

О РАДИОЛИТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ АЛКАНОВ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ**Макаров В.П. (РГГУ)***litolog@msgpa.ru*; тел.: (495) 433-56-77, доб. 11-38

Ключевые слова: соли, алканы, метан, этан, диффузия, смешение компонентов, радиолиз

Изучение условий миграции углеводородных газов в природных условиях позволяет более надёжно решать вопросы их образования. Этому способствует использование новых методов интерпретации концентраций этих газов в горных породах и минералах, повышая надёжность и выявляя новые, неизвестные ранее свойства и условия миграции этих газов. С этой целью проинтерпретированы материалы, опубликованные в [5]. В ней описаны алканы из включений в сильвините KCl, галите NaCl, карналите $MgCl \cdot KCl \cdot 6H_2O$ на месторождении Верхнекамское и объектах республики Коми (Сереговское, Кочмес) [5]. По [5] «некоторая часть газов поступила в соляную залежь из вмещающих пород: нефтяные флюиды под влиянием соляной массы, деформации и вследствие геотермического градиента проникли по порам и трещинам в мигрирующие захоронённые растворы и вместе с ними или же отдельно консервировались в галите в виде включений.» [5, стр.134]. Гипотеза интересная, но аргументов в её пользу не приведено.

Нами изучено поведение CH_4 (C1), C_2H_6 (C2) и C_3H_8 (C3), используя рассчитанные весовые и мольные (микромоли – μM , обозначаемые через m) концентрации газов. Термин «микромоли» принят в связи с тем, что концентрации газов выражены в весовых единицах- мкг. Для анализа совместного поведения CH_4 и C_2H_6 построены диаграммы, приведённые на рис. 1 и 2. На рис. 3 показано распределение другой пары газов- CH_4 и C_3H_8

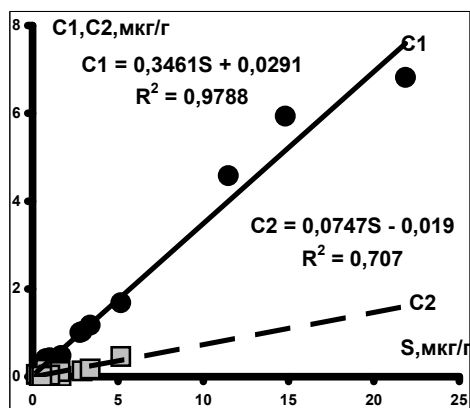


Рис.1. Распределение весовых концентраций газов

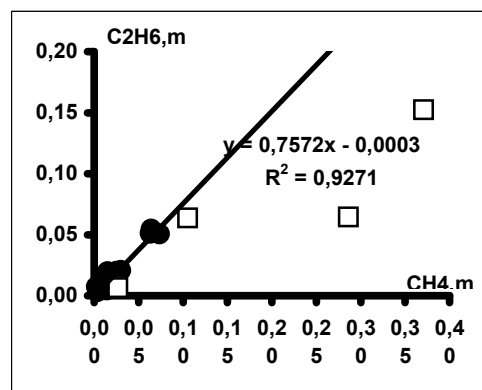


Рис.2. Распределение мольных концентраций газов

Выявляются следующие особенности поведения газов:

1. В координатах (S , m) (рис. 1) пробы обоих газов хорошо ложатся на прямые $m(C1) = 0,3461S + 0,0291$ ($R^2 = 0,9414$); $m(C2) = 0,017S - 0,0022$ ($R^2 = 0,9352$). Здесь S - суммарное количество углеводородов. Таким образом, с ростом количества газа растёт концентрация метана. Это понятно, поскольку метан является несущим компонентом. Важно то, что пробы метана ложатся на единую прямую. То же можно сказать про этан. В целом можно говорить о постоянстве отношений концентраций газов.

2. На диаграммах мольных концентраций (рис. 2) пробы на объекты не разделяются и подавляющее большинство проб ложится на прямую $m(C_2H_6) = 0,7572 m(CH_4) - 0,0003$ ($R^2 = 0,9271$). Это говорит об общности свойств газов, отобранных из разных и достаточно удалённых друг от друга объектов.

3. На диаграмме относительных концентраций (объёмные проценты) выделяются три выборки, не привязываемые к конкретным объектам, с обратными соотношениями между относительными концентрациями газа. Основная причина подобной зависимости - замкнутость сис-

тем из процентных соотношений. Подобная зависимость упомянута в [5], но в основу положены распределения по объектам, что оказалось малоинформативным. Эти выборки выделяются и в координатах микромолярных концентраций, но они находятся в пределах колебаний концентраций генеральной совокупности проб.

4. Распределение СЗ на фоне распределений С1 выявляет более сложную картину. Чётко выделяются три выборки, характеризующиеся и различными средними концентрациями газов. К конкретным объектам эти выборки не приурочены.

Для объяснения свойств диаграмм использованы представления о смешении. Общая теория смешения разработана и описана в работе [3], её продолжение – [4]. Согласно ей в простейшем случае газы являются продуктом смешения газов из двух источников с постоянной величиной отношений концентраций газов в каждом. В таком случае для бинарной системы из концентраций X и Y некоторых компонентов X и Y и со свойствами $X_1 < X < X_2$ и $Y_1 < Y < Y_2$ доля M_X компонента X на этом интервале равна $M_X = (X - X_1)/(X_2 - X_1)$, для второй компоненты – $M_Y = (Y - Y_1)/(Y_2 - Y_1)$. Полагая $M_X = M_Y$, приходим к уравнению $Y = AX + B$, где $A = (Y_2 - Y_1)/(X_2 - X_1)$, а $B_1 = [(Y_2 - Y_1)/(X_2 - X_1)]X_1 + Y_1$.

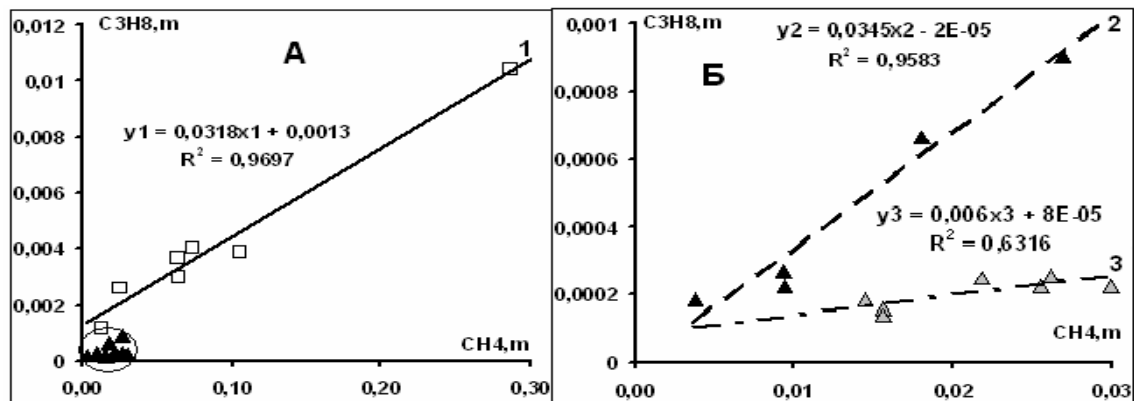


Рис.3. Распределение микромолярных концентраций метана и пропана: А- суммарное распределение. Б- распределение, выделенной кружком на рис. 3А

В выборке 1 в системе С1-СЗ (рис. 3А) свободный член уравнения не равен нулю. Поэтому можно говорить о смешении компонентов из двух источников. Определить их состав пока не представляется возможным. В выборках 2 и 3 (рис. 3Б) свободные члены близки нулю, поэтому можно говорить об одном источнике для каждой выборки и отражении отношений концентраций компонентов их отношениям в источниках, тогда $m(\text{CH}_4)_{12}/m(\text{C}_3\text{H}_8)_{12} \approx 0,0345$ и $m(\text{CH}_4)_{13}/m(\text{C}_3\text{H}_8)_{13} \approx 0,006$.

В системе С1- С2 (рис. 1) свободный член уравнения ≈ 0 ; это возможно при $m(\text{CH}_4)_1 \approx m(\text{C}_2\text{H}_6)_1 \approx 0$ и $X_1 \approx Y_1$. Следовательно $m(\text{CH}_4)/m(\text{C}_2\text{H}_6) \approx m(\text{CH}_4)_1/m(\text{C}_2\text{H}_6)_1$, т.е. отношение молярных концентраций постоянно для всех проб и равно исходному соотношению. Отсюда следует, что газы приходят из одного источника.

В простейшем случае возможны два вида источников. В первом случае формирование газов происходит по уравнению гидрогенизации пропана $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$. Здесь на одну молекулу метана приходится одна молекула этана, что не соответствует полученным результатам.

Во втором случае исходные соотношения определяются распадом молекулы метана по реакции $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$, как наиболее вероятной; в процессе распада CH_4 в условиях равновесия реакции на две молекулы CH_4 приходится одна молекула C_2H_6 и теоретически их отношение $\alpha = m(\text{C}_2\text{H}_6)/m(\text{CH}_4) = 0,5$. Это значение близко полученному отношению концентраций газов $m(\text{C}_2\text{H}_6)/m(\text{CH}_4) = 0,76$.

Вероятная причина отличия – влияние диффузии на миграцию газов к месту консервации. Действительно, метан, как более лёгкий газ, будет быстрее уходить из системы, обогащая систему этаном. Явление описывается на основе теории разделения газов при движении потока смеси газов в фильтрационной колонне [6] посредством диффузии. Эталонном сравнения является «теоретическая тарелка» [2, 6] ($N = 1$), т.е. расстояние, при прохождении которого степень разделение газов описывается отношением диффузионных коэффициентов $\alpha_D = D_i/D_j$; в данном случае $\alpha_D = D(\text{CH}_4)/D(\text{C}_2\text{H}_6)$. При движении через N «теоретических тарелок» разделение равно

α_D^N . Общее разделение равно $\alpha \cdot \alpha_D^N = 0,5 D(\text{CH}_4)/D(\text{C}_2\text{H}_6)$. В воде (В.А.Соколов, 1971) диффузия характеризуется значениями: $D(\text{CH}_4) = 1,49 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D(\text{C}_2\text{H}_6) = 1,2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, откуда $\alpha_D = D(\text{CH}_4)/D(\text{C}_2\text{H}_6) = 1,24$. По теории газовой диффузии $\alpha_{Dg} \approx \sqrt{(M_{\text{C}_2\text{H}_6}/M_{\text{CH}_4})}$ [1, 8], где M_i – молекулярные веса компонентов i , (g) – газ; тогда $\alpha_{Dg} \approx \sqrt{30/16} = 1,34$. По данным Н. Schutze, М. Mohnke (1981) в свободном азоте (основной составляющей воздуха) при 20°C $D(\text{CH}_4)_N = 0,223 \text{ см}^2/\text{с}$ и $D(\text{C}_2\text{H}_6)_N = 0,151 \text{ см}^2/\text{с}$, поэтому $\alpha_{DN} = D(\text{CH}_4)_N/D(\text{C}_2\text{H}_6)_N = 1,48$. Наилучший результат получен для диффузии в воздухе: $\alpha \cdot \alpha_{DN} = 0,5 \times 1,48 = 0,74$, что очень близко реальному отношению концентраций газов.

Анализ этой реакции позволяет уточнить механизм формирования этана. Образование газа возможно тремя путями:

1. термодинамическое разложение. Метан термически устойчив, и при нормальных условиях его температурное разложение идёт при $T > 500^\circ\text{C}$ [7] и особенно при $T > 1000^\circ\text{C}$. Реакция разложения является цепной и в простейшем случае проходит в две стадии: а) $\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ и б) $\cdot\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_3$ (через $(\cdot)$ отмечен активированный член). Общая реакция имеет вид $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ [7].

2. Биологическое разложение; оно тоже не возможно в связи с тем, что газы находятся в условиях, жизнедеятельность организмов в которых ограничена.

3. Все газы находятся в породах, существенно обогащенных калием, а значит и его радиоактивным изотопом ^{40}K , сопровождаемым излучением β - частиц (электронов с энергией в $0,54 \text{ MeV}$). Энергия разрыва связи C–H в метане равна $416,3 \text{ кДж/М}$ (Новиков Г.И., 1988), или $4,31 \text{ eV}$ (существенно меньше энергии электрона). Разрыв связи C–H на метил-анион и протон, т.е. по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+$, самопроизвольно осуществиться не может, поскольку только в газовой фазе на это требуется 1305 кДж/М . Повышенная плотность высокоэнергетических радиогенных электронов компенсирует недостаток энергии и обуславливает радиолиз CH_4 : происходит ионизация молекулы метана по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$ за счёт того, что, попадая в водород, электрон, разрывает пару C – H, выделяемый протон нейтрализуется по реакции $\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}$ (134 кДж/М ($1,39 \text{ eV}$)); за счёт реакции $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$ ($217,9 \text{ кДж/М}$ ($2,26 \text{ eV}$)) водород выводится из системы. Этан образуется путём объединения метильных групп $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3^+ = \text{C}_2\text{H}_6$. В результате этих частных процессов и протекает реакция $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$.

Таким образом, с учётом формирования газов в источниках имеем: $m(\text{CH}_4)_{11}: m(\text{C}_2\text{H}_4)_{11}: m(\text{C}_3\text{H}_8)_{11} \approx 1: 0,5: 0,035$ и $m(\text{CH}_4)_{12}: m(\text{C}_2\text{H}_4)_{12}: m(\text{C}_3\text{H}_8)_{12} \approx 1: 0,5: 0,006$. Природа этих отношений не совсем ясна. По результатам изучения нефтяных месторождений в газах соотношения концентрации этана и пропана соизмеримы при существенном преобладании метана. В данных условиях отношения газов разнятся на порядок и более. Подобные соотношения наблюдаются при пиролизе нефти, при котором отмечается значительное различие концентраций C2 и C3; так по [7] при пиролизе образуются CH_4 (40-45%), C_2H_6 (6-10%), C_3H_8 (1-2%), но этих соотношений недостаточно для описания наблюдаемых явлений. Приведенный материал показывает, что изученные газы нельзя назвать нафтогенными.

Проведённые исследования показывают, что в малых концентрациях алканы в соляных породах могут быть получены путём радиолиза метана, образующегося в широком диапазоне физико-химических условий.

Литература

1. Бондарь А.Д. Роль диффузии в дифференциации изотопов углерода метана Земной коры // Геохимия. 1987. 9. С. 1274-1284.
2. Макаров В.П. Способ определения глубины диффузионного фракционирования изотопов элементов природных соединений // Авт. свид. 1260906. Бюлл. изобр. открыт. 1986. № 36. С.197.
3. Макаров В.П. Основы теоретической геохронологии - Материалы XII научного семинара «Система планета земля» // М.: РОО «Гармония строения Земли и планет». 2004. С. 228-253.
4. Макаров В.П. «Явление компенсации» - новый вид связи между геологическими объектами. - Материалы I международной научно - практической конференции «Становление современной науки - 2006» // Днепропетровск. «Наука и образование». 2006. Т. 10. С. 85-115.
5. Шанина С.Н., Ковалёва О.В. Углеводородные газы включений в солях. - Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо - Востока России. Новые результаты и новые перспективы // Сыктывкар: Коми НЦ, Институт геологии. 1999. Т. IV. С. 133-134.
6. Шемли М., Перье Ж. Разделение изотопов // М.: Атомиздат. 1980. 169с.

7. Химия нефти и газа // Л.: Химия. 1989.

8. Hoefs J. Stable isotope geochemistry // Berlin-New-York. 1973. 140p.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-24.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна