

## Полное и метастабильное равновесие углеводородов в земной коре и верхней мантии

В.А.БЫЧИНСКИЙ, И.К.КАРПОВ, А.В.КОПТЕВА, К.В.ЧУДНЕНКО (Институт геохимии СО РАН)

Естественная трансформация тяжелых углеводородов в условиях земной коры — это их необратимое преобразование в кероген и газ, состоящий преимущественно из метана и его легких гомологов [21, 22, 39, 41]. Поэтому первые опыты физико-химического моделирования углеводородных систем закономерно приводили к тривиальному выводу — в земной коре в равновесии сосуществуют только метан и графит (твердый углерод) [25]. Результаты расчетов были предопределены тем, что не учитывались те количественные термодинамические ограничения, которые управляют устойчивым (в масштабах геологического времени) метастабильным существованием тяжелых углеводородов в условиях земных недр. Возможность приложения методов равновесной термодинамики к моделям углеводородных систем в геотермобарометрических условиях верхней мантии с геологических, геохимических и физических позиций впервые была обоснована и практически реализована в середине 60-х годов Э.Б.Чекалюком [15]. В 1980 г. Э.Богданович, возвращаясь к проблеме метастабильной устойчивости углеводородов, писал: «... благодаря низкой температуре кинетика распада углеводородов нефти здесь сильно заторможена, так же как, например, кинетика превращения алмаза в графит в условиях, близких к атмосферным. Поэтому алмазы и нефть существуют на поверхности Земли, невзирая на тенденцию к деструкции. Однако синтез алмазов и нефти из элементов в атмосферных условиях запрещен законами термодинамики, ибо в зоне, где эти законы требуют распада соединения на составляющие его элементы, не может быть и речи о его синтезе из тех же элементов» [16, с. 270]. К сожалению, отношение к результатам таких исследований у большинства геохимиков-нефтяников было скептическое, из-за подавляющего влияния биогенной теории на воззрения о происхождении нефти [5].

За прошедшую четверть века представления о происхождении углеводородов изменились, накоплено огромное количество геолого-геохимических данных, подтверждающих генетическую связь углеводородов с глубинными процессами, разработаны методы компьютерного моделирования, позволившие на принципиально новой основе исследовать те термодинамические ограничения, которые управляют устойчивым существованием тяжелых углеводородов в земной коре и верхней мантии. В отечественной и зарубежной печати известно большое число работ, в которых компьютерное моделирование углеводородных систем применялось как самостоятельное средство исследования. Назовем те статьи, где с помощью методов минимизации свободной энергии Гиббса получены наиболее важные результаты. В работах Н.Такача [40] и К.Баркера [18, 19] рассмотрены особенности равновесного состава природного газа, формирующегося в глубинных резервуарах, отличающихся друг от друга литолого-геохимическими характеристиками и термобарическими условиями. Физико-химические расчеты показали, что независимо от химического состава систем и уров-

ня их метастабильности (т.е. допускается равновесие с графитом или нет) нефть термодинамически неустойчива во всем диапазоне изученных температур и давлений. В равновесной смеси газов наиболее устойчивы метан, водород и углекислый газ, формирующиеся в резервуарах, содержащих карбонаты [18, 19, 40]. Высказанное на основе экспериментальных исследований и термодинамических расчетов предположение Г.Планше [34] о существовании ограниченного во времени периода, когда на фоне необратимого процесса преобразования тяжелых углеводородов в метан и графит свободная энергия смеси нефтеподобных углеводородов стремится к локальному минимуму, отвечает представлениям о метастабильном равновесии таких углеводородов в земной коре. Наряду с теоретическими расчетами [35, 36, 37], существует обширный петрогеохимический материал, свидетельствующий о присутствии тяжелых углеводородов в мантийных породах. Появились убедительно аргументированные данные о преобладании в глубинном органическом веществе соединений с углеродным числом  $C_{20+}$  [38], которые ранее в термодинамических моделях не учитывались [4].

Обсуждение проблемы термодинамической устойчивости углеводородов [6, 18, 19, 34, 35, 37, 38] позволяет сделать важный, имеющий общенаучное значение вывод: в условиях земной коры тяжелые углеводороды неравновесны, и время их «жизни» контролируется условиями существования, или «факторами состояния» системы (по Д.С.Коржинскому). Тем не менее, четкие представления о генетической сущности необходимых и достаточных условий метастабильного равновесия, выраженные в конкретных конструкциях структуры физико-химических моделей, алгоритмах решения задач химического массопереноса в системах с различным типом равновесия, феноменологических и эмпирических ограничениях отсутствуют. Таким образом, геохимические и экспериментальные изыскания, свидетельствующие о значительном расширении спектра углеводородов, присутствующих в глубинных породах [1, 2, 4, 13, 30, 31, 38], а также новейшие термодинамические данные [23, 27] дают возможность, на основе современных компьютерных средств моделирования физико-химических процессов [9, 10, 24, 28, 29], решить фундаментальную геохимическую проблему — выявление термодинамических условий полного и метастабильного равновесия углеводородов в земной коре и верхней мантии.

**Постановка задачи и методические особенности термодинамического моделирования углеводородных систем.** Закономерности, согласно которым устанавливаются равновесия в гетерогенных, многофазных системах, включающих эндогенный флюид, имеют общегеологическое значение, так как эти преобразования служат первопричиной происхождения различных углеводородных скоплений во вмещающих породах. Здесь уместно отметить, что химические анализы газовой фазы неизменных ультраосновных пород

[11, 17, 26] определенно указывают на доминирование в их составе двух элементов Н и С. Эти и некоторые другие данные [38] подтверждают возможность модельного представления системой С—Н флюидной фазы глубинных ультраосновных пород в земной коре и верхней мантии. Несмотря на свою простоту, она достаточно точно отображает наиболее характерные особенности превращения углеводородов в различных условиях их существования.

Исследователям, использующим методы физико-химического моделирования, хорошо известно решающее значение полноты списка исходных веществ. Примером могут служить модели углеводородных систем с сокращенным списком зависимых компонентов. Так, сравнение равновесных составов моделей систем С—Н [15] и С—Н—О [13] показывало, что результаты расчетов в интервале температур и давлений от 25°C, 0,1 МПа до 1000°C, 4·10<sup>3</sup> МПа совпадают, но существенно различаются, если температура и давление становятся выше. Причина в том, что в модели С—Н—О перечень алканов ограничен деканом. Поэтому по сравнению с предыдущими моделями [7, 10, 13], в которых набор тяжелых углеводородов ограничивался эйкозаном (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>), рабочий список веществ, потенциально возможных в полном и метастабильном равновесии, был значительно расширен. Газы и жидкие углеводороды (72 и 67 компонентов соответственно) представлены: алканами — 40, циклоалканами — 6, аренами (ароматические углеводороды) — 25. Кроме того, в список газов добавлены водород и легкие алканы C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>. Твердые фазы представлены графитом и алмазом (табл. 1). Как установлено предварительными численными экспериментами, дальнейшее расширение списка за счет тяжелых алканов не оказывает влияния на результаты и выводы настоящего исследования.

Основные отличия представленной здесь термодинамической модели углеводородного флюида состоят в следующем. Нами использованы внутрисогласованные термодинамические данные из работы [27], включающие изобарно-изотермический потенциал, энтальпию образования из элементов и стандартную энтропию в стандартном состоянии (298,15 К, 0,1 МПа), молекулярный объем, молекулярную массу (см. табл. 1).

Выбор аналитической формы уравнения изобарной теплоемкости  $C_p$ , позволяющего рассчитывать приращения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в заданных температурных интервалах, играет важную роль. От него зависит точность представления первичных экспериментальных данных и возможности их экстраполяции в область высоких температур. Линейная экстраполяция  $C_p$  по уравнению Майера-Келли [27], которое использовал в своей работе Г. Хельгесон, приводит к значительной систематической погрешности определения изобарно-изотермических потенциалов образования неорганических веществ в области температур выше 800°C. Поэтому расчет стандартных термодинамических характеристик проводился по наиболее надежному в настоящее время уравнению теплоемкости Бермана-Брауна [20]. Коэффициенты уравнения теплоемкости (см. табл. 1), рассчитанные с помощью регрессионного анализа, показали наилучшие экстраполяционные возможности до температуры 3000°C. Температурные зависимости теплоемкости углеводородных газов, вычисленные с помощью уравнений Майера-Келли и Бермана-Брауна, сопоставлены на рис. 1, А, Б. Общий вид уравнения теплоемкости, используемого в расчетном модуле Селектор-С:  $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2 + e \cdot T^{-3} + f \cdot T^3 + g \cdot T^{-0,5} + h \cdot T^{-1} + i \cdot \ln T$ .

Критические параметры ( $V_C$ ,  $Z_C$ ,  $P_C$  и  $T_C$ ) и фактор ацентричности Питцера  $\omega$  (см. табл. 1) были получены по эмпирическим корреляциям их значений [27], с помощью множественной регрессии. Изотермические изменения термодинамических свойств газов и жидкостей по давлению от стандартного состояния ( $P=0,1$  МПа) рассчитывались программным модулем FGL (Fluid—Gas—Liquid) [3], встроенным в программный комплекс Селектор-*W*. Фугитивность газовой смеси рассчитывалась по модели псевдопараметрического приближения [32]. Работоспособность модели оценивалась по степени согласованности результатов расчета равновесного состава флюида, в  $P$ - $T$ -точке 1000°C и 6·10<sup>3</sup> МПа с данными аналитическими исследованиями углеводородных включений в мантийных ксенолитах [38].

Система С—Н исследовалась по трем геобаротермам, условно названным низкой (холодной), средней и высокой (горячей). В каждой расчетной точке (34 в каждой геобаротерме [7]) были определены равновесные составы углеводородных систем, исходное атомное отношение Н и С в которых изменялось в пределах  $1 \leq H/C \leq 4$ .

Наша цель — не детальный анализ уровней энергетического перепада между метастабильным и равновесным состоянием системы С—Н. В настоящей статье мы сделаем ориентировочную оценку равновесного состояния и метастабильной устойчивости тяжелых углеводородов в зависимости от  $P$ - $T$ -условий, считая, что валовой состав С—Н системы в метастабильном состоянии можно записать как C<sub>6</sub>H<sub>10,92</sub>, (Н/С 1,82), а в равновесном состоянии система представлена тетракантаном C<sub>40</sub>H<sub>82</sub> (Н/С 2,05).

**Результаты моделирования.** Рассмотрим модели полного термодинамического равновесия. Расчетами, выполненными на основе новых термодинамических данных, подтверждено установленное ранее существование сравнительно узкой зоны превращения тяжелых углеводородов в метан с примесью его ближайших гомологов [7, 38]. Эта зона (рис. 2) — верхняя граница термодинамически равновесного сосуществования тяжелых углеводородов (система с Н/С=2,05) с твердым углеродом (графит и алмаз). Увеличение Н/С приводит к росту содержания легких углеводородов и водорода. Тем не менее, если Н/С < 2,2, то флюид состоит преимущественно из тяжелых углеводородов C<sub>20</sub>—C<sub>40</sub>. В системе с Н/С ≤ 2,6 флюид ниже зоны превращения содержит не менее 40% (весовое содержание) алканов C<sub>6</sub>—C<sub>19</sub> (рис. 3).

Модели полного термодинамического равновесия в системе газ—нефть—остаточное углеводородное вещество убедительно доказали, что выше зоны перехода, в условиях осадочного слоя земной коры углеводороды системы С—Н распадаются на термодинамически равновесные конечные продукты — графит, метан (с примесью его ближайших гомологов) и водород. Следовательно, физико-химическое моделирование, учитывающее метастабильное существование углеводородных систем, возможно только с дополнительными ограничениями. Таких ограничений два.

**Первое ограничение.** В условиях относительно низких температур и давлений в углеводородных системах полное равновесие не достигается, так как процессы декомпозиции тяжелых углеводородов протекают медленно даже в масштабе геологического времени. Скопления нефти и газоконденсата на глубинах 3—6 км и месторождения газов на глубинах 8—10 км существуют метастабильно. По ориентировочным оценкам у нефтяных углеводородов пе-

1. Термодинамические свойства газов и конденсирующихся веществ модели системы С—Н и перацпроксимированные уравнения теплоемкости

Класс, название	Формула	Параметры уравнения теплоемкости										Критические параметры					
		$\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$	$\Delta G_{f,298,15}^{\circ}$	$S_{298,15}^{\circ}$	$a$	$c \cdot 10^{-5}$	$e \cdot 10^{-7}$	$g \cdot 10^{-1}$	$T_c$	$P_c$	$K_z$	$V_c$	$W$				
<i>Алканы</i>																	
Метан	CH <sub>4</sub>	-17801	-12047	44,54	46,218	31,973	-43,461	-99,601	190,55	45,99	0,288	99	0,08				
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20201	-7887	55,14	68,795	30,702	-36,480	-133,115	270,42	46,62	0,284	146,9	0,123				
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25132	-5886	64,50	91,766	29,730	-30,059	-166,255	354,78	41,48	0,279	203,8	0,166				
<i>n</i> -Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-30062	-3887	73,86	117,333	35,904	-35,213	-208,742	420,34	37,05	0,275	260,6	0,21				
<i>n</i> -Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-34993	1886	83,22	148,776	49,185	-50,479	-270,062	472,77	33,5	0,271	317,5	0,254				
<i>n</i> -Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-39924	112	92,58	169,969	47,797	-43,983	-298,841	515,64	30,48	0,267	374,4	0,297				
<i>n</i> -Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-44854	2114	101,94	192,066	47,585	-39,138	-330,345	551,35	27,86	0,262	431,3	0,341				
<i>n</i> -Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-49785	4112	111,30	214,083	47,173	-34,049	-361,489	581,56	25,57	0,258	488,2	0,385				
<i>n</i> -Нонан	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-54716	6113	120,66	236,115	46,794	-29,017	-392,687	607,45	23,51	0,254	545,1	0,428				
<i>n</i> -Декан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-59646	8115	130,01	258,076	46,250	-23,690	-423,629	629,88	21,67	0,249	601,9	0,472				
<i>n</i> -Ундекан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-64577	10116	139,37	280,083	45,812	-18,551	-454,737	649,5	19,98	0,245	658,8	0,516				
<i>n</i> -Додекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-69508	12114	148,73	302,172	45,570	-13,769	-486,141	666,81	18,42	0,241	715,7	0,56				
<i>n</i> -Тридекан	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-74439	14115	158,09	324,156	45,082	-8,545	-517,167	682,2	16,92	0,236	772,6	0,603				
<i>n</i> -Тетрадекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	-79369	16114	167,45	349,884	53,312	-18,974	-561,606	695,96	15,57	0,232	829,5	0,647				
<i>n</i> -Пентадекан	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	-84300	18115	176,81	367,868	43,481	3,072	-578,295	708,35	14,53	0,228	886,4	0,691				
<i>n</i> -Гексадекан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-89231	20113	186,17	389,583	42,351	9,444	-608,325	719,55	13,73	0,223	943,2	0,734				
<i>n</i> -Гептадекан	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	-94161	22115	195,53	411,666	42,089	14,271	-639,706	729,74	12,45	0,219	1000,1	0,778				
<i>n</i> -Октадекан	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	-99092	24113	204,89	434,123	42,714	17,465	-672,426	739,04	11,49	0,215	1057	0,822				
<i>n</i> -Нонадекан	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	-104023	26114	214,25	456,33	41,905	23,267	-702,962	747,56	10,61	0,21	1113,9	0,865				
<i>n</i> -Эйкозан	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	-108953	28115	223,60	477,898	41,289	28,72	-733,789	755,4	9,74	0,206	1170,8	0,909				
<i>n</i> -Генэйкозан	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	-113884	30116	232,96	499,954	40,962	33,662	-765,07	762,64	10	0,202	1227,7	0,953				
<i>n</i> -Докозан	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	-118815	32114	242,32	521,975	40,563	38,726	-796,231	769,34	9,55	0,198	1284,6	0,997				

Класс, название	Формула	Параметры уравнения теплоемкости							Критические параметры					
		$\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$	$\Delta G_{f,298,15}^{\circ}$	$S_{298,15}^{\circ}$	$a$	$c \cdot 10^{-5}$	$e \cdot 10^{-7}$	$g \cdot 10^{-1}$	$T_c$	$P_c$	$K_z$	$V_c$	$W$	
<i>n</i> -Трикозан	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	-123746	34115	251,68	544,018	40,208	43,715	-827,468	775,56	9,05	0,193	1341,5	1,04	
<i>n</i> -Тетракозан	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	-128676	36114	261,04	566,115	39,980	48,475	-858,896	781,35	8,59	0,189	1398,3	1,084	
<i>n</i> -Пентакозан	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	-133607	38115	270,40	587,859	38,936	54,700	-889,066	786,75	8,16	0,185	1455,2	1,128	
<i>n</i> -Гексакозан	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	-138538	40113	279,76	609,92	38,598	59,661	-920,33	791,81	7,75	0,18	1512,1	1,171	
<i>n</i> -Гептакозан	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	-143468	42115	289,12	631,963	38,251	64,630	-951,569	796,55	7,37	0,176	1568,9	1,215	
<i>n</i> -Октакозан	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	-148399	44113	298,48	653,941	37,737	69,910	-982,568	801	7,02	0,172	1625,9	1,259	
<i>n</i> -Нонакозан	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	-153330	46114	307,84	675,750	36,852	75,840	-1012,972	805,19	6,68	0,167	1682,7	1,302	
<i>n</i> -Триаконтан	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	-158260	48116	317,19	698,193	37,423	79,17	-1045,641	809,15	6,37	0,163	1739,6	1,346	
<i>n</i> -Гентриаконтан	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	-163191	50117	326,55	719,837	36,142	85,822	-1075,449	812,88	6,07	0,159	1796,5	1,390	
<i>n</i> -Дотриаконтан	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	-168122	52115	335,91	741,715	35,41	91,483	-1106,098	816,41	5,79	0,154	1853,4	1,434	
<i>n</i> -Тригтриаконтан	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	-173053	54116	345,27	763,984	35,574	95,545	-1138,139	819,75	5,52	0,15	1910,3	1,477	
<i>n</i> -Тетрагтриаконтан	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	-177983	56115	354,63	785,855	34,828	101,231	-1168,764	822,92	5,27	0,146	1967,1	1,521	
<i>n</i> -Пентагтриаконтан	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	-182914	58116	363,99	807,713	34,042	106,994	-1199,335	825,94	5,03	0,141	2024,0	1,565	
<i>n</i> -Гексагтриаконтан	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	-187845	60114	373,35	829,932	34,081	111,271	-1231,171	828,8	4,8	0,137	2080,9	1,608	
<i>n</i> -Гептагтриаконтан	C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>	-192775	62116	382,71	851,943	33,653	116,392	-1262,293	831,53	4,58	0,133	2137,8	1,652	
<i>n</i> -Октагтриаконтан	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	-197706	64114	392,07	873,758	32,783	122,293	-1292,718	834,14	4,37	0,129	2194,7	1,696	
<i>n</i> -Нонагтриаконтан	C <sub>39</sub> H <sub>80</sub>	-202637	66115	401,43	895,773	32,353	127,426	-1323,849	836,62	4,17	0,124	2251,6	1,739	
<i>n</i> -Тетракоктан	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	-207567	68117	410,78	917,716	31,767	132,828	-1354,728	838,99	3,98	0,12	2308,4	1,783	
<i>Циклоалканы</i>														
Циклопропан	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	12729	24965	56,78	70,84	6,168	4,941	-114,286	398,25	55,75	0,282	170	0,180	
Циклобутан	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6781	26745	63,46	103,639	20,531	-11,447	-181,495	460,00	49,85	0,274	210	0,189	
Циклопентан	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	-18260	9468	70,03	135,092	31,39	-21,956	-245,593	511,60	45,08	0,276	260	0,204	
Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-29422	7644	71,31	178,618	53,698	-49,229	-336,912	553,50	40,73	0,273	308	0,217	
Циклогепта	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	-28219	15427	81,85	197,75	47,474	-34,763	-360,111	604,30	38,40	0,267	351	0,214	
Циклооктан	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	-29730	21895	87,69	230,741	65,932	-60,914	-428,559	647,20	35,70	0,269	396	0,228	

Класс, название	Формула	Параметры уравнения теплоемкости										Критические параметры					
		$\Delta H_{1798,15}^{\circ}$	$\Delta G_{1798,15}^{\circ}$	$S_{298,15}^{\circ}$	$a$	$c \cdot 10^{-5}$	$e \cdot 10^{-7}$	$g \cdot 10^{-1}$	$T_c$	$P_c$	$K_z$	$V_c$	$W$				
<i>Метил и алкил-бензолы</i>																	
Бензол	$C_6H_6$	19804	31003	64,37	94,167	-5,223	28,54	-136,64	560,68	47,9	0,268	257,2	0,211				
Толуол	$C_7H_8$	12053	29471	76,12	123,426	9,287	10,614	-194,937	592,18	40,89	0,266	317,2	0,256				
Этилбензол	$C_8H_{10}$	6953	31049	86,32	148,147	12,851	9,736	-234,233	618,16	35,67	0,264	377,2	0,301				
Пропилбензол	$C_9H_{12}$	2022	33050	95,68	169,213	12,71	13,983	-262,771	640,04	31,63	0,262	437,2	0,345				
Бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	-2909	35048	105,04	204,788	31,564	-9,512	-336,711	658,68	28,41	0,261	497,2	0,390				
Пентилбензол	$C_{11}H_{16}$	-7840	37049	114,40	226,712	30,931	-4,017	-367,522	674,77	25,79	0,259	557,2	0,435				
Гексилбензол	$C_{12}H_{18}$	-12770	39051	123,75	248,497	29,97	2,073	-397,833	688,78	23,61	0,257	617,2	0,480				
Гептилбензол	$C_{13}H_{20}$	-17701	41052	133,11	270,651	29,886	6,562	-429,47	701,11	21,77	0,255	677,2	0,524				
Октилбензол	$C_{14}H_{22}$	-22632	43050	142,47	292,724	29,604	11,41	-460,814	712,08	20,2	0,253	737,2	0,569				
Нонилбензол	$C_{15}H_{24}$	-27562	45052	151,83	314,758	29,235	16,417	-492,02	721,77	18,83	0,251	797,2	0,614				
Децилбензол	$C_{16}H_{26}$	-32493	47050	161,19	336,742	28,721	21,694	-523,01	730,52	17,64	0,249	857,2	0,658				
Ундецилбензол	$C_{17}H_{28}$	-37424	49051	170,55	358,741	28,267	26,858	-554,09	738,41	16,6	0,247	917,2	0,7035				
Додецилбензол	$C_{18}H_{30}$	-42354	51050	179,91	380,7	27,721	32,189	-585,028	745,57	15,670	0,245	977,2	0,7482				
Тридецилбензол	$C_{19}H_{32}$	-47285	53051	189,27	402,774	27,437	37,05	-616,375	752,1	14,83	0,243	1037,2	0,7929				
Тетрадецилбензол	$C_{20}H_{34}$	-52216	55049	198,63	424,694	26,8	42,542	-647,171	758,07	14,09	0,242	1097,2	0,837				
1,2-Диметилбензол	$C_8H_{10}$	4603	29478	83,71	150,840	24,861	-9,890	-247,976	630,33	37,34	0,263	369	0,314				
1,3-Диметилбензол	$C_8H_{10}$	4152	28848	84,31	153,277	26,735	-11,984	-256,665	617,05	35,36	0,263	374	0,331				
1,4-Диметилбензол	$C_8H_{10}$	4302	28998	84,31	150,926	21,113	-3,221	-247,239	616,23	35,11	0,26	376	0,331				
Метилциклогексан	$C_7H_{14}$	-35667	7836	82,33	201,378	57,375	-53,663	-368,684	572,1	34,75	0,269	368	0,233				
Метилциклопентан	$C_6H_{12}$	-25970	8147	81,20	163,180	45,939	-42,833	-297,932	553,50	40,73	0,273	308	0,217				
<i>Углеводороды других классов</i>																	
Нафталин	$C_{10}H_8$	36080	53440	80,22	144,3	-5,066	35,69	-207,8	572,1	34,75	0,269	368	0,233				
1-Метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	27930	52030	90,21	167,9	-1,708	34,1	-243	772	35,2	0,25	445	0,334				
Дифенил	$C_{12}H_{10}$	43520	66940	93,85	172,5	-13,25	52,32	-239,1	789	38	0,295	502	0,364				

Класс, название	Формула	Параметры уравнения теплоемкости										Критические параметры				
		$\Delta H_{г/ж,15}^0$	$\Delta G_{г/ж,15}^0$	$S_{298,15}^0$	$a$	$c \cdot 10^{-5}$	$e \cdot 10^{-7}$	$g \cdot 10^{-1}$	$T_c$	$P_c$	$K_z$	$V_c$	$W$			
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	53700	77782,5	94,6	168,5	-5,917	41,68	-242,7	883	37,6	0,398	534	0,553			
Фенатрен	$C_{14}H_{10}$	48400	72557	94,35	168,5	-5,917	41,68	-242,7	878	37,6	0,398	534	0,563			
Газ-С	$C$	171288	160431	37,787	-4,815	-0,7195	0,4701	7,416	12341	4244	0,144	25,5	1,3			
Газы																
Водород	$H$	52103	48585	27,418	4,97	0	0	0	19,6	7,1	0,235	53,2	-0,45			
Газ-Н	$H_2$	0	0	31,233	-21,37	-1,305	0,8025	17,62	33,2	12,8	0,305	65,0	-0,22			
Конденсированные фазы																
Алмаз	$C$	682,747	0,565	4,237	0	-2,341	0	0								
Углерод	$C$	0	1,372	0,6748	0	0	0	-6625								

<sup>1</sup> Данные взяты из справочника [12].

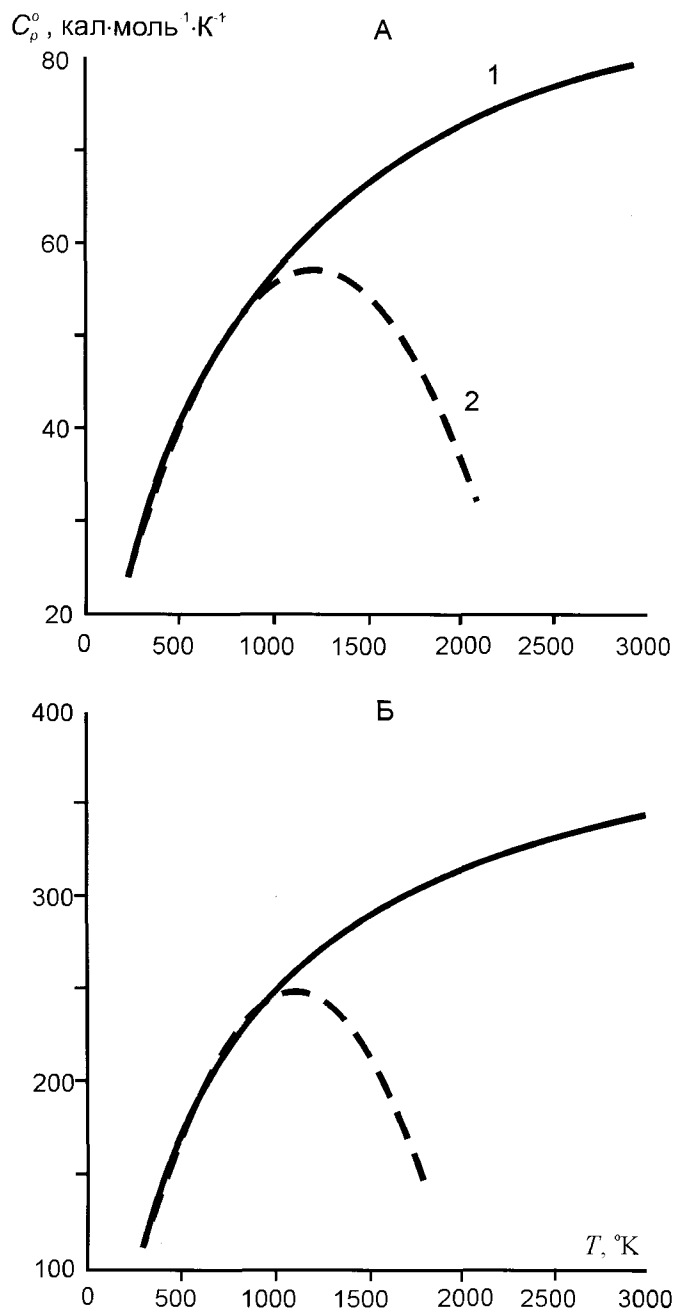


Рис. 1. Молярная теплоемкость ( $C_p^0$ ) *n*-бутана (А) и *n*-эйкозана (Б) как функция температуры (0,1МПа):

значения  $C_p^0$ , рассчитанные по уравнению: 1 — Бермана-Брауна, 2 — Майера-Келли

риод полураспада в интервале 170—230°C составляет 220 млн.лет [13, 14]. Этот температурный интервал соответствует глубине 8—12 км, т.е. низам осадочного чехла земной коры. Скорость превращений тяжелых углеводородов в метан и твердый углерод резко возрастает с повышением температуры. В зоне перехода от земной коры к верхней мантии в диапазоне 300—500°C период полураспада измеряется десятками тысяч лет, что делает невозможным длительное существование здесь очагов скопления тяжелых углеводородов. Таким образом, продолжительное (в масштабах геологического времени) сохранение или быстрый распад природных углеводородов кон-

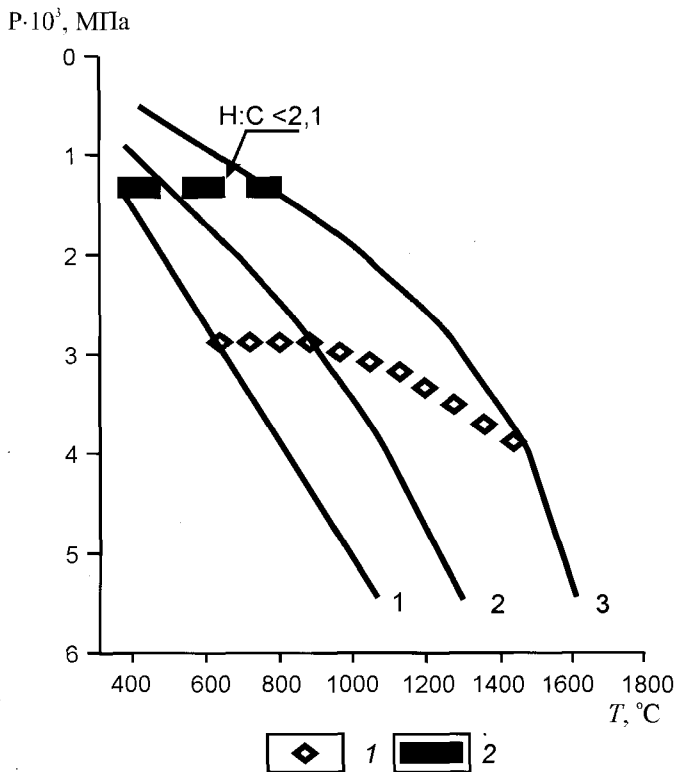


Рис. 2. Зависимость устойчивости тяжелых углеводородов от Н/С в восходящем флюиде и  $P$ - $T$ -условий земных недр:

1 — фазовый переход алмаз—графит; 2 — зона перехода тяжелые углеводороды—метан; полоса проведена по изоконцентрате содержания (%) тяжелых углеводородов >50%; геобаротермы: 1 — низкая, 2 — средняя, 3 — высокая

тролируется кинетикой их превращения в термодинамически равновесные вещества: метан с примесью этана, водород и твердый углерод. Опираясь на обобщенные данные геолого-геохимических наблюдений, можно предположить, что переход от полного равновесия к метастабильному существованию углеводородов находится в диапазоне температур 200—300°C. Данное ограничение — эмпирическое.

**Второе ограничение** (наиболее важное), непосредственно связанное с термодинамической постановкой проблемы. Чтобы рассчитать метастабильное равновесие в системе С—Н, представленной жидкими углеводородами, методом минимизации свободной энергии в диапазоне температур 70—300°C, необходимо исключить из списка компонентов потенциально возможных в равновесии все газы и твердый углерод. Такое феноменологическое ограничение основано на предположении, что стабильность жидких углеводородов в осадочном чехле Земной коры управляется их метастабильным частичным внутрифазовым равновесием без образования газовой фазы и остаточного твердого углерода.

Об этой важной особенности систем, находящихся в метастабильном равновесии, следует сказать более подробно. В естественных условиях залежи жидких углеводородов генерируют газ и коксоподобные вещества. Однако наложенные ограничения, выраженные в изменении структуры модели, не приводят к потере полноты термодинамического описания, свойственного равновесным системам,

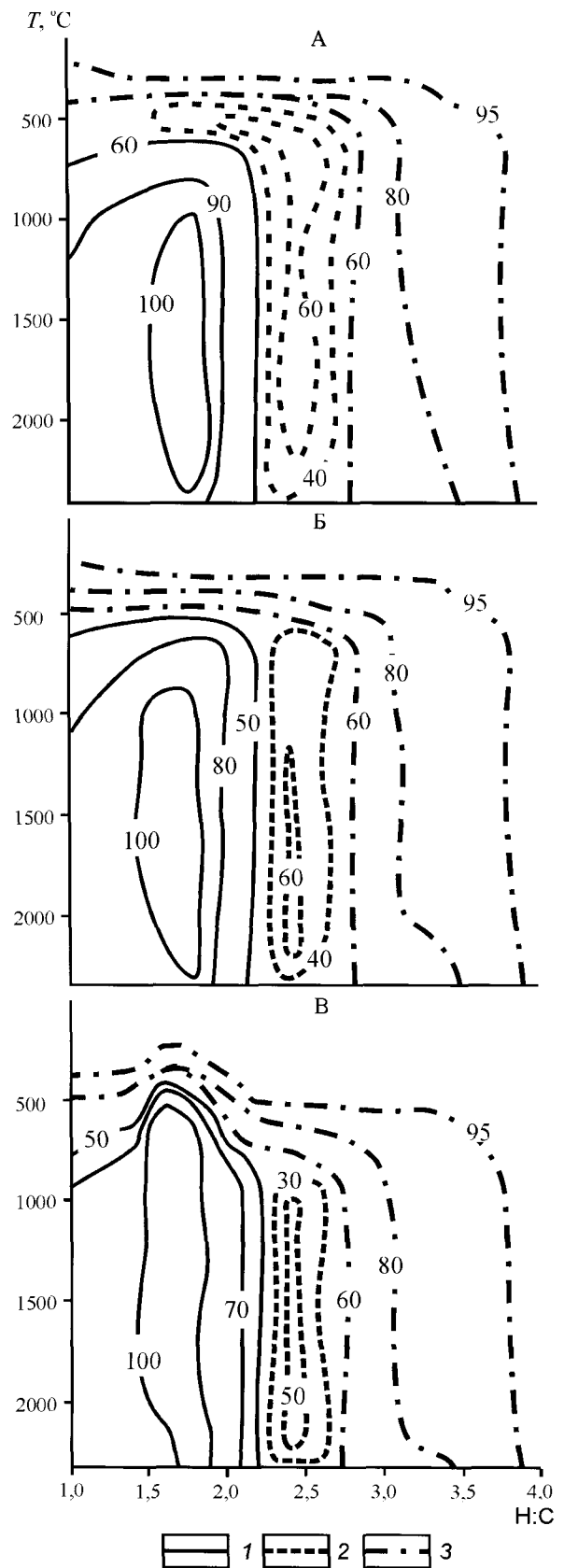


Рис. 3. Изменение компонентного состава углеводородного флюида в зависимости от  $P$ - $T$ -условий и Н/С в исходном составе:

геобаротерма: А — низкая, Б — средняя, В — высокая; углеводороды: 1 — тяжелые ( $C_{20}$ — $C_{40}$ ), 2 — средние ( $C_6$ — $C_{19}$ ), 3 — легкие ( $C_1$ — $C_5$ )

так как количества образующихся газов и твердых углеводородов несопоставимы ни с массой системы в целом, ни с их содержанием в полном равновесии.

Концепция метастабильной устойчивости углеводородов в  $P$ - $T$ -условиях осадочного чехла земной коры и предположение авторов о внутрифазовом равновесии могут рассматриваться как практическое приложение метода минимизации свободной энергии к моделированию процессов преобразования жидких углеводородов в осадочных породах. Наглядное представление об эволюции фазового состава природной углеводородной системы,  $P$ - $T$ -условия существования которой изменяются по средней геобаротерме, дает рис. 4. Диаграмма объединяет три области: поле метастабильного внутрифазового равновесия, где возможно существование жидких углеводородов, и расположенные в пределах полного термодинамического равновесия, области устойчивого существования ассоциации метан+графит, и тяжелые углеводороды (см. рис. 4).

Чтобы оценивать влияние возможных ошибок исходных термодинамических данных на результаты моделирования, мы использовали специальную процедуру анализа результатов расчетов на основе применения аппарата принятия решений в условиях неопределенности [8]. Неопределенность задавалась как интервалы возможных значений  $\Delta G^{\circ}_{j298}$ .

Общее число решений равно числу сканирующих точек. Каждая точка определяет одно сочетание входных параметров, которому соответствует одно детерминированное решение. Использование алгоритма Б.И.Белова гарантирует равномерное распределение точек сканирования в многомерном гиперкубе, представляющем область неопределенности [9]. Предпочтительный вариант решения выбирается на основе платежной матрицы, в которой эффективность каждого варианта определяется по всем отобранным сочетаниям исходной информации. Это обеспе-

чивает корректное сопоставление конкурирующих решений. Критерияльная функция оценочной матрицы — абсолютная величина разницы между экстремальными значениями прямого и двойственного решений каждого варианта в одной задаче. Выбор предпочтительных вариантов производится путем характерных оценок вариантов из «платежной» матрицы с помощью теории игр [33] по критерию Лапласа — наименьшее среднее.

Для демонстрации применимости метода принятия решений к моделированию в условиях неопределенности и оценки устойчивости полученных решений, воспользуемся, например, термодинамически равновесным составом системы С—Н, рассчитанным при  $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1,4 \cdot 10^3$  МПа. Исследуем влияние недетерминированных входных значений  $\Delta G^{\circ}_{j298}$  на равновесный состав системы. Погрешность изменялась от 2 до 30%. Этот диапазон полностью перекрывает возможные ошибки в  $\Delta G^{\circ}_{j298}$ , связанные с изменением изобарно-изотермического потенциала по температуре и давлению, а также ошибками, вызванными выбором модели смешения компонентов газовой фазы. Входные параметры графита и алмаза принимались как детерминированные значения.

В результате применения метода принятия решения независимо от величины погрешности  $\Delta G^{\circ}_{j298}$ , получена одна доминирующая группа фаз (флюид+графит). Тем не менее, равновесный состав флюида обнаруживает значительные вариации, определяющиеся величиной ошибки  $\Delta G^{\circ}_{j298}$ . Рассмотрим на примере шести зависимых компонентов (три легких —  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и три тяжелых —  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$  алкана), описывающих до 95% состава флюида, основные закономерности изменения их содержания в зависимости от величины неопределенности входной термодинамической информации. Как видно из табл. 2, среднеарифметические содержания зависимых компонентов остаются близкими к детерминированному решению, когда ошибки всех  $\Delta G^{\circ}_{j298,15}$  на входе не превышают 5%. Если погрешность входных данных превышает 20%, то применение обычной статистической обработки приводит к недопустимому отклонению от детерминированного решения. И все же метод принятия решения даже в условиях большой неопределенности во входных  $\Delta G^{\circ}_{j298}$  (до 30%) позволяет свести риск появления ошибочных результатов к минимуму (см. табл. 2).

В заключение следует отметить, что именно расширение списка потенциально возможных в полном и метастабильном равновесии углеводородов в рамках системы С—Н позволило с достаточным приближением понять и объяснить феномен равновесного и метастабильного существования тяжелых углеводородов в земной коре и верхней мантии. Выделены две зоны возможного существования тяжелых углеводородов. Верхняя (в осадочном чехле) — метастабильное внутрифазовое равновесие жидких углеводородов, нижняя (в верхней мантии) — термодинамическое равновесие — существование флюида с тяжелыми углеводородами. Эти две зоны разделены областью термодинамического равновесия метана с примесью его ближайших гомологов+графит. Результаты моделирования согласуются с общей картиной эмпирических данных о характере распределения трех важнейших классов нефтей — алканы, циклоалканы и арены. В нижней зоне термодинамического равновесия содержания алканов упорядочиваются с четко выраженными максимумами алканов в

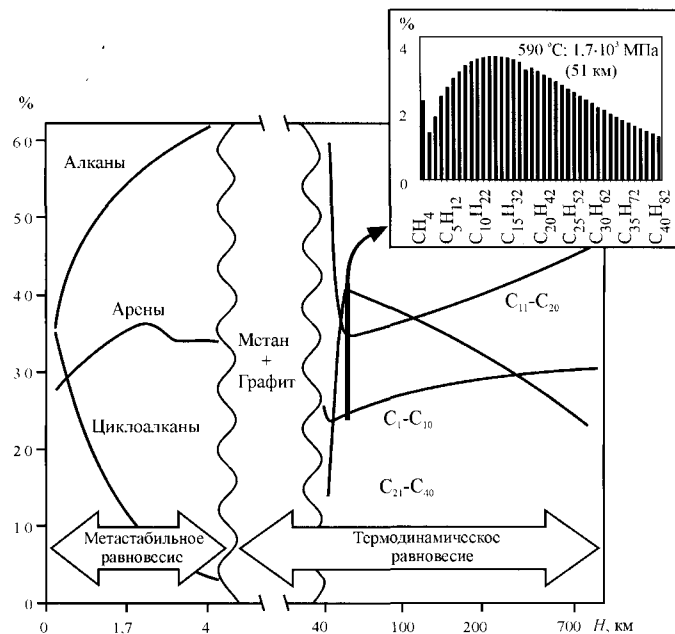


Рис. 4. Преобразование углеводородов в системе С—Н в равновесном  $\text{H/C}=2,05$  и метастабильном  $\text{H/C}=1,82$  состояниях:

врезка — равновесное распределение алканов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_{40}$  (51 км  $590^{\circ}\text{C}$ ,  $1,7 \cdot 10^3$  МПа)



2. Содержания зависимых компонентов (в %), рассчитанные на основе всех точек сканирования в многомерном гиперкубе, представляющем область неопределенности

n (Q)	Погрешность решения, %	Компоненты			
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>
101	2				
	Детерминированное	0	0	3,42	96,46
	Среднее	0	0	3,59	96,27
	Лаплас	0	0	3,42	96,46
	5				
	Среднее	8,51	1,51	1,51	83,9
	Лаплас	0	0	3,42	96,46
	10				
	Среднее	25,45	3,27	6,429	61,68
	Лаплас	0	0	3,42	96,46
	20				
	Среднее	34,87	2,98	12,74	46,73
Лаплас	0	0	3,42	96,46	
30					
Среднее	38,9	2,4	16,473	37,97	
Лаплас	0	0	3,42	96,46	
251	2				
	Детерминированное	0	0	3,42	96,46
	Среднее	0	0	3,64	96,23
	Лаплас	0	0	3,42	96,46
	5				
	Среднее	9,6	1,2	4,27	82,83
	Лаплас	0	0	3,42	96,46
	10				
	Среднее	24,48	3,03	7,07	62,43
	Лаплас	0	0	3,42	96,46
	20				
	Среднее	35,17	2,73	13,35	45,92
Лаплас	0	0	3,42	96,46	
30					
Среднее	41,11	1,39	16,46	37,58	
Лаплас	0	0	3,42	96,46	

пределах C<sub>12</sub>—C<sub>25</sub> в зависимости от T, P и H/C. Термодинамическое исследование системы С—Н подтвердило главный научный результат — молекулярная масса термодинамически равновесных углеводородов в верхней мантии растет с глубиной. Этот вывод в настоящее время не может игнорироваться в исследованиях флюидного режима земной коры и верхней мантии.

Работа поддержана грантами: РФФИ 03-05-65188 и Интеграционный проект СО РАН № 66.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Будин Н.К., Наливкин В.Д. Связь размещения крупных углеводородных скоплений с напряженным состоянием земной коры // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 4. С. 494—497.
- Будин Н.К., Щеглов А.Д., Егоркин А.В., Солодилов Л.Н. Новые сейсмические метки литосферы районов размещения крупных углеводородных скоплений // Докл. РАН. 1999. Т. 364. № 6. С. 792—795.
- Вороцова О.В., Зубков В.С. Расчет основных термодинамических свойств для систем С—Н—О, Аг, N<sub>2</sub> в P-T-условиях земной коры и верхней мантии // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 10. С. 1407—1413.
- Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С—Н—N—O—S в P-T-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. Т. 39. № 2. С. 131—145.
- Капченко Л.Н. Способ определения химического состава остаточной воды нефтегазонасыщенных пластов: Пат. 1702795 Россия, МКИ<sup>6</sup> G01 V 9/00. № 4408628/25. Заявлено 11.4.88; опубликовано 27.5.95. Бюл. № 15 // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1995. № 6. С. 93.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Бычинский В.А., Артименко М.В. Детонация в мантийных потоках тяжелых углеводородов // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 6. С. 62—70.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А. Римейк термодинамической модели системы С—Н Э.Б.Чекалюка // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 2. С. 222—225.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Артименко М.В. и др. Термодинамическое моделирование геологических систем методом выпуклого программирования в условиях неопределенности // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 7. С. 971—988.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. и др. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. Т. 39. № 11. С. 1—13.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н. и др. Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 11. С. 1518—1528.
- Петерсилье И.А. Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах / Химия земной коры. Т. 1. —М.: АН СССР, 1963. С. 48—62.
- Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. —М.: Мир, 1981.
- Федоров И.И., Четуров А.И., Осоргин Н.Ю. и др. Моделирование компонентного состава флюида С—О—Н в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях // Геология и геофизика. 1992. № 4. С. 72—79.
- Хант Дж. М. Геохимия и геология нефти. —М.: Мир, 1982.
- Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. —Киев: Наукова Думка, 1967.
- Чекалюк Э.Б. Термическая устойчивость углеводородных систем в геотермодинамических условиях / Дегазация земли и геотектоника. —М.: Наука, 1980. С. 271—272.
- Abrajano T. A., Sturchio N.C., Kennedy B.M. et al. Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines // Appl. Geochem. 1990. Vol. 5. P. 625—630.
- Barker C. Calculated volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs // The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1990. Vol. 74. № 8. P. 1254—1261.
- Barker C., Takach N.E. Prediction of Natural gas composition in ultradeep sandstone reservoirs // The American Association

- of Petroleum Geologists Bulletin. 1992. Vol. 76. № 12. P. 1859—1873.
20. *Berman R.G., Brown T.N.* Heat capacity of minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ : representation, estimation, and high temperature extrapolation // *Contr. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. № 1. P. 168—183.
  21. *Braun R.L. and Bumham A.K.* PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion // *Org. Geochem.* 1992. № 19. P. 161—172.
  22. *Braun R.L., Bumham A.K.* Mathematical model of oil generation, degradation and expulsion // *Energy and Fuels.* 1990. № 4. P. 132—146.
  23. *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals / Yaws C.L. (ed.).* New York—Toronto, McGRAW-HILL, 1999.
  24. *Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinski V.A. et al.* Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Water-Rock Interaction — WRI-8 (Vladivostok, Russia, 15—19 August 1995). (A.A.Balkema /Rotterdam/Brookfield, 1995). P. 725—727.
  25. *French B.M.* Some geological implications of equilibrium between graphite and C-H-O gas phase at high temperatures and pressures // *Rev. Geophys.* 1966. Vol. 4. № 2. P. 223—253.
  26. *Helgeson H.C., Knox A.M., Owens C.E. Shock E.L.* Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. Vol. 57. № 14. P. 3295—3339.
  27. *Helgeson H.C., Owens C.E., Knox A.M. et al.* Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. Vol. 62. № 6. P. 985—1081.
  28. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A.* Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms // *American Journal of Science.* 1997. Vol. 297. № 9. P. 767—806.
  29. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. et al.* The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // *American Journal of Science.* 2002. Vol. 302. № 4. P. 281—311.
  30. *Kenney J.F., Kutcherov V.G., Bendeliani N.A., Alekseev V.A.* The evolution of multicomponent systems at high pressure: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2002. Vol. 99. № 17. P. 1097—1098.
  31. *Kenney J.F., Shnyukov A.Ye., Krayushkin V.A., Karpov I.K., Kutcherov V.G., Plotnikova I.N.* Dismissal of the «biological-connection» claims // *Energia.* 2001. Anno XXII. № 3. P. 26—34.
  32. *Lee B.I., Kesler M.G.* Generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding // *American Institute of Chemical Engineers Journal.* 1975. Vol. 21. P. 510—527.
  33. *Lucas W.F.* Game Theory / *Holzman A.G. (ed.)* Mathematical programming for operations researches and computer scientists, (New York, Marcel Dekker). 1981. P. 71—100.
  34. *Planche H.* Finite time thermodynamics and the quasi-stability of closed-systems of natural hydrocarbon mixtures // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. Vol. 60. № 22. P. 4447—4465.
  35. *Price L.C., E. DiWitt.* Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. Vol. 65. № 21. P. 3791—3826.
  36. *Saxena S.K., Fei Y.* Fluid mixtures in the C—H—O system at high pressure and temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. Vol. 52. № 2. P. 505—512.
  37. *Shi P., Saxena S.K.* The thermodynamic modeling of the C-H-O-S fluid system // *American Mineralogist.* 1992. V. 77. P. 1038—1049.
  38. *Sugisaki R., Mimura K.* Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. Vol. 58. № 11. P. 2527—2542.
  39. *Sweeney J.J., Braun R.L., Burnham A.K., Talukdar S., Vallejos C.* Chemical kinetic model of hydrocarbon generation, expulsion, and destruction applied to the Maracaibo basin, Venezuela // *AAPG Bulletin.* 1995. Vol. 79. P. 1515—1532.
  40. *Takach N.E., Barker C., Kemp M.K.* Stability of Natural gas in the deep subsurface: thermodynamic calculation of equilibrium compositions // *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin.* 1987. Vol. 71. № 3. P. 322—333.
  41. *Tissot B.P., Pelet R., Ungerer Ph.* Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation // *AAPG Bulletin.* 1987. Vol. 71. P. 1445—1466.