

ГЕОХИМИЯ АЗОТА И УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ «ВОДА–ПОРОДА» ВО ВПАДИНАХ БАЙКАЛЬСКОГО ТИПА

С. Х. Павлов¹, К. В. Чудненко²

¹ Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, *spavlov@crust.irk.ru*

² Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, *chud@igc.irk.ru*

Вопросы, связанные с происхождением азота в составе растворенных газов пластовых вод и газовых залежей, по своей остроте не уступают дискуссионным вопросам об органическом и абиогенном происхождении углеводородов. Накопление углеводородных газов и газообразного азота в стратифицированной среде связывается с их привнесением из подкорковых глубин в процессе дегазации мантии (Современное состояние..., 2012; и др.).

Наряду с традиционным изучением нефтегазоносных бассейнов получило развитие термодинамическое моделирование углеводородных систем в геотермобарометрических условиях верхней мантии. С геологических, геохимических и физических позиций возможность существования тяжелых углеводородов в равновесном термодинамическом состоянии вне области их устойчивого метастабильного местоположения в осадочном слое была рассмотрена в работе (Чекалюк, 1967). В результате термодинамического моделирования системы С-Н выявлен энергетический барьер, который препятствует прохождению нисходящего потока тяжелых углеводородов в процессе погружения осадочных пород (Карпов и др., 1998). В то же время восходящий поток мантийных тяжелых углеводородов, проходя через энергетический барьер, разлагается на термодинамически равновесные компоненты – метан, водород и твердый углерод.

Большинство исследователей считает одним из основных источников углеводородных газов и газообразного азота органическое вещество пород, при деструкции которого выделяется их значительное количество (Современная гидрогеология..., 2010; и др.). Концентрация 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 количестве содержания азота и его пространственном распространении. Азотный, метановый и переходные от азотного к метановому типы газов широко распространены в байкальских впадинах (Исаев, 2001).

Выходы углеводородов в акватории Байкала послужили основанием для проведения поисковых работ на нефть и газ во впадинах байкальского типа. Общенаучная дискуссия о генезисе углеводородов в полной мере проявилась и в отношении происхождения нефти и газа во впадинах байкальского типа. Широкое развитие получили объяснения появления байкальской нефти, связанные с вероятностью ее образования в осадках пресноводного водоема в результате процессов рифтогенеза. Ряд исследователей привлекают неорганическую гипотезу.

Для доказательства своей правоты исследователи используют 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: углеводородов, углекислоты, азота или редких газов. В связи с этим даже убежденные

сторонники органической или абиогенной гипотезы 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 точки зрения.

Авторы данной работы не исключают возможности поступления каких-либо компонентов водных растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами с восходящими потоками флюидов метаморфического, магматического или мантийного происхождения. Цель данного исследования – максимально выявить возможности формирования растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами, в процессе физико-химических взаимодействий в системе «вода–порода».

Для выяснения процессов формирования азотно-метановых гидрокарбонатных натриевых вод, распространенных в осадочных толщах байкальских впадин, с помощью программного комплекса «Селектор» (Карпов, 1981) в его последней модификации (Чудненко, 2010) были исследованы физико-химические процессы взаимодействия воды с породами, выполняющими эту впадину. Степень протекания гидрогеохимического процесса задавалась величиной отношения порода/вода, при постоянном количестве воды, равном 1 кг, и увеличивающейся массе породы. Величина отношения порода/вода изменялась от 10^{-6} до 1 в системе, закрытой к атмосфере при $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 80$ бар.

При взаимодействии воды с породой, состав которой полностью соответствует результатам силикатного анализа, формируются высокощелочные ($\text{pH} \geq 10$) гидросиликатные марганцево-натриевые растворы, минерализация которых не превышает 400 мг/кг H_2O . На следующем этапе в состав породы были внесены изменения путем добавления летучих (C, Cl, F, S) и N в количествах, соответствующих их средним значениям в осадочных породах (Виноградов, 1962). Углерод в системе присутствует как в наиболее устойчивой его форме (графит), так и в реакционно-активной – аморфный углерод. Введение летучих позволило существенно приблизить модель к описанию реально протекающих физико-химических процессов в системе «вода–порода». В расширенной модели, содержащей графит, с увеличением степени взаимодействия происходит повышение восстановительных и щелочных свойств растворов и увеличение минерализации, максимальные значения которой при величине отношения порода/вода = 1 приближаются к 2 г/кг H_2O . Устойчивый в целом процесс может осложняться некоторыми отклонениями, происходящими в момент появления новообразованной минеральной фазы.

Стабильный рост концентрации катионов, обусловленный ростом отношения порода/вода, прекращается вначале у магния, затем у кальция и калия, что непосредственно связано с появлением в твердой фазе клинохлора, сфена и мусковита. Магний и кальций практически выводятся из раствора, а содержание калия существенно снижается. Главным катионом формирующихся растворов является натрий, содержание которого устойчиво увеличивается до момента появления в твердой фазе анальцима. Другим катионом, содержание которого непрерывно увеличивается в растворе до высоких значений, достигающих десятков мг/кг H_2O , является аммоний.

Рассматриваемые растворы имеют сложный анионный состав. Примечательно то, что, несмотря на представительное присутствие серы в породе, она незначительно представлена в растворе только в форме гидросульфидного иона и концентрируется в основном в твердой фазе в виде пирита. Содержание хлора и фтора увеличивается в растворе пропорционально величине отношения порода/вода. И если хлор сохраняет тенденцию устойчивого роста во всем исследованном интервале отношений порода/вода, то фтор, достигая высоких концентраций в растворе, начинает

перераспределяться между раствором и твердой фазой, где он аккумулируется в форме флюорита.

В достаточно широком интервале взаимодействий формируются гидросиликатно-гидрокарбонатно-карбонатные растворы. В интервале значений минерализации, соответствующем минерализации метановых вод Тункинской впадины, растворы имеют карбонатно-фторидно-гидрокарбонатный состав.

Примечательно то, что с увеличением степени взаимодействия воды с породой образуются метан и азот, которые проявляют тенденцию устойчивого роста. У азота она сохраняется во всем исследованном интервале взаимодействий. У метана, при определенной величине отношения порода/вода, рост концентраций прекращается, и его содержание начинает уменьшаться в результате перераспределения углерода между раствором и твердой фазой, где углерод аккумулируется в виде графита. Таким образом, образование наиболее устойчивой твердой минеральной фазы углерода – графита приводит к формированию не метановых, а азотных вод.

Взаимодействие воды с породой, содержащей реакционно-активный углерод в органической форме, существенно меняет как состав получаемых растворов, так и состав твердой фазы. В твердой фазе вместо графита появляется представительный ряд карбонатных минералов и на заключительном этапе взаимодействия, как и в растворах с графитом, появляется флюорит. Важное отличие растворов с органическим углеродом связано со значимыми концентрациями кальция и более высокими содержаниями калия, чем в растворах, равновесных с графитом. Ведущими катионами здесь также являются натрий и аммоний.

Растворы со значениями минерализации, отвечающей величине минерализации метановых вод Тункинской впадины, имеют гидрокарбонатный натриевый состав с высоким содержанием карбонатов, фтора и аммония. Примечательной особенностью растворов органического углерода является накопление углерода в высоких концентрациях как в окисленных его формах, в виде карбонатных и гидрокарбонатных ионов, так и в восстановленной форме, в виде метана. Сравнение составов модельных и реальных растворов, после введения поправок на содержание в породе фтора и хлора, показывает их достаточно хорошую сопоставимость, за исключением кальция, магния, аммония, гидросиликатных и карбонатных ионов.

Для того чтобы выяснить, как изменяется состав воды, которая выводится скважиной на поверхность, был осуществлен подъем модельного раствора из водоносного горизонта без взаимодействия с породой, т.е. по варианту движения по «трубе». Давление изменялось от 80 до 1 бар, температура – от 45 до 39 °С – температуры, которую имеет вода на изливе. Система закрыта к атмосфере, за исключением последнего приповерхностного резервуара, который рассматривался нами в двух альтернативных моделях: в одном случае закрытым, в другом – открытым к атмосфере.

Выяснилось, что подъем к поверхности азотно-метановой гидрокарбонатной натриевой воды с повышенным содержанием аммония и карбонатных ионов сопровождается постоянным изменением pH, минерализации, гидрокарбонатных и карбонатных ионов. Понижается щелочность, уменьшается минерализация и содержание карбонатных ионов. Особенно резкие и значительные изменения происходят при открытии раствора к атмосфере. В этом случае еще больше уменьшается щелочность и содержание карбонатных ионов, увеличивается концентрация гидрокарбонатов и минерализация. Подъем раствора к поверхности приводит к значительному уменьшению содержания аммония и гидросиликатных ионов, а открытие его к атмосфере выводит их из раствора. Раствор дегазируется, метан и азот переходят в газовую фазу.

Таким образом, происходит существенное преобразование раствора по мере движения от водоносного горизонта до поверхности. Оно приобретает более выраженный характер, если раствор на выходе представлен в виде открытой к атмосфере системы. Изменения его характеристик становятся еще более значимыми, если раствор охладить до стандартной температуры (25 °С), близко к которой обычно и проводится химический анализ проб воды в лаборатории. Прослеженные изменения объясняют, почему некоторые компоненты в различное время определяются в разных концентрациях либо не определяются вообще. Это относится к карбонатным ионам, ионам аммония и к кремнию.

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 термокаталитических 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. Все компоненты термальных вод формируются внутри системы «вода–порода», находящейся на стадии элизионного водообмена в количестве, соответствующем их реальным значениям.

Список литературы

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

Исаев В.П. О газовом палеовулканизме на Байкале // Геология нефти и газа. 2001. № 5. С. 45–50.

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

Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А., Артименко М.В. Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии // Геология и геофизика. 1998. Т. 39, № 11. С. 1518–1528.

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.

Современная гидрогеология нефти и газа (фундаментальные и прикладные вопросы): Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 85-летию А.А. Карцева. М.: ГЕОС, 2010. 533 с.

Современное состояние теории происхождения, методов прогнозирования и технологий поисков глубинной нефти. 1-е Кудрявцевские чтения: Материалы Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти. М.: ЦГЭ, 2012. 495 с.

Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии. Киев: Наукова думка, 1967. 256 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. 287 с.