

ГЕОХИМИЯ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ СИСТЕМЫ «ВОДА-ПОРОДА»

Павлов¹ С.Х., Чудненко² К.В.

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: spavlov@crust.irk.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: chud@igc.irk.ru*

Острая дискуссия об органическом и абиогенном происхождении углеводородов в значительной степени относится и к азоту. Его поступление в газы пластовых систем из воздуха с инфильтрационными и седиментационными водами из-за низкой растворимости незначительно. Накопление углеводородных газов и газообразного азота в стратиферне связывается с их поступлением из подкоровых глубин в процессе дегазации мантии [Валяев, 1997; Войтов, 1986; Киссин, 2011; Яницкий, 1974 и мн. др.]. Другим, не менее важным, источником газообразного азота является выделяющийся в процессе метаморфизации осадочных пород связанный азот, содержание которого почти на порядок превышает количество органического азота [Волынец и др., 1967; Миловский, Волынец, 1966]. Однако, закономерное увеличение содержания углеводородов и азота с глубиной при приближении к фундаменту наблюдается далеко не везде и не всегда [Воронов, Вишнякова, 1970 и мн. др.].

Большинство исследователей считает одним из основных источников углеводородных газов и газообразного азота органическое вещество пород, при деструкции которого выделяется значительное их количество. Содержание углеводородов и азота в подземных водах и газовых залежах колеблется в широких пределах. Состав газов, растворенных в воде и в газовых залежах, изменяется от метанового до азотного при существенно подчиненном распространении азота. Региональные закономерности распространения углеводородов и азота свидетельствуют, что концентрация азота в подземных водах увеличивается в направлении от окраинных частей нефтегазоносных бассейнов к их внутренним районам, а также в сторону древних внутриплатформенных впадин. Такой тренд совпадает с направлением прогрессирующего метаморфизма пород и деструкции органического вещества [Зорькин, 1973].

Для доказательства своей правоты исследователи привлекают большой фактический материал, полученный с помощью современных методов исследования, ставят эксперименты, делают теоретические расчеты, анализируют геологическое и тектоническое строение. При этом прослеживается избирательный подход к выбору опорных компонентов флюида, участвующих в таких теоретических построениях: углеводородам, углекислоте, азоту или редким газам. Поэтому даже убежденные сторонники органической или абиогенной гипотез происхождения углеводородов при комплексном рассмотрении состава флюидов для объяснения происхождения каких-либо компонентов водных растворов или газовых залежей бывают вынуждены порой прибегать к привлечению противоположной гипотезы.

Авторы настоящей работы не отвергают возможности поступления каких-либо компонентов водных растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами, с восходящими потоками флюидов метаморфического, магматического или мантийного происхождения. Цель исследования – максимально выявить возможности формирования растворов, обогащенных углеводородными или азотными газами в процессе физико-химических взаимодействий в системе «вода–порода». Специалистами признается существование определенной стадийности и зональности в развитии процессов образования газообразных и жидких углеводородов с выделением главной фазы в процессе погружения осадков. Поэтому исследование процессов физико-химических взаимодействий воды проведено с осадочными образованиями различных зон седиментации. Образцы пород для исследования взяты из работы [Ронов и др., 1990], в которой приведены наиболее полные данные о химическом составе главных типов пород земной коры, с определением летучих.

Сведения о количестве присутствующего в породах азота взяты из работы [Виноградов, 1962].

Исследование проведено методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» [Карпов, 1981] в его последней модификации [Чудненко, 2010] в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–N–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными, и появление которых можно ожидать в процессе взаимодействия воды с осадочными породами различных зон седиментации. Углерод в системе присутствует в двух формах: реакционноактивной (аморфный углерод) и наиболее устойчивой в виде графита. Как показали исследования процессов взаимодействия углерода с водой, энергия Гиббса аморфного углерода изменяется в очень широких пределах [Павлов и др., 2008]. В проведенном исследовании значение энергии Гиббса аморфного углерода принято по данным Ю.П. Мельника [1972]. В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, количество взаимодействующей с водой породы последовательно увеличивалось от 10^{-6} до 10^0 кг с шагом изменения показателя степени взаимодействия, равным 0.1. Система, закрытая к атмосфере, исследовалась при температуре и давлении (50°C – 90 бар и 100°C – 250 бар), близких к пластовым условиям альпийского складкообразования.

При взаимодействии воды с породой глинистого состава, содержащей в одном случае аморфный углерод, а в другом графит, формируются сходные, в целом, ряды вторичных минеральных образований. Их отличие заключается в более раннем, перед кварцем, появлении сфена в системе, содержащей аморфный углерод, и в замене кальцита на графит в системе, содержащей графит, который, в отличие от кальцита, появляется раньше – перед анальцимом. Последовательность появления отдельных минералов определяется изменением величины отношения порода/вода.

Формирующиеся в процессе взаимодействия водные растворы, с одной стороны имеют большое сходство, с другой, на определенных этапах взаимодействия у них появляются заметные отличия. По мере взаимодействия воды с породой повышается щелочность растворов и увеличиваются их восстановительные свойства. При высокой степени взаимодействия формируются высокощелочные ($\text{pH}=9.4$) с низким значением (-470 мВ) окислительно-восстановительного потенциала растворы. Величина минерализации растворов с аморфным углеродом достигает 2.2 г/кг H_2O , у растворов с графитом она на 0.2 г/кг H_2O меньше. Изменение основных гидрохимических характеристик растворов имеет нелинейный характер. Процесс этот осложнен различными колебаниями и местами приобретает инверсионный характер. Все отклонения от линейного характера изменения этих характеристик происходят в момент появления определенных вторичных минеральных фаз.

С первого этапа взаимодействия в растворе присутствуют катионы, содержание которых изменяется в следующей последовательности – $\text{Na}<\text{Mg}<\text{K}<\text{Ca}$. На последующих этапах содержание их равномерно увеличивается. С появлением в твердой фазе клинохлора содержание магния в растворе уменьшается, и он выводится из раствора. Выпадение в твердой фазе аннита приводит к уменьшению интенсивности накопления в растворе калия. Концентрация его понизилась до уровня, близкого к концентрации натрия, и с такой интенсивностью он увеличивался в растворе до момента начала выпадения мусковита, после чего содержание калия уменьшилось до менее 1 мг/кг H_2O . В значительном интервале увеличения степени взаимодействий растворы имели $\text{Na}<\text{K}<\text{Ca}$ состав.

Снижение роста в растворе содержания кальция началось с появлением в твердой фазе фторопатита и сфена, а с выпадением ломонтита его содержание начало уменьшаться и сравнивалось с концентрацией калия. Лидирующим компонентом в растворе становится натрий, равномерное увеличение содержания которого замедлилось лишь с появлением анальцима. Другим значимым компонентом в растворе стал ион аммония, содержание которого на начальных этапах взаимодействия на один-два порядка было ниже других

катионов. В значительном интервале взаимодействий содержание его увеличивалось по строго прямолинейной зависимости, и лишь при увеличении степени взаимодействия (в растворах графита раньше, а в растворах аморфного углерода существенно позже) накопление его в растворе замедляется. Тем не менее, концентрация его достигает высоких, 100 и более мг/кг H_2O , значений.

Кремний в формирующихся растворах присутствует в форме силикатного иона и кремниевой кислоты. Сера представлена только гидросульфидным ионом. Существенной особенностью формирующихся растворов является то, что при высоком содержании этих элементов в исходной породе, они очень слабо представлены в растворе. Общее содержание кремния не превышает 25, а серы 0.5 мг/кг H_2O . В рассмотренных системах эти элементы концентрируются в твердой фазе.

На начальных этапах взаимодействия, при низкой минерализации растворов, они имеют гидрокарбонатно-силикатный состав. С увеличением степени взаимодействия и повышением минерализации роль силикатных ионов понижается и ведущими анионами в растворе становятся гидрокарбонатные, а затем и карбонатные ионы. Геохимическими барьерами для этих компонентов раствора являются анкерит, родохрозит и в растворах графита – графит, а в растворах аморфного углерода кальцит. Появление первых минералов в твердой фазе замедляет накопление гидрокарбонатных и карбонатных ионов в растворе, а вторых – ведет к уменьшению их содержания. В растворах графита содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов на завершающих этапах взаимодействий существенно ниже, чем в растворах аморфного углерода.

Рост в растворе содержания фтора и хлора прямо пропорционален массе взаимодействующей с водой породы. На завершающих этапах взаимодействий эти компоненты становятся главными в растворе. Концентрация ионов фтора регулируется фторапатитом и флюоритом. Влияние первого слабо выражено. С появлением флюорита накопление фтора в растворе прекращается, и содержание его начинает уменьшаться. Хлор в исследованном интервале взаимодействий не образует вторичных минеральных фаз. На завершающих этапах взаимодействий, когда содержание гидрокарбонатных ионов заметно уменьшается, хлор становится не только ведущим, но и главным компонентом раствора.

Увеличение концентрации растворенных веществ и изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий определяется не только поведением какого-либо конкретного элемента и его соединений, но и совокупным влиянием всех растворенных частиц: комплексных ионов, оксидов, солей, кислотных, основных и амфотерных соединений. Содержания этих компонентов изменяются в пределах нескольких порядков от величин, не определяемых классическими методами анализа, до значений, достигающих десяти и более мг/кг H_2O . В первой половине исследованного интервала взаимодействий комплексные характеристики растворов аморфного углерода и графита практически идентичны. Во второй половине и, особенно, на завершающих этапах взаимодействий в растворах аморфного углерода повышаются минерализация и рН и существенно понижается Eh.

При большом сходстве ионно-солевого состава растворов кардинальные отличия имеются в их газовом составе. В растворах графита практически отсутствуют углеродные газы. Содержание диоксида углерода не превышает десятых долей, а метана 10 мг/кг H_2O . Количество растворенного азота достигает более 500 мг/кг H_2O . В растворах аморфного углерода концентрация растворенного азота не превышает 40 мг/кг H_2O . Зато здесь на завершающей стадии взаимодействий азот образует газовую фазу, максимальный объем которой равен 450 мг/кг H_2O . В растворах аморфного углерода интенсивное развитие получает метан. Он имеет высокие концентрации в представительном интервале взаимодействий, а максимальные значения превышают 1000 мг/кг H_2O в растворе и 4700 мг/кг H_2O в газовой фазе, газовый фактор равен 8.

Увеличение температуры и давления в системе приводит к повышению минерализации и заметному подкислению растворов. В растворе аморфного углерода содержание метана не

изменилось, но проявилось его фракционирование – увеличилось количество в растворе и уменьшилось в газовой фазе.

Таким образом, взаимодействие воды с породой, содержащей аморфный углерод или углерод в форме графита, приводит к формированию метановых, азотно-метановых или азотных вод.

В выполненном нами ранее исследовании процессов взаимодействия в системе «углерод–вода» [Павлов и др., 2008], развивающей концепцию гидролитического диспропорционирования органического вещества [Helgeson et al., 1993], рассмотрен механизм формирования углекислых и метановых гидрокарбонатных натриевых растворов в простых абстрагированных моделях, в которых величина рН задается искусственно. Результаты данного исследования показывают, что рассмотренные процессы протекают в природных гетерогенных мультисистемах при взаимодействии воды с осадочными породами, содержащими углерод в различных формах.

Образование метана может происходить не только в результате биохимических, термических и термokatалитических превращений органического вещества, но и в процессе его гидролитического диспропорционирования. Соотношение между азотом и метаном в растворе зависит от формы углерода, содержащегося в осадочных образованиях.

Литература

Валяев Б. М. Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений // Геология нефти и газа. 1997. № 9. С.30-37.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.

Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах // Журнал всесоюзного химического общества. 1986. т. XXXI. вып. 5. С. 533-540.

Волынец В. Ф., Задорожный И. К., Флоренский К. П. Об изотопном составе азота в земной коре // Геохимия. 1967. № 5. С. 587-593.

Воронов А. Н., Вишнякова Г. И. Закономерности распределения азота в подземных флюидах // Советская геология. 1970. № 2. С. 50-59.

Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. – М: Недра. 1973. – 224 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. 1981. – 247 с.

Киссин И. Г. О влиянии флюидных систем консолидированной коры на дегазацию Земли и образование нефти // Доклады Академии наук. 2011. Т. 440. № 1. С. 72-76.

Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. – Киев, Наукова Думка. 1972. – 96 с.

Миловский А. В., Волынец В. Ф. Азот в метаморфических породах // Геохимия. 1966. № 8. С. 936-942.

Павлов С.Х., Карпов И.К., Чудненко К.В. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия // Водные ресурсы. 2008. т. 35. № 4. С. 456-466.

Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука. 1990. – 182 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2010. – 287 с.

Яницкий И.Н. О механизме формирования гелиеносных газов // Советская геология. 1974. № 11. С. 53-66.

Helgeson, H.C., Knox, A.M., Owens, C.E., and Shock, E.L., Petroleum, Oil Field Waters, and Authigenic Mineral Assemblages: Are They in Metastable Equilibrium in Hydrocarbon Reservoirs? // Geochim.Cosmochim. Acta, 1993. V. 57. P. 3295-3339.