

УДК 550.41

ЗНАЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ В ЭНДОГЕННОМ ОБРАЗОВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2004 г. А. И. Малышев

Представлено академиком В.А. Коротеевым 09.04.2004 г.

Поступило 09.04.2004 г.

В результате формального применения термодинамических представлений к геологическим процессам в глубинных условиях флюиды стали рассматриваться как нечто неопределенное. При рассмотрении с молекулярно-химической точки зрения открытых многокомпонентных систем эта неопределенность с состоянием флюидного вещества в условиях высоких температур и давлений исчезает. В условиях открытых систем ключевым признаком, отличающим газообразное состояние вещества от конденсированных, является стремление молекул вещества в газообразном состоянии равномерно распространиться по всему доступному пространству, тогда как для конденсированных состояний характерно формирование молекулярных агрегатов с минимальной поверхностью. Именно эта пространственная неравномерность распределения вещества в газообразном и конденсированном состояниях обуславливает ключевую роль критических фазовых переходов газ–жидкость в химической эволюции эндогенных флюидов.

Природные высокотемпературные эндогенные флюиды являются многокомпонентной смесью химических веществ с резко различными критическими параметрами (табл. 1). В условиях остывания подобных многокомпонентных систем и достижения критической температуры одного из веществ для него возникает ситуация, когда давление в его конденсате резко отличается от давления этого же вещества в составе газовой смеси. Если давление внутри конденсированной фазы вещества равно общему давлению газовой смеси, то парциальное давление газовой фазы этого же вещества всегда будет меньше общего давления газовой смеси на сумму парциальных давлений всех остальных компонентов газовой смеси. За счет различия в давлениях для газовой и конденсатной фаз любого вещества, входящего в

состав флюидной смеси, практически исключена сама возможность возникновения ситуации, в которой парциальное давление паров этого вещества будет превышать его критическое давление. Таким образом, основное условие, определяющее исчезновение различий между жидкостью и газом, – превышение критического уровня давления для данного вещества в природных многокомпонентных газовых смесях, как правило, не реализуется.

Избыточное количество вещества, достигшего критической температуры, будет сброшено в компактную форму конденсата, находящегося

Таблица 1. Критические параметры некоторых неорганических веществ [2]

Вещество	$T_{кр},$ °С	$P_{кр},$ МПа	Плотность $\rho_{кр},$ г/см ³
Ртуть (Hg)	1489.85	153.500	5.300
Селен (Se)	1316.85	38.5	1.235
Сера (S)	1039.85	18.210	0.563
Фосфор (P)	694.85	8.100	0.144
Вода (H ₂ O)	374.15	22.120	0.320
Сероуглерод (CS ₂)	278.85	7.900	0.440
Трехокись серы (SO ₃)	218.00	8.210	0.633
Фтористый водород (HF)	187.85	6.490	0.290
Двуокись серы (SO ₂)	157.50	7.880	0.524
Йодистый водород (HI)	149.85	8.220	1.090
Аммиак (NH ₃)	132.30	11.283	0.233
Сероводород (H ₂ S)	100.40	9.010	0.349
Бромистый водород (HBr)	89.80	8.510	0.807
Хлористый водород (HCl)	51.40	8.260	0.420
Двуокись углерода (CO ₂)	30.85	7.387	0.468
Кислород (O ₂)	-118.37	5.081	0.410
Фтор (F ₂)	-129.15	5.600	0.574
Окись углерода (CO)	-140.23	3.499	0.301
Азот (N ₂)	-146.90	3.399	0.304
Водород (H ₂)	-239.91	1.297	0.031
Гелий (He)	-267.95	0.229	0.069

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

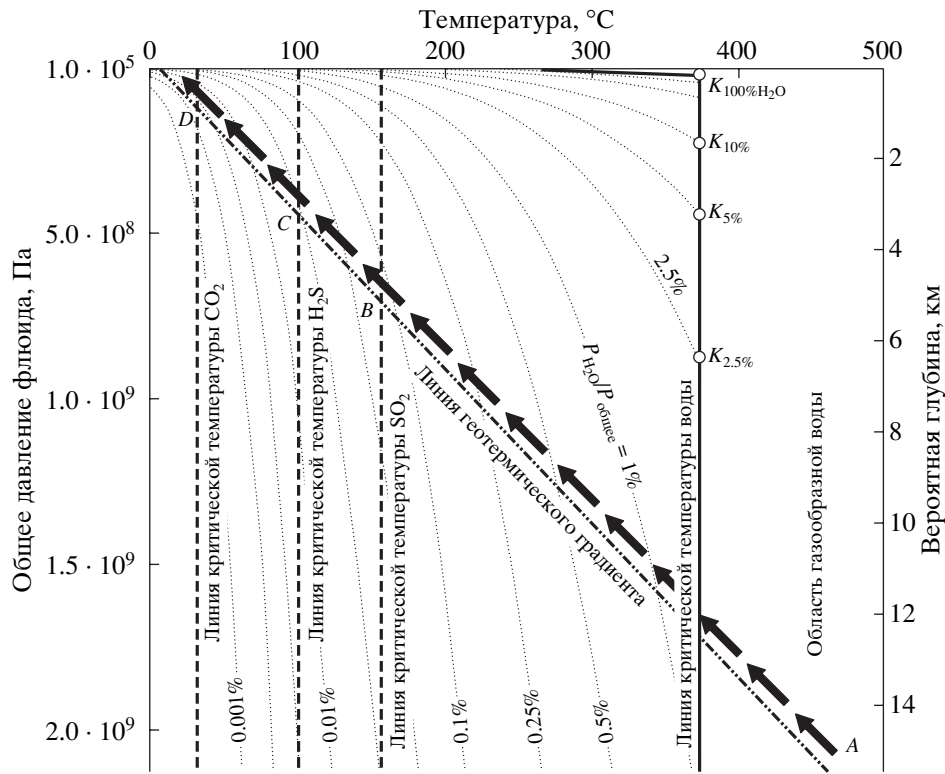


Рис. 1. *PT*-диаграмма зон водной отгонки. Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление. Пояснения – см. текст.

под общим давлением газовой смеси. При этом в составе газовой смеси останется лишь та часть вещества, которая обеспечит равенство парциального давления паров данного вещества его критическому давлению. При дальнейшем понижении температуры давление остаточных паров этого вещества будет следовать линии насыщения, тогда как избыток вещества будет сбрасываться в конденсат.

Различия в физических свойствах газовой и конденсатной составляющих флюида делают возможным их пространственное разобщение, например путем гравитационной сепарации или благодаря отрыву более мобильной газовой фазы от конденсатной части в процессе движения флюида.

Для перехода от общего флюидного давления к вероятной глубине при построении диаграммы рис. 1 использованы приведенные в работе [1] данные о превышении флюидного давления по сравнению с литостатическим эквивалентом. Эти данные получены при изучении флюидных включений в породах золоторудного месторождения Колар (Южная Индия), имеющего рекордные глубины горных выработок. Здесь было установлено, что градиенты флюидного давления изменяются от 0.33 до 6.07 бар/м. Средний градиент давления во флюидных включениях по всему 3-километровому разрезу месторождения превы-

шает свой литостатический эквивалент в пять раз (1.35 против 0.27 бар/м). На наш взгляд, эти данные вполне можно использовать для общих ориентировочных оценок, так как, перемещаясь в вышележащие горизонты, флюиды неизбежно привносят с собой некоторый избыток давления. Кроме того, довольно высокий уровень избыточного давления обеспечивает высокую динамическую активность самих флюидных систем.

Исходя из перехода от значений общего флюидного давления к вероятным глубинам и имеющимся данным о среднем геотермическом градиенте в недрах Земли, составляющем 3° на каждые 100 м, на диаграмму нанесена линия вероятного геотермического градиента. Будем считать, что флюидный поток эволюционирует в недрах Земли, находясь в температурном равновесии с вмещающими породами, т.е. после входа в область зон водной отгонки продолжает перемещаться по трассе А, и проследим за его химической эволюцией по этой трассе.

При входе в область зон водной отгонки по трассе А флюид сбрасывает в конденсат основную массу содержащейся в нем воды. В точке входа в газообразном виде остается лишь та часть воды, которая обеспечивает 1.4% общего давления флюидной смеси. Одновременно с образованием водного конденсата начинается его взаимодейст-

вие с потенциально кислыми газами. Образующиеся кислоты (HCl , H_2SO_4) сначала нейтрализуют ранее существовавший щелочной режим, а затем начинают оказывать все более сильное кислотное воздействие на вмещающие породы. В результате протекающих реакций нейтрализации образуются соли кислот, вода, а газовая часть флюида обогащается за счет этих реакций вторичным водородом. При дальнейшем движении в глубь водной отгонки остаточный состав газовой фазы обедняется парами воды, т.е. становится все более сухим. На пути дальнейшей эволюции флюида по трассе *A* находятся несколько важных геохимических барьеров. Наибольшее значение они имеют для газовой составляющей флюида.

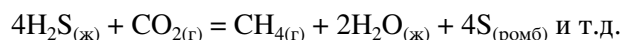
Первый геохимический барьер связан с достижением флюидом критической температуры для одного из наиболее распространенных в эндогенных флюидах газов – диоксида серы. Флюид, эволюционирующий по линии геотермического градиента (трасса *A*), пересекает линию критической температуры SO_2 на вероятной глубине около 5.1 км с относительным давлением остаточных водных паров всего 0.08%. В этих условиях газовая фаза флюида представлена в основном двуокисью углерода, первичным (имевшимся до входа в область зон водной отгонки) и вторичным (образовавшимся в ходе реакций нейтрализации) водородом и газами группы серы (H_2S , SO_2). Наличие хлороводорода в газовой смеси исключается, так как он практически полностью выводится из состава флюида при входе в область зон водной отгонки из-за активного участия соляной кислоты в реакциях нейтрализации.

При входе по трассе *A* в область зон отгонки диоксида серы в точке входа он сбрасывается в конденсат до уровня остаточного парциального давления 1.1% от общего давления газовой смеси. Если исходное содержание SO_2 было существенным (5–15%), то в точке входа образуется слой конденсата диоксида серы, сквозь который вынуждены фильтроваться все остальные газы. В конечном счете в зоне отгонки диоксида серы происходят вывод из состава газовой составляющей избытка этого газа и дополнительное обогащение газовой смеси вторичным водородом.

Следующий геохимический барьер на пути эндогенных газов связан с критической температурой сероводорода – 100.4°C. В область зон сероводородной отгонки движущийся по линии геотермического градиента (трасса *A*) флюид входит на вероятной глубине 3.2 км (точка *C*). В точке входа остаточное парциальное давление паров воды составляет всего 0.024% от общего флюидного давления, паров диоксида серы – 0.63%. Поэтому в составе газовой фазы флюида доминируют двуокись углерода, водород и сероводород. Однако на входе в область зон сероводородной от-

гонки его содержание в газовой фазе скачкообразно уменьшается до уровня остаточного парциального давления, составляющего 2.06% от общего флюидного давления, тогда как весь избыток сбрасывается в конденсат с образованием на пути газового потока области зон сероводородной отгонки.

Эта область очень важна не только с теоретической, но и с практической точки зрения, так как при фильтрации двуокиси углерода сквозь сероводородный конденсат происходит образование углеводородного сырья с одновременным образованием воды и самородной серы:



Образующиеся в зоне сероводородной отгонки сравнительно тяжелые простейшие углеводороды, начиная с бутана и бутилена, формируют углеводородный конденсат. Так как критические давления этих соединений относительно невелики (табл. 2), то их остаточные парциальные давления имеют очень низкий уровень. Повышенные температура и общее флюидное давление способствуют дальнейшим реакциям полимеризации углеводородов с образованием более тяжелых соединений. Более легкие углеводороды, такие, как метан, этан, этилен, пропан и пропилен, имея более низкие критические температуры, полностью остаются в газообразном состоянии. Фильтруясь через конденсат более тяжелых углеводородов, они частично поглощаются в ходе реакций полимеризации. Оставшаяся часть продолжает эволюцию в составе газовой фазы флюида.

Однако два последних из перечисленных выше легких углеводородных соединений – пропан и пропилен – недалеко уходят по трассе эволюции флюида от места их первичного образования в зоне сероводородной отгонки. Пропан достигает своей критической температуры 96.67°C почти сразу после зоны сероводородной отгонки – на вероятной глубине 3.06 км. Чуть дальше по трассе флюида, на вероятной глубине 2.9 км, расположена зона отгонки пропилена, имеющего чуть более низкую критическую температуру.

Последняя чрезвычайно важная зона на пути эволюции остаточных газов эндогенных флюидов расположена на вероятной глубине около 860 м. Здесь достигается критическая температура 30.85°C для двуокиси углерода. При входе в эту зону остаточные газы эндогенного флюида состоят в основном из CO_2 , H_2 и в меньшей степени из легких летучих углеводородов. Уровень давления остаточных паров воды в точке входа флюида в эту зону (точка *D* на диаграмме рис. 1) составляет лишь около 0.004% от общего флюидного давления, давление остаточных паров SO_2 0.4%, H_2S 1.9%. Предельно возможные давления углеводородов, находящихся при температурах ниже критических, приведены в табл. 2. На входе в зону давление паров CO_2 скачкообразно уменьшается до

Таблица 2. Критические параметры простейших углеводородных соединений [2] и их предельно возможные парциальные давления относительно общего давления газовой смеси в точках *C* и *D* диаграммы рис. 1

Вещество	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$P_{кр}, \text{МПа}$	Плотность $\rho_{кр}, \text{г/см}^3$	Предельное парциальное давление, %	
				точка <i>C</i>	точка <i>D</i>
Метан (CH ₄)	-82.55	4.630	0.160	100.000	100.000
Этан (C ₂ H ₆)	32.30	4.870	0.203	100.000	3.997
Этилен (C ₂ H ₄)	9.21	5.066	0.227	100.000	100.000
Пропан (C ₃ H ₈)	96.67	1.514	0.217	100.000	0.482
Пропилен (C ₃ H ₆)	91.85	4.620	0.233	100.000	1.126
Бутан (C ₄ H ₁₀)	152.01	3.797	0.228	0.335	0.242
Бутилен (C ₄ H ₈)	146.45	4.020	0.234	0.417	0.294
Пентан (C ₅ H ₁₂)	196.75	3.369	0.237	0.135	0.072
Пентен (C ₅ H ₁₀)	191.59	4.050		0.171	0.088
Гексан (C ₆ H ₁₄)	234.25	2.970	0.233	0.056	0.023

предельно возможного критического уровня, соответствующего в данной точке 6.2% от общего флюидного давления. Весь избыток двуокиси углерода сбрасывается в конденсат, сквозь который происходит фильтрация водорода, сопровождающаяся образованием воды и углеводородов:



Образование углеводородов происходит и при фильтрации сквозь конденсат двуокиси углерода остаточного сероводорода. Но поскольку его содержание в остаточных газах не превышает 2%, то общее количество образующейся при этом серы сравнительно невелико. Легкие углеводороды, фильтруясь сквозь углеводородный конденсат, частично поглощаются за счет реакций углеводородной полимеризации.

В описанных выше зонах образование углеводородов конденсируется и поглощается значительная часть остаточных газов эндогенного флюида. В результате динамическая активность флюидной системы резко падает и появляется тенденция накопления углеводородного сырья в благоприятных геологических структурах – нефтяных ловушках.

Таким образом, исходя из элементарных молекулярно-химических представлений мы проследили эволюцию газовой фазы эндогенных флюидов в условиях температурного равновесия с вмещающими породами. Как выяснилось, конечным результатом этой эволюции является образование углеводородного сырья, протекающее в зонах, которые можно назвать зонами сероводородной (точка *C*) и углекислотной (точка *D*) отгонки. В меньшей степени образование углеводородов происходит в промежутке между этими зонами

(участок *CD*). Сероводородная и углекислотная зоны образования углеводородов отличаются друг от друга температурой (100.4 и 30.85°C), давлением и соответственно вероятной глубиной залегания (3.2 км и 860 м). В сероводородной зоне происходит образование более тяжелых углеводородов и довольно значительно их заражение самородной серой – побочным продуктом реакций углеводородообразования в этой зоне. Какая из этих зон имеет ведущее значение, полностью зависит от того, насколько велика концентрация сероводорода непосредственно перед входом в зону сероводородной отгонки. При содержании H₂S менее 2% образование углеводородов происходит исключительно в углекислотной зоне, так как образование сероводородной зоны в этом случае невозможно. При высоких концентрациях сероводорода, напротив, все более значительная часть углекислоты поглощается в сероводородной зоне, тогда как углекислотная зона вырождается и ее значение падает.

Работа выполнена при поддержке по Программе фундаментальных исследований по Отделению наук о Земле РАН “Генетические особенности и условия формирования крупных и суперкрупных месторождений стратегических видов минерального сырья и проблемы их комплексного освоения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А. // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 6. С. 520–529.
2. Физические величины: Справочник. М.: Энергатоиздат, 1991. 1232 с.