявляється в геотемпературних градієнтах і геотермічних полях. Значення

теплових потоків у надрах змінюються і залежать від багатьох факторів – теплофізичних властивостей порід, тектонічної будови, потужності земної кори, динаміки підземних вод, магматичної активності, геохімічної обстановки тощо. Теплові потоки і геотермічні градієнти змінні у просторі й часі.

Сучасні уявлення про розподіл температури в осадовій оболонці Землі також базуються на прийнятті головної ролі глибинного теплового потоку, підсилення його за рахунок радіоактивних процесів і деяких екзотермічних реакцій, що супроводжують перетворення ОР і мінеральної частини порід і здійснюють перерозподіл цього тепла.

У різних регіонах Землі геотермічний градієнт у надрах (зростання температури з глибиною) коливається від 10–30 °C/км до 50–80 °C/км і навіть 100 °C/км. Тому і катагенетичні процеси на різних ділянках земної кори приурочені до різних глибин. Наприклад, на Кавказі температура на глибині 10 км становить близько 830 °C.

Джерелом *тиску* в надрах є навантаження залягаючих вище порід і деформуючі навантаження, які розвиваються у процесі горотворення. Механічний стан гірських порід визначається зовнішнім тиском. Цей тиск може бути:

- літостатичним (загальним, усебічним)
- стресовим (орієнтованим, одностороннім).

Літостатичний тиск – визначається дією навантаження залягаючих вище товщ. Його величина збільшується в середньому на 270 МПа на кожний кілометр заглиблення. Тобто на глибинах близько 50 км, що відповідає нижній межі земної кори в геосинклінальних областях, літостатичний тиск може досягати 1300 МПа. За сталої температури ($T = \text{const}$) підвищення літостатичного тиску сприяє утворенню мінералів із більш щільною структурою, що веде до зменшення загального молекулярного об'єму і підвищення їхньої питомої ваги.

Стресовий тиск виникає за тектонічних рухів блоків земної кори, за яких гірська порода зазнає механічної деформації – стищення або розтягнення. Ці деформації супроводжуються утворенням сколюючих зсувів. Гірські породи при цьому зазнають одnobічного орієнтованого тиску, що змінює їхню структуру

і текстуру без зміни об'єму. Величина стресу залежить від інтенсивності тектонічних процесів і в кожному конкретному випадку оцінюється за ступенем перетворення порід.

Стрес викликає подрібнення порід і полегшує циркуляцію хімічно активних речовин, що сприяє процесу перекристалізації мінералів. В умовах стресу, за наявності температурного фактора, утворюються специфічні структури з характерною закономірною орієнтацією мінералів і сланцюваті текстури, орієнтовані перпендикулярно до напрямку тиску. У такий спосіб утворюються гірські породи, що отримали назву *сланців*.

Тиск і температура зазвичай діють на породи в тісному зв'язку, але більшість дослідників вважають, що для перетворення ОР більш важливим є *температурний фактор*.

Дискусійним залишається роль часу за катагенезу ОР, оскільки в осадових басейнах зустрічаються давні (докембрійські й кембрійські) відклади з низьким ступенем катагенезу і молоді (кайнозойські) – з високим. У зв'язку із цим, аналізуючи території на ступінь катагенетичних перетворень порід, необхідно всі три чинники в кожному конкретному випадку розглядати разом.

На хід катагенетичних перетворень ОР також впливає літологічний склад порід. Спостерігається зменшення катагенетичного перетворення в ряду: вугілля – аргіліт – пісковик – кам'яна сіль, оскільки геотермічний градієнт обернено пропорційний теплопровідності цих порід. Найбільшу теплопровідність серед порід має кам'яна сіль, а найменшу – вугілля.

10.2. Методи визначення ступеня катагенетичного перетворення органічної речовини

Перші спроби визначення інтенсивності катагенезу були зроблені для вугілля, оскільки ці породи є найбільш чутливими і суттєво змінюють свої властивості. Наприкінці XIX ст. була розроблена шкала вуглефікації, яка враховувала ступінь перетворення і марки вугілля. Пізніше для визначення ступеня метаморфізації вуглистих утворень почали використовувати оптичні властивості мацералів і перш за все відбивну здатність вітриніту в повітрі (R^a) і в маслі (R^o).

У нафтовій геохімії із 20-х рр. ХХ ст. почали використовувати шкалу вуглефікації Д. Уайта, який встановив залежність розподілу нафти і вуглеводневих газів від величини "вуглецевого коефіцієнта" а із 60-х рр. почали застосовувати показники вуглефікації вугілля і розсіяної органічної речовини (РОР) – R^0 і R^a .

Відповідність етапів вуглефікації й формування вугілля різних марок було встановлено експериментально. При цьому мінімальні температури утворення вугілля в лабораторних умовах умовно прийнято за верхні межі температур для природних процесів: для марок Б-Д – 150–200 °С, для марок Д-Г – 250 °С, для марок ПС-Т – 380 °С.

Численними замірами в різних регіонах світу було доведено, що характер перетворення РОР подібний до перетворень концентрованої ОР, а обвуглювання основної маси з виділенням рідких і газоподібних новоутворень – ВВ, CO₂, H₂O тощо супроводжується в усіх випадках глибокою перебудовою керогену. Ця перебудова фіксується за зміною фізико-хімічних і оптичних властивостей. Установлено, що всім типам керогену з ростом катагенезу властиве закономірне зменшення атомних співвідношень Н/С і О/С, що і відображується на діаграмі Д. В. ван Кревелена (див. рис. 6.12).

У 1976 р. М. Б. Вассоевичем була розроблена шкала катагенезу, яка узгоджується зі схемами катагенезу різних вугільних регіонів світу. У катагенезі ним виділено три підстадії – прото-, мезо- і апокатагенез, які розділені на градації й позначаються відповідними індексами: для протокатагенезу – ПК₁, ПК₂, ПК₃; для мезокатагенезу – МК₁, МК₂, МК₃, МК₄, МК₅; для апокатагенезу – АК₁, АК₂, АК₃, АК₄. Число градацій в кожній підстанції визначалося середнім числом класів гумусового вугілля, виділених за ступенем їхньої "метаморфізації" й з урахуванням помітних змін фізико-хімічних властивостей. Зіставлення різних схем катагенезу наведено на рис. 10.2.

Із перетворенням РОР змінюється забарвлення керогену, що можна спостерігати в прохідному світлі під мікроскопом. Саме на зміні кольору керогену Ф. Л. Стапліним у 1969 р. і була розроблена шкала інтенсивності катагенезу, яка потім отримала широке використання як основна шкала в процесі дослідження його термічного перетворення під мікроскопом (табл. 10.1).

У міжнародній практиці вона отримала назву Thermal Alteration Index – ТАІ (індекс термічного перетворення).

Пізніше була розроблена 10-бальна шкала за кольором спор, яка також використовується при дослідженні керогену під мікроскопом. Крім цього, для визначення ступеня катагенетичного перетворення РОР використовуються люмінесцентні методи. Вони базуються на флуоресцентних властивостях спориніту.

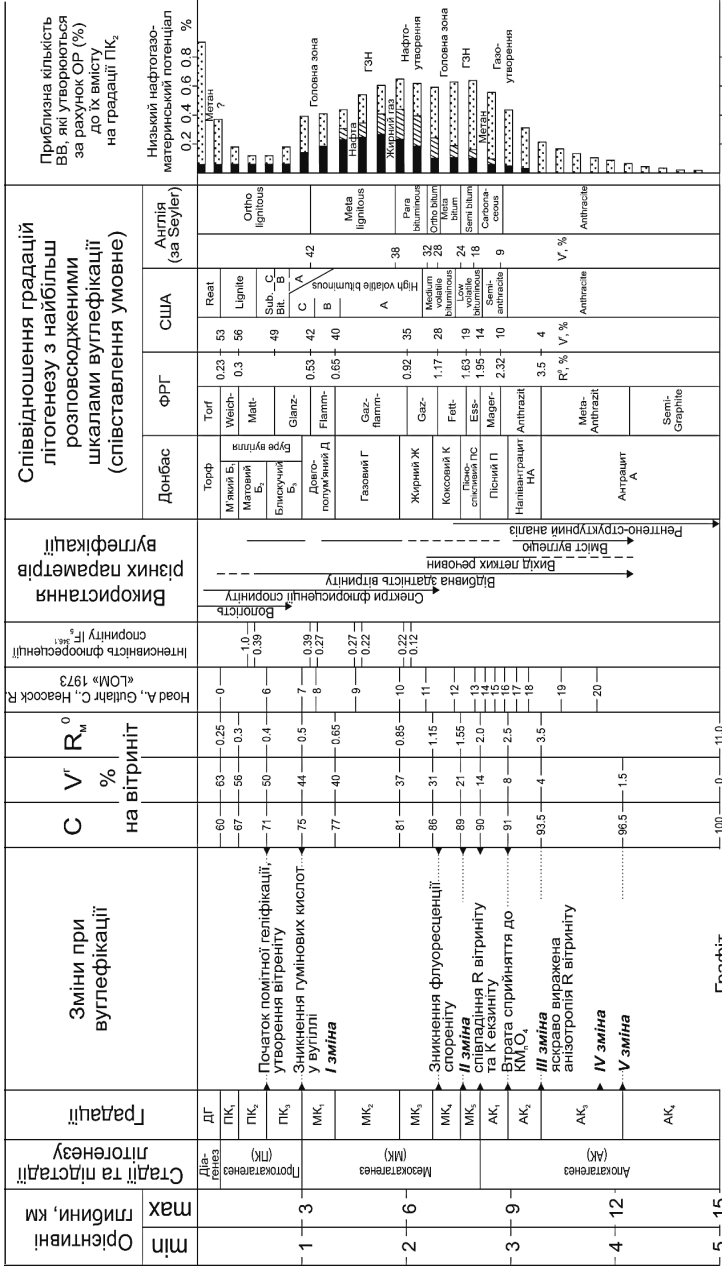
Для визначення рівня катагенезу також використовуються конодонти. Ця фауна змінює забарвлення залежно від ступеня перетворення порід, що їх вміщують. За конодонтами виділяються дев'ять градацій забарвлення – від блідо-жовтого через чорне до молочно-білого. Індекс забарвлення конодонтів (ІЗК) добре корелюється з відбивною здатністю (ВЗ) вітриніту. Цей метод успішно застосовується при вивченні відкладів нижнього палеозою, що позбавлені вітриніту.

Нині для встановлення ступеня перетворення РОР найчастіше використовуються комплекс *геохімічних* і *оптичних* методів дослідження.

Геохімічними методами встановлюються елементний склад керогену, вміст і склад бітумінозних компонентів, склад ВВ фракцій, співвідношення різних груп ВВ, зрілість керогену за хемофосіліями. Вони дозволяють визначити перетворення РОР на якісному рівні з поділом на такі групи: незріла, малозріла, зріла, дуже зріла та визначити потенціал нафтогазоносності певних комплексів порід.

Серед *оптичних* найбільш точним вважається метод визначення відбивної здатності за *вітринітом*. У товщах, де вітриніт відсутній (палеозой, докембрій), використовується показник заломлення мікрокомпонентів РОР – *колохітиніту*, *колоальгініту*, *псевдовітриніту*.

З ростом катагенезу змінюється характер виходу бітумоїдів, а саме, зменшується відношення ароматичних ВВ до суми метанових і нафтоєнових ВВ, перерозподіляються *n*-алкани. Для незрілої ОР характерна присутність чотирьох- і п'ятициклічних нафтенів, а для ОР зони мезокатагенезу – бі- і моноциклічних нафтенів.



Метагенез
(регіональний метморфізм)

Графіт

Рис. 10.2. Зіставлення різних схем катагенезу (за М. Б. Вассовичем, 1976)

Таблиця 10.1. Термічне перетворення керогену (ТАІ) за кольором

Стадія ТАІ	Зміни	Колір
1	немає	світло-жовтий
2	незначні	коричнево-помаранчево-жовтий
3	помірні	коричневий
4	сильні	чорний
5	дуже сильні	дуже чорний

Порівняльна таблиця різних показників ступеня зрілості керогену наведено на рис. 10.3.

У практиці нафтопошукових досліджень для визначення ступеня зрілості нафти й інших ВВ сполук нафти також використовують коефіцієнти, що базуються на співвідношенні стеранових і гопанових компонентів ВВ. Сутність методу полягає в тому, що в процесі катагенезу в цих компонентах змінюється конфігурація хіральних центрів, що корелюється зі зрілістю ОР.

10.3. Катагенетична генерація вуглеводних флюїдів

Як показують численні дослідження, процес перетворення ОР є досить тривалим і носить стадійний характер. Формування основної фази генерації рідких і газоподібних ВВ припадає на підстадію мезокатагенезу.

Головна фаза нафтоутворення (ГФН) залежно від типу ОР і вмісних порід у різних районах осадової товщі розвивається протягом різного відрізка часу і розтягнута в інтервалі трьох градацій: МК₁, МК₂, МК₃.

У "нафтовому вікні" відбувається народження власне нафти; уперше у великій кількості генеруються гомологи метану С₂–С₃ та легкі рідкі ВВ, що формують бензинову і керосинову фракції нафти. Мікронафта за складом поступово набуває ознаки макронафти. На рис. 10.3 показано характер "збіднення" керогену в процесі перебігу ГФН – із ростом катагенезу показник Н/С зменшується швидше, ніж О/С, а динаміка зміни цих показників відрізняється у сапропелевого (кероген, тип II) і гумусового (кероген, тип III) типів ВВ (див. рис. 6.10). Інтенсивність генерації ВВ у головній зоні нафтоутворення також визначається типом керогену і рівнем його перетворення в межах цієї зони.

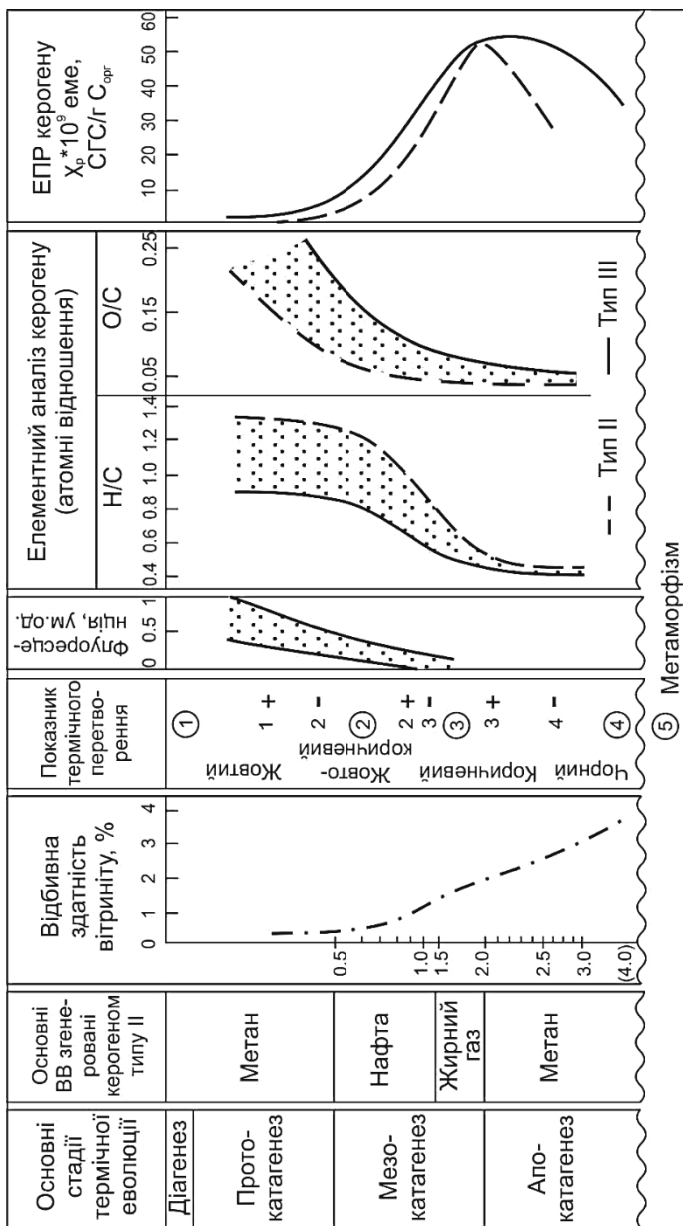


Рис. 10.3. Порівняння різних показників ступеня зрілості керогену (за Б. Тіссо і Д. Вельте, 1984)

Для *сапропелевої* ОР перетворення відбувається за такою схемою.

1 етап – (МК₁–МК₃) – палеотемпература від 80 до 160–180 °С – відповідає ГФН. Відбувається принципова перебудова молекулярної структури керогену та інтенсивне новоутворення переважно рідких ВВ. Максимальна генерація ВВ відбувається в градації МК₁–МК₂. Вона не компенсується первинно-міграційними процесами. В елементному складі бітумоїдів зростає частка карбону, а в груповому складі вміст метанових ВВ зростає до 54 %, з яких 30 % належить ВВ нормальної будови, а 24 % – ізобудови. Кількість низькокиплячих ВВ зростає до 2,9–4,0 %.

При зануренні порід у градацію (МК₂–МК₃) первинна міграція починає переважати над процесами новоутворення, що відображається в елементному складі ВВ – знижується вміст карбону і гідрогену, значно зростає частка гетероелементів. Зменшення вмісту карбону і гідрогену пояснюється результатом деструкції керогену, утратою полімерних ліпідних компонентів і залишкового накопичення в новоутвореній ОР гумоїдних компонентів, збагачених на гетероелементи і збіднених гідрогеном.

2 етап – відповідає нижній частині зони мезокатагенезу (МК₄–МК₅) і верхній частині зони апокатагенезу АК₁. УВ керогені відбувається подальше ущільнення молекулярної структури, що супроводжується втратою гетероелементів і гідрогену. Вміст карбону збільшується до 85–86 %. Видалення гідрогену з керогену здійснюється зазвичай у складі метану. Саме на цьому етапі деякі дослідники виділяють головну зону газоутворення (ГЗГ). Кількість бітумоїдних елементів в РОР різко знижується до значень менше 2–4 %.

3 етап – відповідає зоні апокатагенезу (АК₂–АК₄). На цьому етапі повністю припиняється бітумоутворення, генерація метану різко знижується, виділяються СО₂ і Н₂S.

Для гумусової ОР (кероген 3-го типу) перетворення відбуваються таким чином (на прикладі аргілітів карбону Донбасу):

- На межі (МК₂–МК₃) відбувається швидке зростання вмісту карбону і зниження кількості гідрогену. Вміст бітумоїдних компонентів максимальний – до 4,0–4,5 %, що корелюється з ГФН.

У бітумоїдах переважають кислі компоненти, ВВ становлять близько 40 %, у них відсутні низькокиплячі фракції.

- У зоні МК₄ (глибина близько 4 км) генерація бітумоїдних компонентів згасає, але концентрація гомологів метану досягає максимуму. Генерація метану – низька. На глибині близько 5 км, що відповідає зоні АК₁–АК₂ генерація метану і його гомологів знижується до нуля, а концентрація СО₂ досягає максимуму.

- У зоні АК₂ (глибина 5,6–5,8 км) відбувається інтенсивна вуглефікація і втрата водню, що супроводжується інтенсивним метаноутворенням.

Генерація рідких ВВ у зоні катагенезу в басейнах різних типів і віку відбувається за різних температур і на різних глибинах. Наприклад, у девонських і силурійських відкладах Східної Сахари верхня межа ГФН обмежується температурою +50 °С, у нижньоюрських породах Паризького басейну – +60 °С, у верхньокрейдових і палеогенових товщах Західної Африки ... +70 °С, у неогенових породах США ... +115 °С.

Загалом температура і глибина ГЗН у межах покрівлі змінюється від 60 до 100 °С, що відповідає глибинам 1,5–3,0 км, а для підшви – від 150 до 210 °С, що відповідає глибинам 3,1–8,0 км. Інтервали ГЗН відповідають значенням: R^0 –0,5–1,15 %, а температура піролізу T_{\max} – 435–460 °С.

У головній зоні нафтоутворення, крім ОР, суттєво змінюються породи і підземні води. Відбувається перебудова глинистих мінералів – монтморилоніт заміщується гідрослюдою з виділенням зайвої води. У складі водорозчинної ОР помітно збільшується вміст ВВ компонентів, змінюється склад водорозчинних газів.

Загальний хід генераційних процесів в ГНФ, на думку багатьох дослідників, відбувається за рахунок низькотемпературного термокатолізу нерозчинної частини ОР. Джерелом *n*-алканів в основному є насичені кислоти. Унаслідок декарбоксілювання, кетонного подвоєння довголанцюжкові насичені кислоти перетворюються на аліфатичні ВВ зі збереженням або збільшенням довжини вуглецевого ланцюжка. Ненасичені кислоти за деструкції керогену можуть утворювати *n*-алкани з коротким вуглецевим ланцюгом або ВВ іншої структури.

Інший напрям термokatалітичних перетворень передбачає циклізацію аліфатичних ненасичених кислот з утворенням цикланів і аренів. Загальна направленість трансформації в катагенезі різних типів керогену подібна.

З підвищенням рівня катагенезації відмінності між ОР сапропелевого і гумусового типів нівелюються, і кінцевим продуктом перетворення будь-якої ОР є метан і графіт.

Отже, етап інтенсивного новоутворення рідких ВВ, що проявляється на градаціях МК₁–МК₃ – "нафтове вікно" фіксується в басейнах різного типу і віку на різних глибинах і визначається особливостями геологічного розвитку конкретного регіону. Газоутворення відбувається від діагенезу до метагенезу. Процес генерації ВВ газів починається до нафтогенерації, він супроводжує нафтогенерацію і завершує її.

Контрольні запитання

1. Основні чинники катагенетичних перетворень порід.
2. Основні джерела тепла в надрах.
3. Поняття про температурний градієнт.
4. Літостатичний тиск і чинники його утворення.
Літостатичний градієнт.
5. Генезис стресового тиску і його вплив на породи.
6. Основні методи визначення ступеня катагенетичного перетворення порід і органічної речовини.
7. Шкала катагенетичних перетворень для вугільних порід.
8. Шкала катагенезу за М. Б. Вассоевичем.
9. Визначення ступеня катагенетичного перетворення органічної речовини за кольором керогену.
10. Визначення ступеня катагенетичного перетворення органічної речовини за відбивною здатністю вітриніту.
11. Піролітичні методи визначення катагенетичної зрілості керогену.
12. Генерація вуглеводнів на стадії катагенезу.
13. Головна фаза нафтоутворення та її обмеження.
14. Поняття про "нафтове" і "газове" вікна.
15. Особливості генерації вуглеводнів на різних етапах катагенезу.
16. Мінеральні маркери катагенетичних перетворень порід і органічної речовини.

Розділ 11

МІГРАЦІЯ ТА АКУМУЛЯЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ

У 1933 р. В. К. Іллінг уперше сформулював важливість розуміння механізму міграції нафти і газу. Він писав, "що жодна теорія акумуляції нафти не буде доведеною, поки ми не встановимо факторів, що впливають на міграцію нафти та її накопичення в покладах". Він уперше надає визначення поняттям "первинна і вторинна міграція" і в загальних рисах указує на можливі механізми цих процесів. В. К. Іллінг поставив чотири запитання майбутнім нафтовим геологам:

- 1) Як нафта переходить із материнських порід у породиколектори?
- 2) Яким чином суміш води і нафти, що виділяється з материнських порід, стає нафтою в резервуарах?
- 3) Як нафта затримується в колекторах?
- 4) Яким чином нафта в процесі міграції відділяється від води?

11.1. Первинна міграція

Первинна міграція – це рух нафти і газу з материнських порід до порід-колекторів або зони тріщин чи розломів. Головною рушійною силою переходу флюїдів з материнських до порід-колекторів є процеси ущільнення осадових відкладів. Породиколектори за однакового літостатичного тиску зазнають меншого ущільнення, ніж материнські. Флюїди віджимаються і мігрують з відкладів, що ущільнюються у бік порід з більш низьким тиском. Головними каналами для первинної міграції є більш проникні тіла алевритового і псамітового складу, які є в товщі тонкозернистих і дисперсних осадових порід. Найшвидше ущільнення відбувається в глинистих осадах, повільніше – у карбонатних і найменше – у піщаних. Напрямок і масштаби міграції ВВ залежать від напірного градієнта флюїдів і проникності порід.

У процесі дослідження первинної міграції необхідно розрізнити гідростатичний і літостатичний градієнти.

Гідростатичний градієнт – це збільшення тиску рідини з глибиною на одиницю довжини у відкритій системі. Для прісної води цей градієнт становить приблизно 9,8 КПа/м.

Літостатичний градієнт – це збільшення з глибиною тиску зерен породи і води, що припадає на одиницю довжини. Його середнє значення становить 24,4 КПа/м.

Зі збільшенням солоності підземних вод з глибиною градієнт тиску також буде збільшуватися на 0,98 КПа/м на кожні 0,01 г/см³ збільшення густини рідини. Тиск, який відрізняється від гідростатичного, називається *аномальним*. Він може бути як аномально високим, так і аномально низьким.

Виникненню аномально високих тисків в осадових басейнах сприяє висока швидкість осадонакопичення і значна потужність глинистих фацій, збагачених флюїдом.

Надзвичайно важливим фактором для розуміння процесів первинної міграції є вода. Розглянемо основні властивості вільної, зв'язаної й пластової води.

11.1.1. Вільна вода

За стандартних P , T -умов вода – це рідина. Унаслідок взаємодії між сильнополярними молекулами вода має цілу низку аномальних фізичних властивостей, які відіграють важливу роль у природних хімічних, біологічних і геохімічних процесах. Так, для води властива найбільша з усіх речовин теплоємність, за нормальних умов вода краще за всі рідини проводить тепло, має найбільшу з усіх рідин діелектричну константу, приховану теплоту випаровування і поверхневий натяг. Вода є найкращим на Землі природним розчинником. Температура максимальної густини води вище її точки замерзання.

У газоподібному стані (пара) вода є мономером. У твердому стані (лід) п'ять молекул води за допомогою водневих зв'язків формують тетраедричний кластер, який є елементарною структурою кристала льоду з молекулярною кристалічною ґраткою. При таненні льоду руйнується близько 15 % водневих зв'язків,

але більша частина молекул води залишається структурно зв'язаною. Діелектрична константа при цьому змінюється дуже мало: 74 – для льоду і 88 – для води за температури 0 °С. Такі фізичні властивості, як густина, крива розподілу інтенсивності рентгенівських променів указують, що тетраедричні кластери зберігаються і в рідкому стані.

У процесі замерзання вода намагається утворити власну внутрішню структуру, яка виключає сторонні домішки. За повільного переходу у твердий стан з води виділяються електроліти і солі.

11.1.2. Зв'язана вода

Молекули води здатні адсорбуватися на поверхні мінералів, наприклад на смектиті або ілліті. Це явище можливе завдяки тому, що кристал смектиту побудований із тришарових пакетів типу тетраедр–октаедр–тетраедр, причому пакети повернуті один до одного негативно зарядженими шарами атомів оксигену. Така базальна сітка з атомів оксигену кремнекисневих тетраедрів кожного пакета близька за розміром до структури молекули води. Саме тому молекули води легко проникають між ними, через що смектит здатний поглинати воду, набухати і має значну ємність катіонного обміну.

Вода, що зв'язана з поверхнею мінералів, називається *зв'язаною* (адсорбованою, упорядкованою) на відміну від вільної води, яка такого зв'язку не має. За фізичними властивостями (в'язкістю, коефіцієнтом теплового розширення, парціальним питомим об'ємом) зв'язана вода суттєво відрізняється від вільної. Вона не здатна розчиняти інші речовини, але може виштовхувати іони з міжпакетного простору глинистого мінералу зі структурою смектиту.

Упорядкована структура води зберігається на відстані до 0,6 нм від поверхні мінералу. Додаючи до води солі або збільшуючі тиск, структура шару зв'язаної води поступово руйнується.

У процесі збільшення температури структура води біля поверхні мінералів порушується, але найближчі до поверхні смектиту два

мономолекулярні шари води зберігаються до температури 220 °С. Для їхнього видалення за кімнатної температури необхідно створити тиск до 422 кг/см². Тиск перекривних порід не досягає таких величин і тому недостатній для руйнації найближчих зв'язаних поверхнею мінералу двох-трьох мономолекулярних шарів води.

Органічна речовина також зв'язує молекули води. Навколо молекул багатьох органічних сполук утворюються водяні плівки.

У смектитах відношення зв'язаної води до вільної більше, ніж у гідрослюдах чи каолінах. Це означає, що спричинити течію води крізь смектитову глину важче. Течія зв'язаної води можлива лише з виникненням початкового градієнта. За досягання межі плинності вода починає рухатися за принципом ньютонівської рідини, вона відшаровується від порового простору. Зі зменшенням градієнта тиску структура води знову відновлюється.

Присутність зв'язаної води в смектитових глинах є однією із причин появи аномально високих тисків за їхнього ущільнення.

11.1.3. Пластові води

Нижче рівня ґрунтових вод вода заповнює весь поровий простір в осадових породах, за винятком пор, зайнятих нафтою або газом. У поровій воді присутні іони розчинних компонентів у різних концентраціях. Джерелом основної маси іонів є морська вода. Річкові, озерні й атмосферні води в більшості розбавляють морську воду.

У верхній частині осадового розрізу до глибини декількох сотень метрів у хімічному складі порових вод відбуваються різноманітні зміни. Знижується концентрація сульфатів (порівняно з морською водою) на 10–100 %, Mg – на 20–90 %. Найменших змін зазнають карбонатні відклади, найбільших – глинисті. Концентрація Са спочатку змінюється мінімально, а після видалення більшої частини гідрогенкарбонатів вона зростає у 2–6 разів відносно морської води. Якщо вміст гідрогенкарбонатів буде відновлений, то концентрація Са відповідно збільшиться як у глинах, так і в карбонатних породах.

Зі збільшенням глибини занурення осадів помітно зростає солоність вод піщаних шарів, а солоність глинистих відкладів залишається близькою до солоності морської води. На значних глибинах солоність пластових вод може зрости порівняно з морською водою на порядок і більше.

На думку літологів, глини виштовхують солі з великих пор ще на ранніх стадіях ущільнення осадів, а в дрібних залишається прісна вода.

Викопні флюїди колекторів, які не мали контакту з атмосферними водами після їхнього поховання, називаються *реліктовыми*. Реліктові води мають переважно хлоридний склад і майже не містять бікарбонатів і сульфат-іонів. Відношення Ca/Mg = 5–10. Хлоридно-кальцієві води є типовими для глибоко занурених ділянок системи, що ущільнюється.

Прісна вода, що проникає до пластових вод, називається *метеорною*. Вона характеризується низькою солоністю (< 1 % розчинених солей). Метеорна вода містить багато гідрогенкарбонат- і сульфат-іонів, майже не має Mg і Ca. У ній часто присутні мікроорганізми і молекулярний кисень, тому вона може спричиняти біохімічну і хімічну деградацію нафти. Метеорні води поділяються на *сульфатно-натрієві* і *гідрогенкарбонатно-натрієві*.

Солоність вод більшості гігантських родовищ нафти і газу менше 4 %. Близько 25 % родовищ містять воду із солоністю > 15 %. Інші родовища мають проміжну солоність. Середня солоність вод у піщаних колекторах – близько 2,7 %, у карбонатних – 9 %. Це пояснюється тим, що артезіанські води легше вимивають солі із гранулярних рівномірно-проникних колекторів (пісковиків) на відміну від карбонатних – нерівномірно-проникних.

11.1.4. Дегідратація глинистих мінералів

Головними глинистими мінералами осадових порід є монтморилоніт, гідрослюда, каолінит. Питома поверхня їх відповідно становить 800, 90 і 15 м²/г. Дегідратація глинистих мінералів має важливе значення для первинної міграції за рахунок появи

додаткової кількості води під час головної фази нафтоутворення. Об'єм води за деградації глинистих мінералів може становити 5–10 % загального об'єму породи.

Дегідратація глинистих мінералів відбувається в інтервалі температур 80–120 °С, але в районах з високим температурним градієнтом (7–10 °С/100 м) вона починається вже за температури 50–60 °С. Саме ці температури відповідають інтервалу формування нафти.

Не зважаючи на те, що дегідратація глинистих мінералів забезпечує великий об'єм води для первинної міграції, вона не є головною умовою формування промислових родовищ нафти і газу. У деяких нафтогазоносних басейнах США і Канади материнські породи не містять монтморилонітових глин.

11.1.5. Механізм первинної міграції

Перенесення вуглеводнів здійснюється крізь тонкозернисті відклади з проникністю від 10^{-3} до 10^{-11} мД. Міграція носить пульсуючий характер і починається з моменту утворення вуглеводнів.

Дуже важливим фактором за первинної міграції є співвідношення нафти і води.

Для утворення гігантських родовищ необхідно мати велику площу накопичення ВВ або дуже продуктивні материнські породи. На глибинах головної фази нафтоутворення (2–3 км) із шару осадів потужністю 1 м і площею 100 км² виділяється від 0,5 до 2×10^9 м³ води. Дж. Хантом (1982) на прикладі формації Фронтієр (США, шт. Вайомінг) було розраховано, що в материнських породах із вмістом ВВ близько 0,3 % вміст ВВ у воді під час первинної міграції має становити 0,2–0,9 %. Це означає, що мінімальне співвідношення об'єму нафти до об'єму води під час первинної міграції має бути в межах 450 млн⁻¹.

Розглянемо основні можливі форми первинної міграції вуглеводів.

Міграція у міцелярному колоїдному розчині

Міцели – агрегати з більш-менш упорядкованою структурою, складені гідрофобними ланцюжками жирних, нафтоених

кислот і смол, що містять гідрофільні полярні групи атомів (COOH, C₆H₅OH, OH).

Згідно із теорією Йена, основним елементом (ядром) нафтових колоїдних систем є агрегат з асоційованих молекул асфальтенів. Унаслідок високої полярності й великої спорідненості, вони адсорбують на поверхні смоли, унаслідок чого виникають міцелярні структури. Шар з адсорбованих молекул смолистих речовин забезпечує стабільність міцелярної системи. Асфальтенова міцела, на думку Йена, має будову зворотної емульсії (тип вода – масло). При цьому полярні фрагменти асфальтенів орієнтуються до центру, яким можуть бути вода, мінерали, сполуки металів. Основною рушійною силою утворення міцели є водневий зв'язок. За певних умов асфальтени можуть змінювати своє розташування і утворювати міцели Хартлі – сферичні міцели, а також агрегати міцел, які називаються суперміцелами і гігантськими суперміцелами. Вуглеводневі компоненти можуть бути заблоковані всередині скупчення міцел і формувати міжміцелярне середовище.

Міцели формуються також за рахунок металоорганічних сполук, пов'язаних з процесами катіонного обміну в материнських породах. Міцели мають негативний заряд, а іони навколо них – позитивний. Переміщення здійснюється за рахунок електричного поля, що виникає у процесі руху неполярних рідин у гірських породах.

Міцелярні колоїдні розчини здатні до процесів коагуляції, які виникають унаслідок зміни фізико-хімічних параметрів середовища, що ускладнює первинну міграцію. Коагуляція, головним чином, відбувається на головній геохімічній межі: материнська порода – порода – колектор. За руйнації міцел і виділення ВВ у воді утворюється емульсія.

Міграція нафти в глинах у міцелярному розчині не має значних масштабів, оскільки діаметр пор у них дуже малий – 5–10 нм. Вона можлива лише для міцел, діаметр яких становить менше 10 нм. Нейтральні міцели зазвичай мають значно більший розмір, що виключає можливість їхнього пересування в цих породах.

Колоїдна розчинність ОР досягає максимуму за температур близько 70 °С. Вона зменшується за більш низьких і за більш високих температур.

Міграція в молекулярному розчині

Частина метану і деяких інших легких ВВ переноситься в молекулярному розчині. За стандартних температури і тиску метан має мінімальну розчинність у воді (25 млн^{-1}), але за збільшення тиску його розчинність швидко зростає. Так, на глибинах близько 2,5 км розчинність метану зростає в 100, а на глибинах у 6 км – у 300 разів. На великих глибинах розчинність метану в декілька разів перевищує розчинність бензену, найбільш розчинного в рідких ВВ.

За ущільнення материнських порід метан, що міститься в них, розчиняється флюїдами і в розчинному стані мігрує догори, у зони більш низьких температур і тисків, де виділяється з розчину у вільну фазу.

Розчинність етану в стандартних умовах на 30 % вище метану, але за високих тисків вона стає набагато меншою, ніж у метану. Мак-Оліфом було встановлено, що малі молекули ВВ розчиняються у воді швидше, ніж великі. Ним також було визначено, що розчинність у воді збільшується в напрямку від парафінів до нафтенів і далі до ароматичних ВВ.

Розчинність бензену, толуену і метилциклогексану збільшується з ростом температури, а розчинність суміші ВВ приблизно на 50 % нижче індивідуальних ВВ.

Розчинність легких ВВ у воді зменшується з насиченням її газами – N_2 , He , CO_2 , CH_4 .

Розчинність аренів, нафтенів і алканів зменшується зі збільшенням солоності води. Так, з підвищенням концентрації солей від 0 до 30 % (при $T = \text{const}$) розчинність ВВ знижується до 10–13 разів. Це вказує на те, що реліктові води виділятимуть ВВ із розчину легше, ніж метеорні.

Головна фаза виділення ВВ із розчинів відбувається відразу при потраплянні їх із глин до зернистих порід, а частина виділяється на контакті з газонафтовим покладом, що утворюється на капілярному бар'єрі вище з підняттям пластів.

Міграція в газовій фазі

Зі збільшенням температури і тиску розчинність важких ВВ у стиснутому газі зростає. Отже, глибинні підземні гази можуть розчиняти велику кількість рідких ВВ і разом із ними мігрувати догори по мікротріщинах. При цьому відбуватиметься молекулярна перегонка нафти. У зонах з меншим тиском і температурою буде протікати зворотна ретроградна конденсація ВВ з утворенням рідкої фази (нафти). За певних умов із дрібних пор нафта може виштовхуватися дією капілярних сил і напірного градієнта флюїду в більш пористі ділянки глинистих товщ з меншим капілярним тиском. Поступово, перетікаючи до більших пор, нафта врешті досягає колектора.

За даними Т. П. Жозе, найбільшу розчинність у вуглеводних газах мають алкани, а найменшу – арени. Нафти займають проміжне положення. Проте з підвищенням температури і тиску різниця у розчинності між ними суттєво зменшується. Розчинниками також можуть бути вуглекислий газ і азот.

Міграція у рідкій фазі

Первинна міграція нафти може відбуватися у вигляді безперервної рідкої фази. Така можливість розглядалася багатьма дослідниками. Оскільки нафта погано змочує мінеральні частини, необхідною умовою для її міграції є присутність на поверхні бітумінозних плівок. Сприятливим для руху ВВ є також наявність сітки мікротріщин, заповнених керовеном. За високого вмісту ОР сапропелевого типу в нафтоматеринських породах стінки порових каналів стають змоченими не водою, а мікронафтою. Це призводить до мінімізації поверхневого натягнення на межі вода–нафта, і новоутворені ВВ легко пересуваються догори.

Механізм первинної міграції у вигляді рідкої фази був розроблений Мак-Оліффом у 1979 р. і отримав назву "принцип гніту". Вуглеводні рухаються по тримірній матриці керовену, як гас по гніту. Такий спосіб первинної міграції можливий за високої концентрації й рівномірного розподілу ОР і відсутності в системі води.

Дифузія

Дифузія, як процес проникнення однієї речовини в іншу за їхнього контакту, постійно супроводжує всі види первинної міграції ВВ. Напрямок і швидкість дифузійного перенесення визначається концентрацією речовини, температурою і тиском. У масштабах геологічного часу його роль може бути досить суттєвою. Л. М. Зорькіним підраховано, що приблизно 65–70 % газу мігрує із глинистих товщ до прилеглих водоносних горизонтів шляхом дифузії. Дифузійна активність ВВ краплин залежить також від їхнього розміру. Чим менше діаметр нафтової краплини, тим більший тиск створюється всередині її порівняно з породами, що її оточують, і тим швидше буде відбуватися міграція.

Суттєве значення дифузія набуває для первинної міграції в карбонатних відкладах. Це пов'язано з тим, що їхня літифікація здійснюється в основному за рахунок перекристалізації й цементації. Унаслідок цього пористість карбонатних порід суттєво знижується (до 1–2 %).

11.1.6. Напрямок і відстань первинної міграції

Доведено, що флюїди рухаються у напрямку зменшення вільної енергії. Головними факторами, що визначають величину вільної енергії, є тиск і потенційна енергія.

Флюїди здатні переміщуватися у напрямку зменшення потенційної енергії тільки тоді, коли цей фактор буде переважачим. Якщо б він переважав завжди, то флюїди мали б рухатися тільки вглибину Землі, оскільки в гравітаційному полі Землі потенційна енергія зменшується у напрямку до центру планети.

Але в реальному природному середовищі частіше визначальним фактором напрямку міграції стає тиск. У нормально ущільнених глинах тиск флюїдів зменшується до поверхні Землі, і в цьому ж напрямку зазвичай мігрують флюїди.

За нерівномірного ущільнення в глинах можуть виникати зони аномально високого тиску, які заважають вертикальній

міграції, і тоді вона стає більш складною. У таких умовах напрямок і відстань первинної міграції визначається також положенням найближчих високопроникних пластів, якими флюїди зможуть пересуватися до бортів осадового басейну. Цими шляхами для міграції підземних флюїдів можуть бути піщані прошки, поверхні неузгодження, системи тріщин або будь-які відклади, що мають більшу проникність відносно глин.

Відстань первинної міграції в тонкозернистих відкладах із проникністю від 10^{-3} до 10^{-11} мД становить від декількох міліметрів до кількох сотень метрів. У більш проникних породах ВВ можуть мігрувати на значно більшу відстань – декілька десятків кілометрів.

11.2. Вторинна міграція і акумуляція вуглеводнів

Вторинна міграція – переміщення нафти і газу в пласті-колекторі або групі гідравлічно пов'язаних горизонтів у межах природного резервуару. Вона зумовлена гравітаційним, гідравлічним та іншими факторам. Потрапляючи до заповненого водою колектора, краплини нафти і пухирці газу спливають у ній і накопичуються в покрівлі пласта.

За похилого залягання пласта ВВ спливають догори по його підняттю до тих пір, поки їх щось не зупинить (непроникні породи, вигин пласта в інший бік тощо). Доведено, що міграція ВВ можлива навіть за мінімального нахилу пласта.

Переходячі з глинистої породи до зернистої, ВВ потрапляють в умови з більш низьким тиском і більшою солоністю пластових вод. Якщо флюїди мігрують через безперервну ланку зернистих порід, вони потрапляють до зон більш низьких температур. Усі ці фактори можуть викликати часткове виділення з розчину газів чи рідких вуглеводнів. Вуглеводні, що виділяються з розчинів, можуть формувати високодисперсні сполуки колоїдних розмірів або глобули. Тому вторинна міграція ВВ у пластах-колекторах може здійснюватися в розчині, у дисперсному стані або у вигляді нафтової чи газової фази.

ВВ флюїди будуть рухатися, поки на їхньому шляху не опиниться непроникна порода. На контактi з нею відбувається коагуляція та акумуляція нафти і газу.

Швидкість вторинної міграції невелика і залежить від багатьох факторів (тектонічних, літологічних, гідрогеологічних), але в геологічному вимірі її достатньо для перенесення ВВ на значну відстань.

У лабораторних умовах була визначена швидкість вертикальної міграції нафти у водонасиченому піску, яка варіювала в межах від 100 до 4300 м за рік. За розрахунками С. Г. Неручева (1982), залежно від нахилу і проникності в платформних ділянках швидкість міграції становить від 340 м до 490 км за 1 млн р., а в складчастих областях із нахилом порід понад 10° – від 700 м до 2750 м.

Загальна формула швидкості міграції (за О. К. Баженовою, 2007) виглядає так:

$$V_m = \frac{[315 \times K_{\text{пр}} - K_{\text{ф.пр}} \times (\rho_v - \rho_n) \times \sin \alpha \times 10^3]}{m \times \eta}$$

де V_m – швидкість міграції, $K_{\text{пр}}$ – проникність природного резервуара, $K_{\text{ф.пр}}$ – фазова проникність природного резервуара, ρ_v – густина води, ρ_n – густина нафти, m – пористість, η – в'язкість, α – кут падіння пласта.

Згідно з формулою швидкість міграції прямо пропорційна проникності природного резервуара і зворотно пропорційна його пористості. Це означає, що велика пористість зменшує міграцію і збільшує міграційні втрати.

Акумуляція нафти здійснюється на капілярному бар'єрі. Це було доведено експериментами американського вченого В. К. Іллінга. Він заповнив дві трубки шарами тонкозернистого і крупнозернистого піску, що чергуються між собою. В одній трубці пісок був просочений нафтою, у другій – водою. Коли суміш нафти з водою рухалася через шари піску з водою, нафта накопичувалася у крупнозернистому піску, а вода – у тонкозер-

нистому. У випадку, коли суміш нафти з водою пропускалася через пісок з нафтою, вода осідала в крупнозернистому піску, а нафта – у тонкозернистому.

У цьому досліді ефект капілярного бар'єра виявляється в тому, що змочені водою тонкі пори (тонкозернистого піску) відштовхують нафту, а змочені нафтою тонкі пори відштовхують воду.

Оскільки більшість порід просочена водою, вона може досить легко мігрувати з пісків до глин, а нафта буде відштовхуватися бар'єром капілярного тиску, що виникає в тонких, змочених водою порах.

Капілярний тиск у породах може досягати великих значень. За розрахунками Хабберта, для міграції нафти в глинах з діаметром частинок 10^{-4} мм необхідно перебороти капілярний тиск близько 4 МПа, а в піщаних породах – менше 0,01 МПа. Це означає, що на межі піщаних порід і глинистих глобули нафти виштовхуватимуться з глини тиском у декілька МПа. Капілярний тиск в алевритах буде значно вищий, ніж у псамітах. Тому майже завжди на межі грубозернистих і тонкозернистих порід відбувається акумуляція нафти.

До інших бар'єрів на шляху міграції нафти і газу належать зони низької проникності, що пов'язані із вторинною мінералізацією та асфальтизацією.

Міграція в осадових басейнах носить пульсаційний характер, періоди посилення змінюються послабленням або навіть тимчасовим припиненням.

За напрямком руху розрізняють *вертикальну* і *латеральну* міграцію. **Вертикальна** міграція відбувається в межах одного або навіть декількох резервуарів. Найяскравіше проявляється у складчастих областях, у районах з порушеними структурами. **Латеральна** міграція зазвичай відбувається на близьку відстань і обмежена однією структурою, яка заважатиме подальшому просуванню флюїдів, або за слабкої чи переповненої пастки переміщення буде продовжено до наступної пастки.

З міграцією потужних потоків нафти і газу на значну відстань по ланцюгу взаємопов'язаних підняттях може відбуватися диференційоване затримання вздовж лінії їхнього підйому.

У цьому випадку газ, як більш рухомий, заповнить перші пастки, а нафта буде відтіснятися до наступних пасток, розташованих гіпсометрично вище. Потім у процесі формування нафтового покладу утворюється газова "шапка", яка зі збільшенням кількості газу буде виштовхувати нафту до гіпсометрично вищих пасток (рис. 11.1, *a*).

В умовах високого пластового тиску (вище тиску насичення), коли газ розчиняється у нафті, можуть виникати поклади з високим газонасиченням (рис. 11.1, *б*). Із просуванням вуглеводнів угору і зниженням пластового тиску газ виділятиметься від нафти у вільну фазу. За нормалізації пластового тиску подальша диференціація вуглеводнів буде відбуватися за першою схемою.

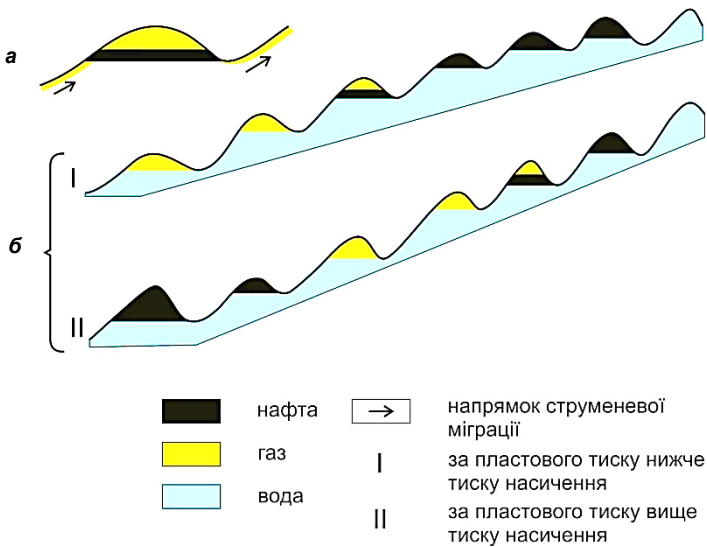


Рис. 11.1. Схема утворення газової "шапки" (*a*) та диференціації вуглеводневих флюїдів у послідовній ланці пасток (*б*) (за В. Гассоу та С. П. Максимовим)

У процесі міграції суттєво змінюється склад нафти. На прикладі різних районів Передкавказзя, а також за результатами

експериментальних досліджень було встановлено, що в газоконденсатах і бензиновій фракції нафти за напрямком міграції зменшуються співвідношення: циклогексан/циклопентан, толуен/бензен, ацени $\Sigma(C_6 - C_7)$ /алкани $\Sigma(C_6 - C_7)$.

Зі збільшенням відстані міграції зростають співвідношення алкани/циклани, ізо($C_{14}-C_{16}$)/ізо($C_{19}-C_{20}$), що пояснюється різною міграційною здатністю цих компонентів.

У процесі міграції спостерігається зміна ізотопного складу карбону в нафті й окремих її фракціях – відбувається поступове полегшення ізотопного складу карбону від легких фракцій до важких. Тобто концентрація ізотопу ^{12}C зменшується зі збільшенням вмісту бензинової фракції.

У процесі міграції в нафті змінюється характер розподілу мікроелементів. Установлюється як загальне підвищення концентрації мікроелементів у висококиплячих фракціях, так і певна приуроченість окремих елементів до різних фракцій: ванадій, нікель, кобальт, хром – до важких фракцій; меркурій, стибій, рубідій, купрум, цинк, калій – до легких фракцій.

Оскільки важкі фракції нафти сорбуються легше, то концентрація відповідних мікроелементів зменшуватиметься, а вміст мікроелементів, що супроводжують легкі фракції, – зростатиме.

Співвідношення V/Cu , Ni/Cu , Co/Cu є достатньо інформативними і закономірно знижуються в процесі міграції через слабкопроникні глинисті породи. При міграції у водонасичених піщаних природних резервуарах з низькою сорбційною здатністю ці показники свою інформативність утрачують.

Контрольні запитання

1. Визначення поняття "первинна міграція".
2. Основні чинники первинної міграції.
3. Напрямок і масштаби первинної міграції.
4. Гідростатичний і літостатичний градієнти та їхня роль за первинної міграції.
5. Типи води в осадах та їхня роль у первинній міграції.
6. Сутність процесу дегідратації глинистих мінералів.
7. Колоїдні розчини та їхня роль у процесах первинної міграції.
8. Можливість міграції вуглеводнів у молекулярному розчині.

9. Обставини міграції вуглеводнів у газовій фазі.
10. Умови міграції нафти в рідкій фазі.
11. Сутність дифузії, напрямок і швидкість дифузійного перенесення вуглеводнів.
12. Напрямок, відстань і швидкість первинної міграції.
13. Визначення поняття "вторинна міграція".
14. Розрахунок швидкості вторинної міграції.
15. Напрямок і відстань вторинної міграції.
16. Головні чинники вторинної міграції.
17. Фактори і чинники акумуляції нафти і газу за вторинної міграції.
18. Зміна групового та елементного складу за вторинної міграції.
19. Диференціація вуглеводневих флюїдів за направленої руху через ланцюг пасток, що поступово піднімаються.
20. Геохімічні методи спостережень за вторинною міграцією.

Розділ 12

ГІПОТЕЗИ НЕОРГАНІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ НАФТИ

Походження нафти, як і походження життя, є фундаментальною проблемою природознавства.

Нині існують дві загальноприйняті теорії походження нафти – біогенна (органічна) і неорганічна. Більшість дослідників дотримуються біогенної теорії (М. В. Ломоносов, М. І. Андрусов, О. П. Архангельський, В. І. Вернадський, І. М. Губкін, Г. П. Михайловський, В. В. Вебер, В. О. Соколова, Г. Потоньє, А. Трейбс, А. Ф. Добрянський та ін.), хоч вона в деяких питаннях усе ж залишається дискусійною. Експериментально в сучасних умовах ученим не вдалося повністю відтворити всю послідовність утворення нафти.

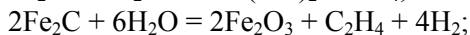
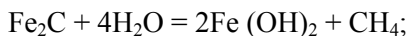
Усі попередні розділи цього навчального посібника були акцентовані на біогенній концепції нафтоутворення, яку розробляли і вдосконалювали покоління вчених. М. Б. Вассоевичем вона була трансформована в осадово-міграційну, оскільки процес міграції є невід'ємною складовою акумуляції ВВ і утворення покладів.

Гіпотеза неорганічного походження нафти О. Гумбольда з'явилася ще на початку XIX ст. Головним доказом на користь неорганічного походження було встановлення ВВ у продуктах виверження вулканів. Річ у тім, що нафта до середини XIX ст. в основному видобувалася тільки із природних виходів (Середземномор'я, Венесуела, Каліфорнія тощо), що просторово пов'язані з активними тектонічними областями. Тому нафтопрояви, а відповідно і генезис нафти, відносили до ендегенних процесів.

Пізніше М. Вертіло (1866), А. Біассон (1866) і С. Клоєць (1878) запропонували власні гіпотези, розроблені на основі проведення лабораторних досліджень з неорганічного синтезу ВВ.

У 1877 р. Д. І. Менделєєв формулює "карбідну гіпотезу" походження нафти (у праці "Основи хімії"). Відповідно до цієї гіпотези, по тріщинах у земній корі до глибинних надр проникає

атмосферна вода, яка вступає в реакцію з карбідом феруму з утворенням насичених і ненасичених ВВ різного складу:



Ці вуглеводні по тріщинах у гірських породах піднімаються в осадову товщу і накопичуються у вигляді покладів нафти. Присутність карбідів металів у глибоких надрах Землі Д. І. Менделєєв передбачав на підставі присутності їх у метеоритах.

Свою гіпотезу Д. І. Менделєєв підтвердив, отримавши рідку вуглеводневу суміш у процесі обробки кислотою мангановмісного чавуну (у ньому вміст карбону становив 8 %).

Пізніше теорію неорганічного походження нафти і газу розвивав професор В. Д. Соколов (1889), який на основі наявності ВВ газів і карбону в хвостах комет і водню в космічному просторі висловив ідею про формування вуглеводнів у надрах Землі ще під час утворення планети. При охолодженні Землі ВВ поглиналися нею і конденсувалися в земній корі.

Найбільш послідовно цю гіпотезу далі розробляв П. М. Кропоткін, на думку якого вуглеводні надходять до осадової товщі літосфери в результаті *дегазації мантії*. За його уявленнями, у земній корі та верхній мантії можна виділити дві геосфери: верхню – оксисферу (глибиною до кількох кілометрів) і нижню – редуктосферу (глибиною до 150 км), яка характеризується відновними умовами під флюїдо-газовою фазою, де міститься багато водню, значна кількість нітрогену і гелію, а також метану та інших ВВ, H_2O , CO і H_2S . Прорив цих газів по розломах у верхні шари, де вони затримуються в резервуарах, зазвичай серед осадових порід, може бути джерелом накопичення газу, конденсату і нафти (П. М. Кропоткін, 1985).

Запропоновано також низку інших сучасних гіпотез про абіогенне походження нафти і газу. Наприклад, згідно з концепцією М. О. Кудрявцева, В. Б. Порфір'єва та інших учених вуглеводні можуть синтезуватися внаслідок хімічних реакцій безпосередньо з карбону і водню в надрах Землі за умов високих температур, тисків і каталітичної дії оксидів металів (Fe, Ni

тощо). Виникнення цих гіпотез зумовлено тим, що в глибинних масивах кристалічних порід ультраосновного складу (перидотитах), як і в метеоритах, міститься елементарний карбон і карбіди важких металів. До складу цих порід входять також вода, водень, карбон (II) оксид і карбонатна кислота.



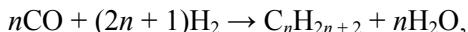
В. П. Порфір'єв
(1899–1982)

Погляди М. О. Кудрявцева і В. Б. Порфір'єва розвинув І. В. Грінберг, який також вважав ВВ-радикали основними вихідними "цеглинками" у процесі утворення нафти. Радикали CH , CH_2 , CH_3 , згідно з гіпотезою І. В. Грінберга, утворюються при процесах деструкції карбонатів і води за високих температур (понад 700°C) у верхній мантії або глибоких зонах земної кори у вакуумних реакційних пастках, приурочених до вузлів перетинання глибинних розломів.

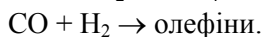
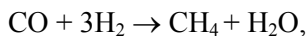
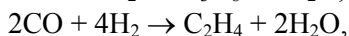
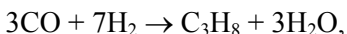
Залежно від співвідношення метильних радикалів $-\text{CH}_3$ і метиленових груп $(-\text{CH}_2-)$ синтезуються нафти різного складу: за надлишку метильних груп – алкани, за переважання метиленових – циклоалкани. Арени формуються за наявності, крім метилу і метилену, вільного вуглецю.

Е. Б. Чекалюк розглядав ВВ як високотемпературний продукт (вище 1200°C), що утворюється в результаті відновлення води і вуглекислоти у присутності оксидів феруму.

Приблизники абіогенного походження нафти пояснюють її утворення реакцією Фішера – Тропша:



згідно з якою утворення ВВ відбувається за каталітичним синтезом з оксидів карбону і водню. Як каталізатор використовуються Co , Ni , Pt і елементи VIII групи.



Згідно з реакцією Фішера – Тропша в лабораторних умовах були синтезовані *n*-алкани, олефіни, ізоалкани та ацени. Проте таким шляхом поки не вдалося синтезувати нафтени та ізопреноїдні ВВ, які досить широко розповсюджені в природних нафтах.

На користь доказу ендегенного походження природних вуглеводневих газів часто акцентується увага на концентрації в них гелію і гідрогену, а також ізотопний склад.

Індикатором мантійної компоненти в підземних флюїдах є співвідношення $^3\text{He}/^4\text{He}$. Це співвідношення для радіогенного гелію корового походження становить 10^{-8} , а мантійного – 10^{-5} . Саме наявність домішок гелію ювенільного генезису в природних газах дозволяє оцінити можливу присутність у них частки і мантійного метану.

Контрольні запитання

1. Засновники біогенної гіпотези походження нафти.
2. Передумови появи абіогенної гіпотези генезису нафти.
3. Гіпотеза О. Гумбольда та карбідна гіпотеза Д. І. Менделєєва.
4. Гібридні гіпотези походження нафти. Внесок українських учених у розвиток неорганічної гіпотези походження нафти.
5. Приклади родовищ, які вказують на абіогенну природу вуглеводнів.

Розділ 13

ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ У ПРОЦЕСІ ПОШУКІВ І ВИДОБУТКУ ВУГЛЕВОДНІВ

Геохімічні методи досліджень мають важливе значення для проведення пошукових і розвідувальних етапів вивчення нафтогазонасності надр. Вони також супроводжують експлуатацію нафтогазових родовищ і підземних сховищ газу.

Розрізняють приповерхневі й глибинні геохімічні пошуки.

13.1. Приповерхневі геохімічні пошуки

13.1.1. Дослідження нафтових і газових поверхневих проявів

Нафтові й газові прояви на земній поверхні вважаються прямим доказом сучасного або минулого надходження нафтидів із глибини. Перші родовища нафти на Близькому Сході, у США, Китаї, на Апшеронському півострові, у Криму та інших регіонах світу стали відомими завдяки поверхневим проявам і виходам нафти на денну поверхню. Із нафтопроявів Близького Сходу близько 3000 р. до н. е. вже видобували асфальт для будівництва, а за декілька століть до нашої ери нафту з колодязів видобували в районі Баку.

У XIX ст. перші дослідники території США повідомляли про численні нафтопрояви, з яких місцеві жителі видобували для власних потреб рідку нафту. Відома свердловина Дрейка, пробурена в 1859 р. у шт. Пенсільванія, також була закладена в зоні поверхневого нафтопрояву, а перша успішна свердловина у шт. Техас (1865) була пробурена біля вилливу нафти на поверхню. До початку 50-х рр. XX ст. відкриття всіх родовищ нафти в Ірані були пов'язані тільки з поверхневими нафто- і газопроявами.

Коли нафта і газ виходять на поверхню, вони піддаються інтенсивному хімічному і фізичному вивітрюванню, унаслідок чого суттєво змінюється зовнішній вигляд і склад вуглеводнів. До найбільш розповсюджених видів дії поверхневих процесів на нафту слід віднести: випаровування легких фракцій ВВ, утрату водорозчинних сполук, мікробне окиснення *n*-парафінів і деяких ізопарафінів, полімеризацію, окиснення повітрям і сонячним світлом, желатинізацію.

Усі ці процеси призводять до загушення і затвердіння вихідної нафти через ряд поступових переходів: нафта → асфальт → асфальтит → піробітум.

Газові або газоконденсатні прояви на поверхні землі фіксуються важче, якщо вони не є під водою, з якої виділяються у вигляді пухирців. Більшість легких ВВ газів випаровуються в атмосферу і швидко розсіюються при циркуляції повітря.

Одним із показників розвантаження на поверхні газопровів є поява в місцях виходу так званого "парафінового бруду" – речовини, яка зовнішньо нагадує штучний каучук. У ній встановлено значну кількість метан-, етан-, пропан- і бутанокиснювальних бактерій. Тобто ця речовина вважається продуктом біодеградації газів, що надходять із надр.

Нафтові й газові прояви поділяються на три групи:

- 1) *активні*, представлені газом, легкою і важкою нафтою зі скоринками липкого чорного асфальту;
- 2) *неактивні*, представлені, головним чином, асфальтитами або піробітумами і не мають зв'язку з рідким матеріалом;
- 3) *хибні прояви*, зовнішньо активні або неактивні, але ніяк не пов'язані з підземними скупченнями ВВ.

Із нафтогазопровів необхідно відібрати зразки нафтидів для лабораторних досліджень. Для цього потрібно використовувати скляний або пластиковий посуд з герметичним корком. Використовувати металевий посуд не рекомендується, оскільки з нього до відібраної речовини можуть бути занесені мікроелементи з металу. Крім того, дуже мінералізована вода з активних проявів може викликати інтенсивну корозію металевого посуду, що також призведе до зміни складу проби. Щоб відібрати проби

газу, що виходить з води, можна використати перевернуту пляшку, заповнену водою, яка буде витіснятися газом.

Лабораторні дослідження дозволяють класифікувати проби за прийнятими категоріями. Асфальти мають більшу розчинність і більш низьку температуру плавлення, ніж асфальтити. Піробітуми можна відрізнити від продуктів вугільного ряду за більш низьким вмістом кисню та більшої сумарній концентрації нітрогену і сульфуру, а також ванадію і нікелю.

За хибні нафтопрояви часто беруться породи чорного кольору, що забарвлені оксидами Mn і сульфідами металів, поховані нафтопродукти із пошкоджених нафтопроводів та смностей для зберігання і переробки нафти.

Найбільша кількість нафтогазопроявів приурочена до окраїн басейнів, складчастих відкладів, інтенсивно еродованих і порушених розривами пластів. Спостерігається впевнена кореляція між нафтопроявами і сейсмічною активністю, при цьому значна кількість нафтопроявів приурочена до границь літосферних плит, де сейсмічна активність є найбільшою. За походженням виділяються п'ять головних типів нафтогазопроявів:

1. Нафтогазопрояви в моноклінальних пластах, що відслюнюються на поверхні.
2. Нафтогазопрояви, пов'язані з тими ж пластами і формаціями, в яких нафта була утворена.
3. Нафтогазопрояви з великих покладів, розкритих ерозією, або порушені внаслідок складкоутворення чи тектоніки.
4. Нафтогазопрояви в зонах виходу незгідностей на поверхню.
5. Нафтогазопрояви, пов'язані з грязьовими вулканами, соляними діпірами, штоками інтрузивних порід.

Активні нафтогазопрояви фіксуються часто в акваторії, на континентальному шельфі й пов'язані з відкладами, що є нафтогазоносними на суходолі (Південна Каліфорнія, Квебек, Мексиканська затока, Суецька затока, Червоне море, Арктичне узбережжя Аляски і Канади, Південно-Китайське море тощо). З підводних проявів досліджуються склад газу і донних осадів, що ними дренуються. Вивчаються співвідношення $C_1/(C_2 + C_3)$

та ізотопний склад. Це дає можливість відділити біогенні гази і гази нафтових і газових покладів.

За даними Б. Б. Бернарда (1977), для газу нафтового походження відношення $C_1/(C_2 + C_3)$ має бути 10, а значення $\sigma^{13}C$ – від -35 до -50 ‰. Для біогенних газів значення $\sigma^{13}C$ змінюється в діапазоні від -55 до -85 ‰, а відношення $C_1/(C_2 + C_3)$ – від 10^3 до 10^5 . Гази з відношенням $C_1/(C_2 + C_3)$ нижче 10^3 і величиною $\sigma^{13}C < 50$ ‰ розглядаються як суміш газів біогенного і нафтового генезису. Фіксація газу в морській воді, що супроводжується аналізом донних осадків на аномальних ділянках, є ефективним методом для картування підводних газових проявів.

13.1.2. Вивчення нафтових і газових проявів, що не виходять на поверхню

Дослідження нафтових і газових проявів, що не виходять на поверхню, базується на припущенні, що частина ВВ мігрує з нафтових і газових скупчень на поверхню Землі безпосередньо над природними резервуарами. Методика пошуків включає відбір зразків ґрунту з певної глибини за визначеною сіткою і аналізу ВВ або інших речовин, на які може впливати присутність вуглеводнів. Проводяться такі види досліджень:

- 1) аналіз вільних вуглеводневих газів у поровому просторі ґрунтів;
- 2) аналіз вуглеводневих газів, адсорбованих на мінеральних частинках ґрунтів;
- 3) флуоресцентні дослідження ґрунту на наявність у них високомолекулярних ВВ;
- 4) аналіз ґрунтових бактерій, що живуть за рахунок певних типів вуглеводнів;
- 5) аналіз на присутність у ґрунтах металів і радіоактивних елементів, які адсорбуються на вуглеводневих плівках.

За вертикальної міграції ВВ унаслідок дифузії максимум вмісту їх фіксується в проекції над родовищем, причому більш широкі поля аномалій відповідають більш глибоким покладам.

Умови формування геохімічних ореолів та їхня конкретна конфігурація на різних родовищах нафти і газу можуть бути різними. Найчастіше над родовищами спостерігаються кільцеві ореоли, але зустрічаються і розімкнуті аномалії з певними максимумами.

За вертикальної міграції газів етан і більш важкі ВВ утворюють ореоли, які повторюють конфігурацію нафтового покладу. Його можуть повторювати ореоли, створені бактеріальним окисненням, а також ореоли концентрації важких металів і радіоактивних елементів (рис. 13.1).

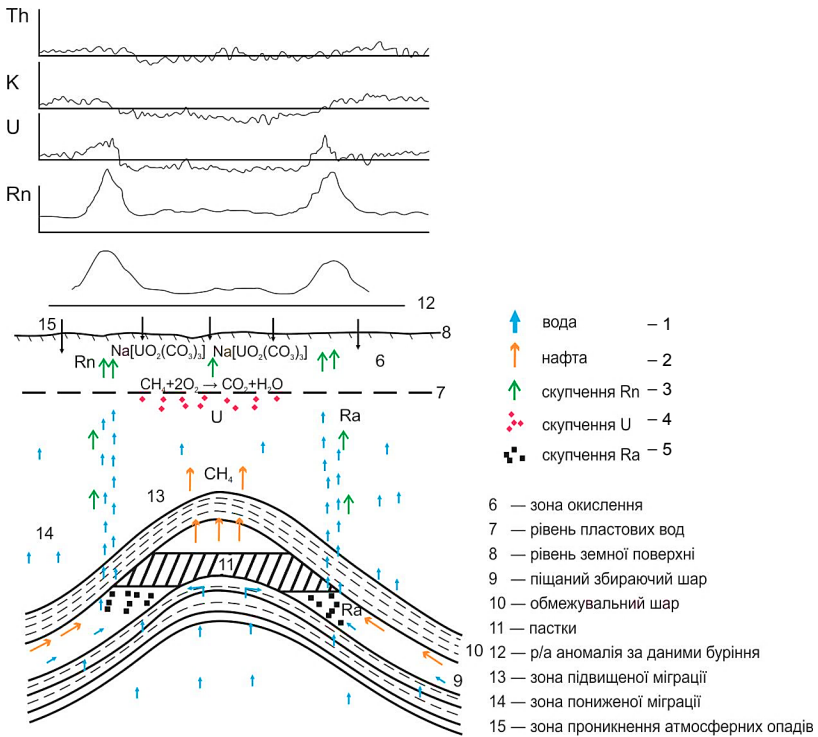


Рис. 13.1. Модель формування геохімічних аномалій над покладами вуглеводнів

В іншому випадку, у разі накладання на дифузію інших процесів міграції (переміщення по тріщинах, перенесення підземними водами, віджимання газу і нафти разом із водою із пластів тощо) конфігурації ореолів різних показників можуть не збігатися, а контури їх можуть бути зміщеними чи розмитими. Тому в цьому випадку в процесі проведення приповерхневих геохімічних досліджень на нафту і газ необхідно застосовувати додаткові методи.

13.1.3. Основні методи приповерхневих геохімічних досліджень

Залежно від конкретних пошукових завдань використовуються такі геохімічні методи пошуків нафти і газу: газовий, бітумінологічний, гідрохімічний, літогеохімічний, біохімічний, ізотопно-геохімічний.

Метод газової зйомки вперше запропоновано В. А. Соколовим у 1929 р., а теорія методу ним була опублікована в 1933 р. Цей метод нині є головним у комплексі геохімічних досліджень і базується на виявленні геохімічних аномалій, спричинених розсіюванням газових компонентів із покладів. Для аналізу використовується вільний газ пор, сорбований газ, а також газ закритих пор.

У 1970 р. Г. А. Могилевським зі співавторами було запропоновано *газову зйомку по снігу*. Цей метод був випробуваний на низці підземних сховищ і родовищ України, Східного Сибіру та інших регіонів. Вони дали позитивний результат. Проби снігу відбираються на глибині 30 см від поверхні Землі у скляну банку об'ємом 0,5 л і герметизуються. Дегазовані проби потім досліджуються на хроматографі.

На початку нульових років ХХІ ст. І. Д. Багриєм та ін. (Інститут геологічних наук НАНУ) була розроблена методика *структурно-термоатмогеохімічних досліджень* (СТАГД). Вона базується на тому, що в результаті міграції ВВ і супутніх газів від покладу вуглеводнів до денної поверхні у верхній частині осадового чохла відбуваються зміни хімічних, фізичних і фізико-

хімічних характеристик гірських порід, які можуть бути кількісно оцінені інструментальними методами.

Методику структурно-термоатмогеохімічних досліджень було випробувано на пошукових об'єктах суходолу в межах Західного та Східного нафтогазоносних регіонів України і застосовано для уточнення прогнозової оцінки понад 50 перспективних площ. У 2002–2008 рр. цей комплекс був адаптований для морських умов в акваторіях Азовського і Чорного морів.

За цим методом на суходолі передбачається виконання еманацийної та підґрунтового-повітряної атмогеохімічної зйомки (на глибині 60–70 см) за результатами опробування на радон, торон, вуглекислий газ, гелій, водень і вільні ВВ у комплексі з термометричною зйомкою підґрунтового шару порід (на глибині 1 м). У морських умовах проводяться вимірювання температури і концентрації радону, а також відбір проб водорозчинних газів для подальшого геохімічного аналізу.

Бітумінологічний метод полягає у виявленні бітумінологічних аномалій та обґрунтування їхнього генетичного зв'язку з покладами нафти. У цьому методі використовують такі показники:

1. Підвищений вміст бітумінозних компонентів у балансі ОР для теригенного розрізу і нерівномірне бітумонасичення для карбонатних комплексів, що узгоджується зі зміною колекторських властивостей цих відкладів. Зміна в балансі ОР за рахунок міграційних компонентів із покладу підвищує бітумоїдний коефіцієнт (β) на 30–50 %.

2. Помітна збагаченість ОР воднем і рухомими рідкими гідрогеновмісними сполуками, що фіксуються на ЯМР-спектрах.

3. Переважання в компонентному складі хлороформного бітумоїду А (ХБА) масляної фракції (до 50 % і більше).

4. Подібність структурних груп та їхніх співвідношень у компонентах ХБА і відповідних фракціях нафти.

5. Подібність вуглеводневого складу ХБА і флюїдів покладу.

Гідрохімічний метод полягає в пошуку корелятивних зв'язків між зміною гідрохімічних показників поверхневих вод і покладами нафти і газу на глибині. Вивчається сольовий склад і загальна мінералізація вод, вміст різних компонентів (I, Br,

В, Р, органічний карбон, NH_3 тощо) і органічної речовини (бензен, толуен, нафтенова кислота тощо).

Матеріали гідрогазогеохімічних досліджень показують, що води приповерхневих горизонтів у межах переважної більшості продуктивних товщ відрізняються від фонових зниженим вмістом сульфатів і низькими величинами ступеня насичення сульфатами з наближенням до контуру нафтогазоносності. Концентрації бромю, бору, йоду корелюються з нафтогазоносністю у плані гідрогеологічної закритості надр.

Наявність бензену, толуену і фенолів у водах є прямим показником продуктивності площі на нафтогазоносність.

Біогеохімічний метод базується на тому, що практично всі газоподібні вуглеводні можуть бути поживою для бактерій. При цьому кожна група або навіть індивідуальний вуглеводень окиснюється певним видом бактерій, що спричиняє в місцях виходу на поверхню тих чи інших газоподібних речовин, розвиток колоній певних видів мікроорганізмів. Цей метод дозволяє виявити аномальні біогеохімічні поля, пов'язані зі зміною біологічних об'єктів і продуктів їхньої життєдіяльності під впливом покладів ВВ.

Біогеохімічні показники, які використовують у геохімічних пошуках нафти і газу, поділяються на *прямі й непрямі*. До прямих належать бактерії, що вибірково окиснюють метан, етан, пропан, бутан і рідкі ВВ, до непрямих – дисульфідні мікроорганізми, що розвиваються в середовищі з гектаном або гексаном.

Літогеохімічний метод дозволяє виділити аномальні геохімічні поля хімічних елементів, їхніх сполук, а також вторинних змін хімічного складу і властивостей порід, ґрунтів і мінеральних новоутворень у них, обумовлених впливом вуглеводнів.

Ізотопно-геохімічний метод застосовують для діагностики генезису вуглеводневих газів за даними ізотопних досліджень. Результатом цього дослідження є встановлення біогенного, хімічного чи комбінованого походження газоподібних ВВ і пов'язаних з ними інших нафтидів.

13.2. Глибинні геохімічні дослідження

13.2.1. Газовий каротаж

у процесі буріння свердловин

Газометрія свердловин у процесі буріння базується на тому, що газonosні, нафтогазonosні та нафтоносні пласти містять ВВ гази, які в процесі розбурювання пластів переходять у буровий розчин і створюють у ньому зони підвищеної газонасиченості. Під час буріння газовий каротаж вирішує три основні завдання:

- 1) безперервну дегазацію частини бурового розчину за допомогою дегазатора, встановленого поблизу устя свердловини;
- 2) визначення компонентного складу газової суміші, виділеної дегазатором (від CH_4 до C_6H_{14});
- 3) визначення глибини надходження газу до бурового розчину.

Інтерпретуючи газокаротажні діаграми, необхідно враховувати режим буріння свердловин – швидкість буріння, витрати промивної рідини на виході свердловини, швидкість циркуляції та якість бурового розчину.

Для уточнення глибин діаграми газового каротажу і дані ГДС інших методів після закінчення буріння порівнюють між собою. Безперервну газометрію в процесі буріння свердловини здійснюють автоматичними газометричними станціями (рис. 13.2).

Сучасні автоматичні газометричні станції забезпечують:

- безперервну газометрію свердловин з визначенням сумарних показників вмісту газу, їхньої природи, компонентного складу газуватих вуглеводнів залежно від глибини скважини;
- безперервне вимірювання діючої глибини розміщення вибою свердловини та дійсної глибини залягання пласта;
- визначення та реєстрацію у функції діючих глибин параметрів, пов'язаних з режимом буріння свердловини;

- періодичний аналіз промивної рідини та шламу для виділення нафтоносних пластів за наявності люмінесцентних бітумінозних речовин;
- періодичні вимірювання фізичних властивостей промивної рідини;
- реєстрацію широкого комплексу вимірних величин в аналоговій та цифровій формах, а також допоміжні операції.

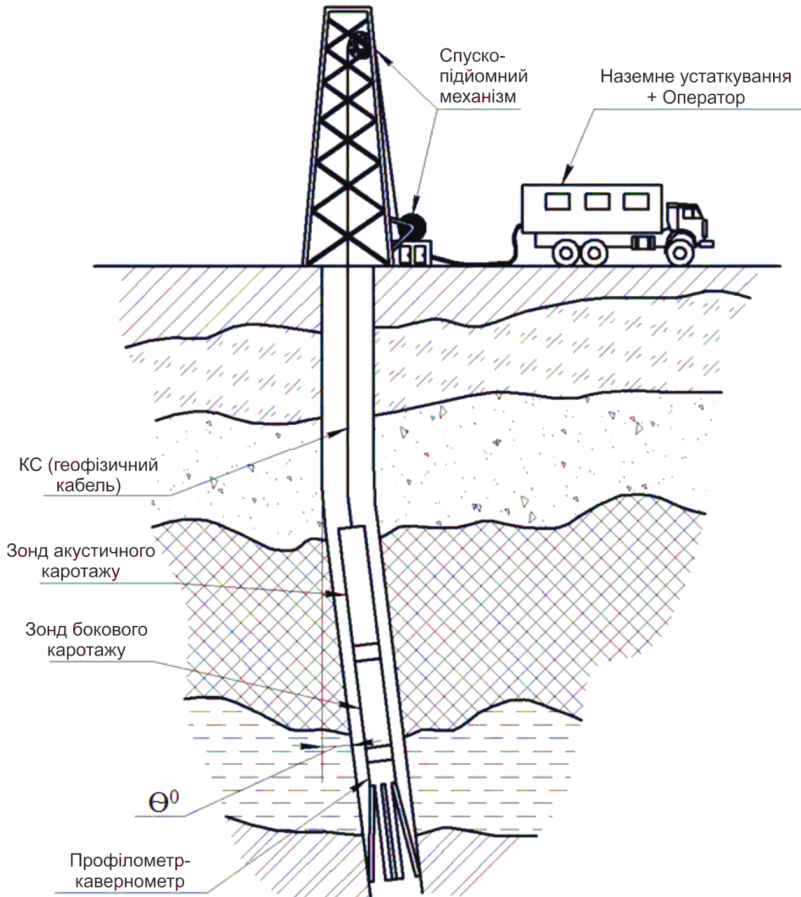


Рис. 13.2. Модель інформаційно-виміральної системи у процесі буріння свердловин

Інтерпретація даних газометрії свердловин у процесі буріння дозволяє:

1. оперативно виділяти інтервали поглинання і припливів промивної рідини;
2. прогнозувати нафтогазоносні пласти в процесі буріння з метою своєчасного переходу буріння на режим для розкриття продуктивних пластів;
3. оцінити характер насичення колекторів, виділених іншими методами на етапі комплексної інтерпретації даних ГДС.

Прогнозування поглинання або припливу визначається за діаграмою витрат бурового розчину на виході свердловини і диференціальних витрат, рівних різниці витрат на виході й вході.

Прогнозування продуктивних горизонтів до їхнього розкриття базується на збагаченні ВВ порід-покришок, що перекривають породи-колектори. Причому поле легких ВВ розповсюджується вище, ніж поле важких. З наближенням до покладу газоміст бурового розчину і частка важких компонентів зростає.

Підсумкову інтерпретацію результатів газового каротажу проводять на етапі комплексної інтерпретації всіх матеріалів ГДС. Виділяються колектори і за даними газомісту проти них оцінюють характер їхнього насичення.

13.2.2. Дослідження шламу

Певну інформацію про гірські породи, пройдені бурінням, можна отримати в процесі дослідження шламу. Зазвичай його відбирають за відсутності повноцінного кернового матеріалу або за необхідності постійного контролю за розрізом, що розбурюється.

Відбір шламу відбувається біля устя свердловини з використанням шламовідбірників. Шлам відмивається від глинистого розчину, висушується і поміщається у скляну тару. Проба зі шламом заливається водою з бактерицидною речовиною для запобігання розвитку метанобактерій і герметично закривається.

У лабораторії досліджується літологічний склад, карбонатність, пористість, характер насичення пластів вуглеводнями.

Присутність бітумів у шламi виявляється двома способами: *люмінесцентно-бітумним* і *крапельно-люмінесцентним*.

Люмінесцентно-бітумний аналіз (ЛБА) проводиться на рідині, що була виділена із шламу розчинником – петролейно-ефірним екстрактом або спирто-бензольним екстрактом. Наявність бітумів установлюється за люмінесценцією в ультрафіолетових променях. Для цього використовується люміноскоп. За кольором люмінесценції бітуму в розчині визначається його тип, а за густиною екстракту – концентрація бітумів.

Колір люмінесценції залежить від складу: для маслянистої нафти характерні світлі (жовті, блакитні, білі), а для нафти з великим вмістом асфальтенів і смол – темні кольори (коричневі до чорних).

Люмінесценція вважається сильною, коли 80–100 % об'єму шламу активно світиться у процесі ультрафіолетового опромінювання.

Крапельно-люмінесцентний аналіз (КЛА) проводиться з розтертого в порошок шламу ($\text{фр} < 0,25$ мм). Для аналізу необхідно 1 г порошку, який у вигляді конуса висипається на фільтрувальний папір, попередньо оброблений хлороформом. Потім на вершину конуса піпеткою наноситься 20 краплин хлороформу, який буде взаємодіяти з бітумною речовиною порошку протягом 8–10 хв. Після цього порошок із паперу видаляється, а пляма, яка залишилась від реакції, оцінюється в ультрафіолетових променях. За кольором та його інтенсивністю визначається якісний склад і концентрація ВВ у шламi.

13.2.3. Інтерпретація та інформативність геохімічних нафтогазопошукових досліджень

Для кожної стадії геологічних робіт на нафту і газ розробляється певний алгоритм проведення геохімічних досліджень та інтерпретації геохімічних даних. Для розробки цього алгоритму необхідно опрацювати весь комплекс попередніх матеріалів із вивчення геологічної будови, складу порід-колекторів, флюїдо-

упорів, глибини залягання продуктивних горизонтів, режиму пластових вод, тектонічних особливостей тощо. Після цього обирається оптимальна схема геохімічних спостережень, геохімічні показники та методи, за якими будуть опрацьовані польові і лабораторні випробування. Відбираючи геохімічні показники, необхідно обирати найбільш інформативні та ті, що добре корелюються з геологічною будовою, а інтерпретуючи геохімічні дані, основну увагу слід приділяти компонентам, які генетично пов'язані зі скупченнями нафти чи газу і відображають їх через свої аномалії (геохімічні поля).

Нині при геохімічних пошуках локальних нафтогазоносних об'єктів традиційно використовують показники концентрації метану та суми його гомологів (важких вуглеводневих газів), що одержують з порід термовакuumним методом дегазації.

Легкі вуглеводні (метан), які містяться у значних концентраціях у покладах нафти і газу і зазнають розсіювання, можуть служити прямими ознаками нафтогазоносності. Проте його підвищені концентрації можуть бути також пов'язані з вугільними пластами. Крім того, слід ураховувати, що метан можуть утворювати деякі види бактерій, унаслідок чого в приповерхневих відкладах завжди існує метановий фон на рівні 10^{-4} – 10^{-3} %.

Важкі вуглеводневі гази (C_2 – C_4) характерні тільки для нафтових і газових родовищ. Ці вуглеводні практично не генеруються бактеріями і тому величина фонових значень (C_2 – C_4) у приповерхневих умовах мінімальна і не перевищує $n \times 10^{-4}$ %. Важкі вуглеводневі гази можна вважати головним показником для інтерпретації даних газової зйомки.

Важкі вуглеводні (C_5 – C_8 і вище) характерні тільки для нафтових і газоконденсатних родовищ, але їхня міграційна здатність значно обмежена. Ці компоненти можуть зустрічатися тільки в межах неглибокого залягання нафтових покладів.

На великих глибинах, де газообмін з атмосферою мінімальний, розчинені або сорбовані гази в більшості перебувають у врівноваженому стані – певній концентрації вільного газу відповідає і певна концентрація розчиненого або сорбованого газу. У приповерхневих шарах відбувається газообмін з атмосферою

і ця рівновага порушується. Розчинений і сорбований газ відповідно будуть мати різну концентрацію.

Унаслідок літологічної неоднорідності осадових порід, впливу порушень та епігенетичних змін аномальні концентрації вуглеводневих компонентів по площі будуть розподілені нерівномірно, а їхня конфігурація постійно змінюватиметься у часі та з глибиною.

У практиці сучасних геохімічних пошуків на нафту і газ, як правило, використовують повний комплекс геохімічних показників, які в підсумку надають більш надійні й коректні результати. Він включає газовий, біогеохімічний, гідрохімічний, бітумінологічний, літогеохімічний та ізотопно-геохімічний методи досліджень. Безумовно, не всі показники з перерахованих методів мають однакову інформативність, але в кожному конкретному випадку за умови правильного вибору алгоритму досліджень і методики інтерпретації геохімічних значень можна отримати високоякісні позитивні висновки.

13.3. Геохімічні дослідження під час розробки родовищ нафти і газу

Спостереження за динамікою складу і властивостей вуглеводневих флюїдів під час розробки родовищ надає можливість більш ефективно проводити видобуток нафти і газу та своєчасно реагувати на процеси заводнення, підняття водонафтового контакту, зміну інтенсивності дебітів тощо.

13.3.1. Контроль зміни властивостей нафти, газу і конденсату в процесі експлуатації свердловин і видобутку вуглеводнів

На початку експлуатації кожне родовище має власну геохімічну характеристику, параметри якої будуть змінюватися внаслідок розробки.

У газових і газоконденсатних покладах ми можемо часто спостерігати зміну співвідношення індивідуальних ВВ залежно від їхньої висоти. Ближче до контуру газоносності може зростати кількість важких ВВ, вміст CO_2 , іноді N_2 і H_2S . Тобто в покладах відбувається гравітаційна диференціація. Більш значна гравітаційна диференціація виявляється в нафтових покладах. Вона виявляється, головним чином, у збільшенні густини нафти з глибиною. Різке зростання густини нафти в межах покладу відбувається в безпосередній близькості до водонафтового контакту (ВНК). Отже, змінюється пластовий градієнт густини нафти.

У процесі розробки газоконденсатного покладу зниження пластового тиску нижче тиску початку конденсації буде викликати явище ретроградної конденсації, унаслідок чого частина висококиплячих ВВ виділяється з газу в рідкий стан.

Зі зниженням пластового тиску в рідку фазу поступово почнуть переходити і більш низькокиплячі ВВ. Цей процес буде супроводжуватися зростанням газоконденсатного фактора, зменшенням виходу конденсату і зниженням його густини.

Практикою доведено, що із самого початку виникнення явища ретроградної конденсації, частина конденсату виносить на поверхню, а частина осідає в порах порід, стає нерухомою і в більшості стає незворотно втраченою. Найбільша кількість конденсату на початку цього процесу випадає в зоні максимальних депресій, тобто безпосередньо в привибійній зоні свердловини, а потім зі зниженням тиску вона поширюється на весь пласт.

Зміна властивостей конденсату в результаті зниження пластового тиску відображається у зміні групового вуглеводневого складу. З виникненням ретроградних явищ із газу в рідку фазу переходитимуть у першу чергу найбільш високомолекулярні нафтові й ароматичні вуглеводні, унаслідок чого в конденсаті в процесі розробки буде рости вміст низькомолекулярних парафінових ВВ.

На зміну властивостей конденсату в процесі розробки також впливає залишкова нафта. Вона може викликати періодичне збільшення густини конденсату на спільному фоні її зменшення.

Властивості нафт в процесі розробки покладів також змінюються. Ці зміни полягають у більшості в підвищенні густини – з периферійних частин покладу до свердловини надходить більш густа нафта. Крім цього, за тривалої розробки покладу в режимі розчиненого газу нафта втрачає частину легких фракцій і стає також більш густою.

Збільшення густини нафти може бути спричинено окиснюванням її водою. До зменшення густини нафти призводять процеси адсорбційного очищення в процесі переміщення нафти у пласті – вона втрачає смолисто-асфальтові компоненти.

Зміна фізико-хімічних показників нафти може відбуватись і від технологічних режимів розробки. Найбільш помітні зміни відбуватимуться в процесі використання теплових методів на продуктивні пласти та нагнітання в них агресивної до нафти рідини.

Своєчасні фактичні дані про зміни фізико-хімічних показників у часі можуть бути використані для регулювання усього процесу розробки покладів.

13.3.2. Геохімічний контроль за рівнем водонафтового контакту

У процесі розробки родовищ особливо важливо вести контроль за поведінкою водонафтових контактів (ВНК), що дозволяє регулювати розробку покладів загалом. Це можна здійснювати за геохімічними даними, використовуючи *коефіцієнт поглинання світла* (K_{cn}). Уперше використання цього коефіцієнта для контролю за розробкою запропонував А. Ф. Гільманшин у 1962 р. Пізніше В. М. Філатовим, Л. С. Мончаком, В. П. Заникою (1974) на родовищах нафт Передкарпаття було встановлено пропорційну залежність між K_{cn} , вмістом у нафтах смолисто-асфальтенових компонентів і густиною.

На родовищах відбувається закономірне збільшення K_{cn} нафт від склепіння до ВНК за рахунок дії гравітаційних сил на смолисто-асфальтенові компоненти, що перебувають у субколоїдному стані й мають підвищену густину. Вони

опускаються вниз за падінням пластів і накопичуються поблизу ВНК. Це дозволяє використовувати *фотоколориметрію* нафти для встановлення напрямків швидкості її руху в пластах і фіксувати зміни під час експлуатації свердловин. Для цього будуються карти розподілу K_{cn} нафти для покладу на певний проміжок часу (квартал, півріччя) і фіксуються помітні тренди зміни величини цього показника. Маючи такі дані, можна швидко розрахувати швидкість підтягування контуру нафтоносності або ВНК, його напрямку та заздалегідь прийняти потрібне технологічне рішення.

13.3.3. Геохімічний контроль за герметичністю нафтогазових свердловин

Контроль за герметичністю нафтогазових свердловин є важливою ланкою в охороні надр і навколишнього середовища і здійснюється періодично протягом усього періоду розробки родовища.

Для цього використовують методи фіксації газів і нафти, що надходять із свердловини у приповерхневі відклади чи атмосферу. Відбираються проби повітря атмосфери, повітря підвальних приміщень, вільних і сорбованих газів ґрунтів, розчинних газів у воді (колодязях, джерелах), а також проби ґрунту і води на вміст у них слідів рідких і твердих нафтидів.

13.3.4. Геохімічні дослідження під час експлуатації підземних сховищ газу (ПСГ)

Геохімічні дослідження супроводжують усі стадії проектування, будівництва та експлуатації ПСГ. На стадії проектування значна увага приділяється хімізму ґрунтових і підземних вод: наявності у водах кисню, сульфатів, присутності бактерій, важких металів тощо. Моделюються ситуації відновлення сульфатів і утворення сірководню та інших шкідливих компонентів, а також поведінка газів, що при нагнітанні заповнюватимуть поровий простір ПСГ.

Важливою ланкою геохімічних спостережень є визначення герметичності порід-покришок і свердловин, конфігурації й розмірів штучно створених покладів, а також фіксація можливих шляхів перетоків газу за поріг пастки за її недостатньої висоти тощо.

Для здійснення контролю за створенням та експлуатацією ПСГ у водоносних горизонтах використовують, головним чином, гідрохімічні показники. Для цього будуються спостережні свердловини.

При створенні ПСГ у виснажених газових чи газоконденсатних покладах основними методами контролю є газова зйомка, мікробіологічні дослідження, рН і Eh-метрія. Комплекс газогеохімічних досліджень на підземних сховищах газу включає:

- водногазові дослідження на спостережних і артезіанських свердловинах, свердловинах і джерелах водопостачання населених пунктів, розташованих у межах гірничого відводу або навколо нього;
- газометричні дослідження змін кількісного та якісного складу ВВ газів сорбованого та вільного стану в приповерхневих відкладах;
- газодобітні дослідження втрат ВВ зі сховищ в атмосферу.

Газогеохімічні дослідження проводять регулярно (два рази на рік): у кінці циклу відбору газу зі сховища та в кінці циклу накачування газу до сховища протягом усього періоду експлуатації ПСГ. Крім цього, при розташуванні в межах сховищ населених пунктів і будівель з підвальними приміщеннями необхідно з них періодично відбирати проби газу на визначення гранично допустимих концентрацій для запобігання вибухів.

Практикою експлуатації підземних сховищ газу на території України та сусідніх країн встановлено, що витікання газу з ПСГ, створених у водоносних горизонтах, майже вдвічі більше, ніж із ПСГ, побудованих у виснажених газових покладах (М. С. Знак та ін., 1984).

Контрольні запитання

1. Які типи геохімічних досліджень використовують для пошуку нафти і газу? Методи та послідовність геохімічних досліджень під час аналізу поверхневих нафтових і газових проявів.
2. Польові та лабораторні етапи геохімічних досліджень.
3. Методи геохімічних пошуків вуглеводневих покладів на глибині.
4. Методика газової зйомки. Термо-атмогеохімічні дослідження.
5. Методика і сутність бітумінологічного аналізу. Біогеохімічний і літогеохімічний методи досліджень.
6. Ізотопно-геохімічні методи та їхнє застосування в нафтовій геохімії.
7. Газометрія в процесі буріння свердловин і можливості газового каротажу.
8. Геохімічні дослідження шламу при бурінні. Методика відбору проб і проведення аналізів.
9. Особливості інтерпретації та інформативність геохімічних досліджень у пошуках нафти і газу.
10. Геохімічні спостереження і контроль за якістю вуглеводнів під час розробки родовищ.
11. Методика контролю за рівнем водонафтового контакту під час експлуатації родовищ.
12. Проведення геохімічного контролю за герметичністю нафтогазових свердловин.
13. Основні складові геохімічних досліджень у будівництві та експлуатації підземних сховищ газу.

ВИСНОВКИ

Питання пошуку нових родовищ нафти і газу на початку ХХІ ст. набувають ще більшої актуальності. Розвідані ресурси невеликих глибин швидко зменшуються і геологічні компанії вимушені досліджувати перспективи нафтогазоносності великих глибин. Це зазвичай потребує перегляду деяких концепцій, що стосуються генерації, міграції й накопичення вуглеводнів і корегування критеріїв прогнозу і пошуку. Роль геохімічних методів, як найбільш чутливих і прогнозованих, буде, безумовно, зростати. Нині вже більшість компаній, що займаються пошуками нафти і газу на великих глибинах, замовляють комплекс геохімічних досліджень. Популярними є піролітичні методи визначення зрілості материнських порід, басейновий аналіз з визначенням палеотемператур і оптимального режиму генерації певних вуглеводнів, дистанційні атмо-геохімічні дослідження тощо.

Важливим напрямом у ХХІ ст. буде вдосконалення теорії неорганічного походження нафти та прогнозування на її основі нових територій для пошуку вуглеводнів. Це також потребує модернізації геохімічної концепції й пошуково-аналітичної бази.

Поступове зміщення видобутку нафти і газу із суходолу до акваторій висуває перед геологами завдання про розробку для цих умов спеціальних методів дослідження, оскільки традиційні пошукові методи не дають бажаних результатів. В основі їх будуть лежати геохімічні параметри.

Суттєвим ресурсним потенціалом вуглеводневої сировини України є вугільні родовища і сланцеві породи, але вони також потребують додаткових літолого-геохімічних досліджень.

Отже, геохімічні дослідження стали невід'ємною частиною пошуків, розвідки і видобутку вуглеводнів, вони широко використовуються на всіх етапах проектування, будівництва та експлуатації підземних сховищ газу і забезпечують екологічний моніторинг нафтогазової галузі.

Сподіваємось, що студенти, які опанували навчальний посібник "Геохімія нафти і газу", отримали нові та корисні знання і можуть їх успішно застосовувати на практиці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Алексеевко В. А.* Геохимические барьеры / В. А. Алексеевко, Л. П. Алексеевко : учеб. пособие. – М. : Логос, 2003. – 144 с.
2. *Бордовская М. В.* Основы геохимии, геохимические методы поисков, разведки и контроля за разработкой месторождений нефти и газа / М. В. Бордовская, А. С. Гаджи-Касумов, А. А. Карцев. – М. : Недра, 1989. – 245 с.
3. *Карцев А. А.* Основы геохимии нефти и газа / А. А. Карцев. – М. : Недра, 1978. – 279 с.
4. *Мончак Л. С.* Основы прикладної геохімії нафти і газу : підручн. / Л. С. Мончак, О. М. Трубенко. – Івано-Франківськ : Факел, 2007. – 247 с.
5. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1987. – 339 с.
6. *Войткевич Г. В.* Химическая эволюция Земли / Г. В. Войткевич, О. А. Бессонов. – М. : Недра, 1986. – 212 с.
7. *Исидоров В. А.* Органическая химия атмосферы / В. А. Исидоров. – СПб. : Химия, 1992. – 287 с.
8. *Кетрис М. П.* Основы литохимии / М. П. Кетрис, Л. Э. Юдович. – СПб. : Наука, 2000. – 479 с.
9. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Гидрохимия : ученик / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М. : Наука, 1988. – 463 с.
10. *Перельман А. И.* Геохимия природных вод / А. И. Перельман; отв. ред. А. В. Щербаков. – М. : Наука, 1982. – 154 с.
11. *Супруненко О. И.* Геохимия нафтидов: учеб. пособие / О. И. Супруненко, М. А. Тугарова. – СПб. : Изд-во СПб. ун-та, 2002. – 130 с.
12. *Сыркин А. М., Мовсумзаде Э. М.* Основы химии нефти и газа : учеб. пособие / А. М. Сыркин, Э. М. Мовсумзаде. Уфа : Изд-во УГНТУ, 2002. – 109 с.
13. *Богатиренко В. А.* Хімія Землі / В. А. Богатиренко, І. Б. Чорний, В. А. Нестеровський. – К. : Кондор-Видавництво, 2015. – 568 с.
14. *Зорькин Л. М.* Нефтегазопищова гідрогеологія / Л. М. Зорькин, М. И. Субота, Е. В. Стадник. – М. : Недра, 1982. – 216 с.
15. *Соколов В. А.* Методика и результаты газовых геохимических нефтегазопищовых работ / В. А. Соколов, Г. Г. Григорьев. – М. : Гос-топтехиздат, 1962. – 403 с.
16. Физико-химические основы прямых поисков залежей нефти и газа; под ред. Е. В. Каруса. – М. : Недра, 1986. – 261 с.
17. *Бойко Г. Е.* Прогнозирование нефтегазонасности по генетическим показателям / Г. Е. Бойко. – К. : Наук. думка, 1982. – 250 с.

18. *Вышемирский В. С.* Миграция рассеянных битумов / В. С. Вышемирский, А. Э. Конторович, А. А. Трофимчук. – Новосибирск : Наука, 1971. – 168 с.
19. *Тиссо Б.* Образование и распределение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М. : Мир, 1981. – 501 с.
20. *Соколов Н. А.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением / Н. А. Соколов, М. А. Бестужев, Т. В. Тихомолова. – М. : Недра, 1972. – 276 с.
21. *Хант Дж.* Геохимия и геология нефти и газа / Дж. Хант. пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – 704 с.
22. *Петров А. А.* Углеводороды нефти / А. А. Петров. – М. : Наука, 1984. – 264 с.
23. *Полякова А. А.* Молекулярный масс-спектральный анализ нефти / А. А. Полякова. – М. : Недра, 1973. – 181 с.
24. *Залізний А. М.* Високомолекулярні речовини нафти / А. М. Залізний, С. Т. Залізна. – Львів, 1977. – 55 с.
25. Газовые и газоконденсатные месторождения : справочник. – М. : Недра, 1983. – 375 с.
26. *Бакиров А. А.* Геология и геохимия нефти и газа / А. А. Бакиров, З. А. Табасаранский, М. В. Бордовская и др. – М. : Недра, 1982. – 288 с.
27. *Баженова О. К.* Геология и геохимия нефти и газа / О. К. Баженова, Ю. К. Бурмин, Б. А. Соколов и др. – М. : Изд-во МГУ, 2000. – 384 с.
28. Геология и геохимия природных горючих газов : справочник; под ред. И. В. Высоцкого. – М. : Недра, 1990. – 315 с.
29. *Старобинец И. С.* Геолого-геохимические особенности газоконденсатов / И. С. Старобинец. – Л. : Недра, 1974. – 151 с.
30. *Мейсон Б.* Основы геохимии / Б. Мейсон; пер. с англ. – М. : Недра, 1971. – 311 с.
31. *Добрянский А. Ф.* Геохимия нефти / А. Ф. Добрянский. – М. : Гостоптехиздат, 1948. – 476 с.
32. *Ферсман А. Е.* Избранные труды : в 7 т. / А. Е. Ферсман. – М. : Изд-во АН СССР, 1953–1962.
33. *Белецкая С. А.* Первичная миграция нефти / С. А. Белецкая. – М. : Недра, 1990. – 288 с.
34. *Вассоевич Н. Б.* Геохимия органического вещества и происхождение нефти: Избр. тр. Москва : Наука, 1986. 368 с.
35. *Вассоевич Н. Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти / Н. Б. Вассоевич // Изв. АН СССР. Сер. Геология. – 1967. – № 1. – С. 137–142.

36. *Высоцкий И. В.* Формирование нефтяных, газовых и конденсатных месторождений / И. В. Высоцкий, В. И. Высоцкий. – М. : Недра, 1986. – 226 с.
37. *Губкин И. М.* Учение о нефти / И. М. Губкин. – М. : Наука, 1975. – 384 с.
38. *Еременко Н. А.* Геохимия нефти и газа на рубеже веков / Н. А. Еременко, Г. Чилингар. – М. : Наука, 1996. – 227 с.
39. *Лопатин Н. В.* Пиролиз в нефтегазовой геохимии / Н. А. Еременко, Г. Чилингар. – М. : Недра, 1982. – 143 с.
40. Моделирование нефтеобразования; под ред. С. Г. Неручева, О. К. Баженовой, Н. В. Марасановой. – М. : Наука, 1992. – 213 с.
41. *Успенский В. А.* Основы генетической классификации битумов / В. А. Успенский, О. А. Радченко, Е. А. Глебовская и др. – Л. : Недра, 1964. – 266 с.
42. *Порфирьев В. Б.* Природа нефти, газа и ископаемых углей. Т. 1. Нефть и уголь-каустобиолиты : избр. тр. в 2 т. / В. Б. Порфирьев. – К. : Наук. думка, 1987. – 224 с.
43. *Багрий І. Д.* Геолого-структурно-термо-атмогеохімічні технології прогнозування, пошуків і розвідки родовищ вуглеводнів / І. Д. Багрий. – К., 2016. – 309 с.
44. *Михайлов В. А.* Горючі корисні копалини України : підручник / В. А. Михайлов, М. В. Курило, В. Г. Омельченко та ін. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2009. – 376 с.
45. Справочник по геологии нефти и газа; под ред. Н. А. Еременко. – М. : Недра, 1984. – 480 с.
46. *Gluyas, J. & Swarbrick, R.* Petroleum Geoscience. Oxford, Blackwell. 2004. 376 p. ISBN-10 : 9780632037674
47. *Satyanaarayana, D.* Petroleum Geochemistry. New Delhi, Dava Publishing, 2013. 444p. ISBN 817035675X, 9788170356752
48. *Welte, D. H., Horsfield, B. & Baker, D. R.* Petroleum and Basin Evolution: Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling. Springer Science & Business Media. 2012. 535p. ISBN 9783642604232
49. *Dembicki, H.* Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production. Elsevier. 2016. 342p. ISBN-10 : 0128033509
50. *Tissot, B. P. & By Welte, D. H.* Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG. 2013. 702 p. ISBN10 3642878156

ЗМІСТ

Передмова	3
Розділ 1	
НАФТА І ГАЗ – ГОРЮЧІ КОРИСНІ КОПАЛИНИ ТА СИРОВИНА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ	9
1.1. Генетична класифікація каустобіолітів	10
Розділ 2	
НАФТА І НАФТОВІ СИСТЕМИ	14
2.1. Загальні уявлення	14
2.2. Фізичні властивості нафти	16
2.3. Вуглеводневий склад нафти	21
2.4. Гетероатомні сполуки і мінеральні компоненти нафти	30
2.5. Хемофосилії	38
2.6. Хімічна класифікація нафти	39
2.7. Продукти природного перетворення нафти	40
2.7.1. Гіпергенна група	41
2.7.2. Термально-метаморфічна група	43
2.7.3. Фільтраційно-міграційна група	46
Розділ 3	
ВУГЛЕВОДНЕВІ ТА СУПУТНІ ГАЗИ	48
3.1. Склад і властивості природних горючих газів	48
3.1.1. Метан (CH ₄)	50
3.1.2. Газоподібні гомологи метану	51
3.2. Супутні газу у складі природних горючих газів	51
3.2.1. Вуглекислий газ (вуглекислота, карбон діоксид) – CO ₂	51
3.2.2. Азот (N ₂)	52
3.2.3. Сірководень (дигідроген сульфід) – H ₂ S	53
3.2.4. Водень (H ₂)	53
3.2.5. Гелій (He)	54
3.3. Класифікація природних газів	55
Розділ 4	
ГАЗОГІДРАТНІ ПРИРОДНІ СИСТЕМИ	58
4.1. Класифікація природних газогідратів	61
4.2. Газогідрати морських басейнів	63
4.2.1. Газогідрати Чорного моря	63
Розділ 5	
ГАЗОКОНДЕНСАТНІ СИСТЕМИ	67

Розділ 6	
ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА ТА ЇЇ РОЛЬ	
У ФОРМУВАННІ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФЛЮЇДІВ	71
6.1. Основні відомості про Карбон	
і форми його знаходження на Землі	71
6.2. Органічна речовина стратисфери	77
6.2.1. <i>Форми знаходження і морфологія</i>	
<i>органічної речовини в осадових породах</i>	79
6.2.2. <i>Генетичні типи керогену</i>	86
6.3. Нафтоматеринський потенціал органічної речовини	92
Розділ 7	
ВИХІДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ	
В ОСАДОВИХ ПОРОДАХ	96
7.1. Склад біосфери	96
7.2. Уявлення про виникнення біосфери Землі	100
7.3. Головні біопродуценти органічної речовини	104
Розділ 8	
СЕДИМЕНТОГЕНЕЗ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ	109
РОЗДІЛ 9	
ДІАГЕНЕЗ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ	114
Розділ 10	
КАТАГЕНЕЗ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ	119
10.1. Основні фактори катагенезу	119
10.2. Методи визначення ступеня катагенетичного	
перетворення органічної речовини	121
10.3. Катагенетична генерація вуглеводних флюїдів	125
Розділ 11	
МІГРАЦІЯ ТА АКУМУЛЯЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ	130
11.1. Первинна міграція	130
11.1.1. <i>Вільна вода</i>	131
11.1.2. <i>Зв'язана вода</i>	132
11.1.3. <i>Пластові води</i>	133
11.1.4. <i>Дегідратація глинистих мінералів</i>	134
11.1.5. <i>Механізм первинної міграції</i>	135
11.1.6. <i>Напрямок і відстань первинної міграції</i>	139
11.2. Вторинна міграція і акумуляція вуглеводнів	140
Розділ 12	
ГІПОТЕЗИ НЕОРГАНІЧНОГО	
ПОХОДЖЕННЯ НАФТИ	146

Розділ 13

ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ У ПРОЦЕСІ ПОШУКІВ

І ВИДОБУТКУ ВУГЛЕВОДНІВ	150
13.1. Приповерхневі геохімічні пошуки.....	150
13.1.1. Дослідження нафтових і газових поверхневих проявів.....	150
13.1.2. Вивчення нафтових і газових проявів, що не виходять на поверхню	153
13.1.3. Основні методи приповерхневих геохімічних досліджень.....	155
13.2. Глибинні геохімічні дослідження	158
13.2.1. Газовий каротаж у процесі буріння свердловин.....	158
13.2.2. Дослідження шлама	160
13.2.3. Інтерпретація та інформативність геохімічних нафтогазопозищувальних досліджень	161
13.3. Геохімічні дослідження під час розробки родовищ нафти і газу.....	163
13.3.1. Контроль зміни властивостей нафти, газу і конденсату в процесі експлуатації свердловин і видобутку вуглеводнів	163
13.3.2. Геохімічний контроль за рівнем водонафтового контакту	165
13.3.3. Геохімічний контроль за герметичністю нафтогазових свердловин.....	166
13.3.4. Геохімічні дослідження під час експлуатації підземних сховищ газу (ПСГ).....	166
Висновки	169
Список літератури	170

Навчальне видання

НЕСТЕРОВСЬКИЙ Віктор Антонович
БОГАТИРЕНКО Вікторія Альфредівна

ГЕОХІМІЯ НАФИ І ГАЗУ

Навчальний посібник

Редактор *Л. Л. Воронцова*
Технічний редактор *Л. П. Шевченко*

Ідея обкладинки К. Д. Богатиренко

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Формат 60×84^{1/16}. Ум. друк. арк. 10,23. Наклад 100. Зам. № 221-10108.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № Глб.
Підписано до друку 09.11.2021

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"
Б-р Тараса Шевченка, 14, Київ, 01601, Україна
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail: vpc_div.chief@univ.net.ua, redaktor@univ.net.ua
http: vpc.knu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02