

УДК 550.32:550.43

РИМЕЙК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ С–Н Э.Б. ЧЕКАЛЮКА

© 1998 г. И. К. Карпов, В. С. Зубков, А. Н. Степанов, В. А. Бычинский

Представлено академиком Н.А. Логачевым 18.12.95 г.

Поступило 09.01.96 г.

Стабильны или метастабильны тяжелые углеводороды (УВ) в верхней мантии? Или их существование там невозможно? Это “вечные” вопросы не только и не столько геохимии нефти и газа. По большому научному счету это общегеологические вопросы, связанные с глобальной проблемой обмена веществ и энергии в планетарном круговороте их нисходящих и восходящих потоков [1]. Сама (далеко не очевидная!) возможность термодинамического моделирования углеводородных систем в геотермобарометрических условиях верхней мантии с геологических, геохимических и физических позиций впервые была рассмотрена, обоснована и, главное, практически реализована в середине 60-х годов Э.Б. Чекалюком [2]. Это была, несомненно, намного опережающая свое время смелая попытка научного решения фундаментального вопроса о допустимости существования тяжелых УВ в равновесном термодинамическом состоянии вне области их устойчивого метастабильного местоположения в осадочном слое земной коры. У большинства своих современников – геохимиков-нефтяников пионерское исследование Э.Б. Чекалюка не получило глубокого понимания и оценки [3]. Среди российских петрологов и геохимиков по поводу работ Э.Б. Чекалюка до сих пор сохраняется осторожная и уклончивая фигура умолчания. Но время идет. Сейчас есть все основания считать, что аналитические данные по составу флюида в глубинных породах и минералах не противоречат выводу Э.Б. Чекалюка о принципиальной возможности термодинамически равновесного существования тяжелых УВ в условиях верхней мантии. Не случайно появление в самое последнее время ссылок на Э.Б. Чекалюка в зарубежной научной периодике [4]. Поэтому очень важно перепроверить модель Э.Б. Чекалюка на новой тер-

модинамической основе с учетом новейших достижений в области компьютерного моделирования физико-химических процессов методами выпуклого программирования [5]. Такое повторное исследование может выполнить роль, если не окончательного, то, по крайней мере, научного вердикта о степени достоверности термодинамического открытия Э.Б. Чекалюка.

Наша римейк-модель Э.Б. Чекалюка (РМЧ) формировалась на тех же качественных принципах, что и оригинальная модель (ОМЧ). Рабочий список веществ, потенциально возможных в равновесии в РМЧ, по полноте охвата и представительности набора разных групп УВ и неорганических газов сопоставим с ОМЧ. В этот список включены следующие газовые компоненты: алканы и изоалканы (C_1 – C_{20}) – 27, алкены и изоалкены (C_2 – C_{16}) – 23, алкадиены – 8, алкины – 5, нафтены – 21, арены – 13, $C_{(r)}$, H , H_2 , а также твердые фазы – графит и алмаз. Моделирование группового состава проводилось в 12 точках геобаротермы, принятой в оригинальном исследовании Э.Б. Чекалюка [2] (табл. 1). Основные отличия РМЧ от ОМЧ состоят в следующем.

1. Использованы уточненные базы исходных термодинамических данных RPS [6] и SWS [7].

2. Экстраполяция стандартных термодинамических характеристик органических соединений за пределы температурной области, в которой они известны в базах термодинамических данных, производилась по наиболее надежному в настоящее время уравнению теплоемкости Р. Бермана [8]. В ОМЧ использовалась линейная экстраполяция, приводящая к значительной систематической погрешности изобарно-изотермических потенциалов образования неорганических и органических веществ в области $>1600^\circ\text{C}$.

3. Термодинамические свойства графита и алмаза определялись с помощью уравнений состояния по [9].

4. Изотермические изменения термодинамических свойств газов по давлению от стандартного состояния рассчитывались по таблицам [10], расширенным нами по [11].

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск
Всероссийский нефтяной научно-исследовательский
геологоразведочный институт, Санкт-Петербург*

Таблица 1. Реконструированный состав газов системы С–Н в равновесии с графитом и алмазом в земной коре и верхней мантии

№ п.п.	P, кбар	T, °C	H/C (мол.)	Алканы			Алкены	Водород
				CH ₄	C ₂ –C ₅	C ₆ –C ₂₀		
1	1.0	127	4.00	99.99	0.01	–	–	<0.01
2	4.8	327	4.00	99.82	0.17	–	–	0.01
3	10.5	527	4.00	98.95	0.98	–	–	0.07
4	19.5	727	3.98	95.53	4.28	–	<0.01	0.18
5	31.0	927	3.93	89.09	10.42	<0.01	0.01	0.32
6	45.0	1127	2.22	6.38	1.05	92.50	<0.01	0.02
7	61.0	1327	2.10	0.18	0.01	99.80	–	0.01
8	80.0	1527	2.10	0.01	<0.01	99.98	0.01	<0.01
9	103.0	1727	2.10	–	–	99.96	0.04	<0.01
10	133.0	1927	2.10	–	–	99.82	0.17	<0.01
11	173.0	2127	2.10	–	–	99.38	0.61	<0.01
12	228.0	2327	2.09	–	–	96.96	2.29	–

Примечание. Содержание газов приведено в мас. %. Изоалканы установлены в решениях № 4–6: 0.01, 0.16, 0.04% соответственно, нафтены – в решениях № 11–12: 0.003, 0.015%, ароматические углеводороды – в решении № 12 – 0.73%.

5. Изучено влияние на результаты расчетов двух модельных приближений расчета фугитивности газов: идеальная смесь реальных газов и модель псевдопараметрического приближения [12].

6. Произведена оценка влияния неопределенности входных термодинамических данных на неопределенность результатов моделирования.

7. В ОМЧ было принято очень жесткое ограничение: обязательное присутствие в равновесном состоянии твердого углерода – графита. В РМЧ появление или исчезновение графита и алмаза определяется только независимыми факторами состояния системы в изобарно-изотермических условиях: температурой, давлением и заданным соотношением Н : С.

8. Наконец, самое решающее отличие: расчет проводился не методом констант равновесия, а минимизацией свободной энергии Гиббса с помощью программного комплекса Селектор-С [13].

Согласование РМЧ с имеющимися геохимическими данными по аналитическому составу газов в мантийных породах и минералах произведено путем реконструкции начального соотношения Н : С в газовой фазе *in natura* в 12 отобранных точках геобаротермы. Оказалось, что, независимо от исходного соотношения Н : С в газах природных алмазов, это соотношение инвариантно во флюиде, равновесном с твердым углеродом во всех 12 точках геобаротермы. Оно изменяется от 4 в земной коре до 2.1 в верхней мантии.

В табл. 1 представлены результаты расчета компонентного состава системы С–Н с избытком твердого углерода. Из этих данных видно, что в

земной коре термодинамически устойчив метан, который резко сменяется тяжелыми алканами С₁₁–С₂₀ в верхней мантии. Отмечается определенная тенденция последовательного появления и увеличения содержания алкенов, нафтенов и аренов в самых нижних точках. На рис. 1 изображена диаграмма фазовых полей системы С–Н в координатах геобаротерма–исходное соотношение Н : С. Поскольку Н : С во флюиде возрастает снизу вверх, то вертикальное перемещение будет сопровождаться выпадением твердого углерода, если исключить возможность метастабильного замораживания восходящих потоков. Из диаграммы видно, что даже несодержанный относительно твердого углерода *in situ* глубинный флюид по мере подъема становится пересыщенным к графиту и алмазу. Как показывают расчеты, в однофазовой области диаграммы с Н : С > 2.1 количество алканов уменьшается и повышается количество водорода, но групповой состав алканов практически остается тем же. Флюид верхней мантии с Н : С > 3 является в основном смесью тяжелых алканов с водородом.

Расчеты по модели псевдопараметров качественно дают ту же, но более размытую картину распределения фазового и компонентного состава системы С–Н. Но вместе с тем псевдопараметрическая аппроксимация нивелирует коэффициенты фугитивности газов независимо от их индивидуальной природы. Это недопустимое искажение относится, в первую очередь, к водороду и метану. Поэтому использование псевдопараметрического приближения предполагает введение поправочных коэффициентов на парное взаимодействие

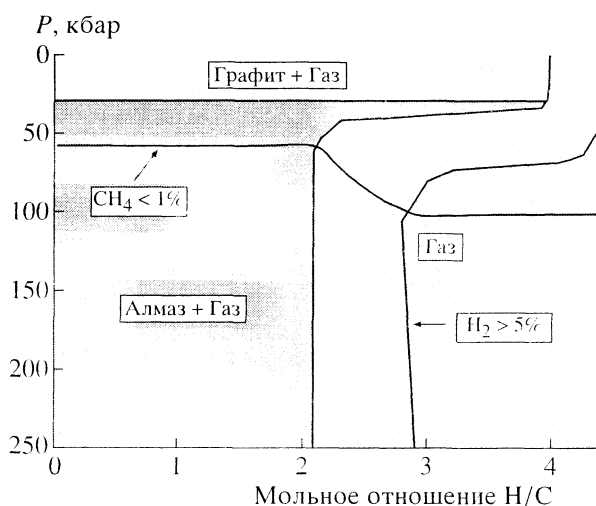


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы С-Н. Пунктирные линии – изоконцентраты: метана 1% и водорода 5%.

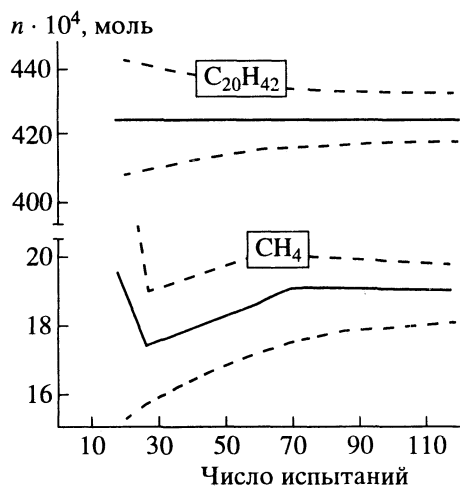


Рис. 2. Влияние неопределенности исходной термодинамической информации на неопределенность результатов моделирования в зависимости от числа испытаний в точке № 7. Сплошная линия – среднее значение; штриховой линией снизу и сверху ограничен интервал неопределенности, равный учетверенной среднеквадратичной ошибке среднего. Принято, что изобарно-изотермические потенциалы всех веществ имеют одну и ту же ошибку, равную ± 2000 кал/моль.

газов, которые могли бы более точно корректировать особенности отдельных газов в их смеси. Если в области умеренных температур и давлений, руководствуясь известными оценками и рекомендациями, поправки на взаимодействие можно сейчас учитывать [6], то в области высоких температур и сверхвысоких давлений такую оценку еще только предстоит выполнить. Поэтому в настоящее время модель идеальной смеси реальных газов является более предпочтительной.

Чтобы объективно оценить достоверность РМЧ, нами специально изучено влияние на результаты моделирования возможных ошибок исходных термодинамических данных и тех ошибок, которые может вносить выбор модели газовой смеси. Мы исходим из самых осторожных, неблагоприятных предположений.

1) Известен только диапазон неопределенности в всех входных термодинамических данных – химических потенциалов зависимых компонентов системы С-Н. Он включает как ошибки стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования зависимых компонентов, так и ошибки, связанные с расчетом коэффициентов фугитивности по модели идеальной смеси реальных газов.

2) Не учитывалась корреляционная связь между отдельными входными термодинамическими данными и их группами. Влияние неопределенности входной информации на искомую проводилось методом равномерного зондирования зоны неопределенности по схеме Л.С. Беляева [14]. Статистическая характеристика устойчивости решений показана на рис. 2 на представительном примере двух газовых компонентов – метане и эйкозане – в *PT*-точке № 7 (1327°C, 61 кбар). Как видно из рис. 2, даже в предельном случае предположений об очень широком диапазоне неопределенности (± 2000 кал/моль, у всех соединений в исходном списке веществ), в котором заведомо находятся значения химических потенциалов зависимых компонентов системы С-Н, мы получаем надежную оценку ее равновесного состава. Уже после 67 испытаний основные статистические характеристики стабилизируются, что свидетельствует об устойчивости и достоверности решений в двухсигмовом интервале. РМЧ однозначно указывает на то, что ошибки термодинамических данных не оказывают принципиального влияния на результаты решений, хотя они могут симбатно сдвигать всю систему решений вниз или вверх по геобаротерме.

Решающее значение имеет полнота списка исходных веществ. К сожалению, после Э.Б. Чекалюка в моделях систем С-Н и С-Н-О список задавался сокращенным. Тяжелые алканы не вводились. Именно это – та самая деталь, которая мешала воспроизведению ОМЧ другими исследователями. Так, сравнение газовых составов модели системы С-Н-О в равновесии с графитом и алмазом по [15] показывает (табл. 2), что в целом оба решения в точке 1000°C и 40 кбар совпадают, но существенно различаются в точке 1000°C, 60 кбар. Причина – в неполноте списка в [15]: перечень алканов ограничен деканом. Согласно нашим расчетам, среди алканов в *PT*-точке 1000°C и 60 кбар доминирует эйкозан ($C_{20}H_{42}$), что соответствует последним аналитическим определениям

Таблица 2. Составы флюида системы $C_1-H_{2.63}-O_{0.021}$ в равновесии с графитом и алмазом по результатам расчетов авторов и данным, представленным в работе [15] ($T = 1000^\circ C$)

Компоненты флюида	Давление P , бар				
	40			60	
	вариант 1	вариант 2	вариант 3	вариант 2	вариант 3
H_2O	4.54	4.43	4.37	3.05	2.77
CO_2	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$
CO	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	—	$2 \cdot 10^{-4}$
H_2	0.38	0.14	0.14	0.01	$8 \cdot 10^{-4}$
Алканы					
CH_4	93.08	79.74	76.88	8.77	0.11
C_2-C_5	1.98	15.66	15.14	1.86	$3 \cdot 10^{-3}$
C_6-C_{10}	$5 \cdot 10^{-4}$	0.01	0.01	86.30	—
$C_{11}-C_{20}$	Не опр.	Не опр.	2.90	Не опр.	97.11
Изоалканы	»	»	0.53	»	—
Алкены	0.02	0.02	0.02	$1 \cdot 10^{-3}$	—

Примечание. Вариант 1 – результаты расчета по [15]; варианты 2 и 3 – расчет Селектор-С. В варианте 2 исходный список точно соответствует модели в [15], в варианте 3 использовался расширенный список модели настоящей статьи с включением O_2 , H_2O , CO и CO_2 . Исходное соотношение C : H : O вычислено по составу газовой фазы, равновесной с твердым углеродом, полученным экспериментально в точке $P = 40$ кбар, $T = 1000^\circ C$ [15]. Содержания – мас.%; прочерк – компонент отсутствует.

состава углеводородных включений в мантийных ксенолитах [4].

Изучение РМЧ подтверждает и реабилитирует фундаментальный научный результат Э.Б. Чекалюка о том, что молекулярная масса термодинамически равновесных УВ в верхней мантии увеличивается с глубиной. Этот вывод не может замалчиваться и игнорироваться во всех серьезных исследованиях флюидного режима земной коры и верхней мантии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флоренсов Н.А. Очерки структурной геоморфологии. М.: Наука, 1978. 240 с.
2. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наук. думка, 1967. 254 с.
3. Капченко Л.Н. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972. № 6. С. 93–105.
4. Sugisaki R., Mimura K. // Geochim. et cosmochim. acta. 1994. V. 58. № 11. P. 2527–2542.
5. Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinski V.A., Kulik D.A. Proc. VIII Intern. Symp. on Water–Rock Interaction WRI-8. Vladivostok, Russia 15–19 august 1995; In: Water–Rock Interaction. Rotterdam, 1995. P. 725–727.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Д. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
7. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
8. Berman R.G. // J. Petrol. 1988. V. 29. № 2. P. 455–522.
9. Gustafson P. // Carbon. 1986. V. 24. № 2. P. 169–176.
10. Breedveld G.J.F., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1973. P. 783–796.
11. Недоступ В.И., Галькевич Е.П., Каминский Е.С. Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. Киев: Наук. думка, 1990. 196 с.
12. Lee B.I., Kesler M.G. // AIChE J. 1975. V. 21. № 3. P. 510–527.
13. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
14. Беляев Л.С. Решение сложных оптимизационных задач в условиях неопределенности. Новосибирск: Наука, 1978. 128 с.
15. Федоров И.И., Ченуров А.И., Осоргин Ю.Н. и др. // Геология и геофизика. 1992. № 4. С. 72–79.