

УДК 552.578.1

ГЕОХИМИЯ

Ю. Ф. МАКОГОН, В. П. ЦАРЕВ, Н. В. ЧЕРСКИЙ

К ВОПРОСУ ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗА В ЗОНАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

(Представлено академиком А. А. Трофимуким 7 X 1971)

Природные газы при определенных давлениях и температурах вступают в соединение с водой, образуя твердые соединения — клатраты. При этом молекулы воды, соединяясь между собой при помощи водородных связей, образуют довольно рыхлую кристаллическую структуру, состоящую из пентагондодекаэдров, внутри которых размещаются молекулы газов-гидратообразователей. Элементарная ячейка клатрата (гидраты газа) состоит из определенного количества молекул воды и газа. Молярное соотношение

воды и газа зависит от размера молекул газа-гидратообразователя.

Для газов, размер молекул которых не превышает 5,9 Å, образуется гидрат так называемой первой структуры, в котором на 8 молекул газа приходится 46 молекул воды. Элементарная ячейка гидрата первой структуры содержит 2 малые полости диаметром 5,2 Å и 6 больших диаметром 5,9 Å. Более крупные молекулы газов (но размер которых не превышает 6,9 Å) образуют гидрат второй структуры, элементарная ячейка которой состоит из 16 малых (4,8 Å) и 8 больших, образуемых 136 молекулами воды.

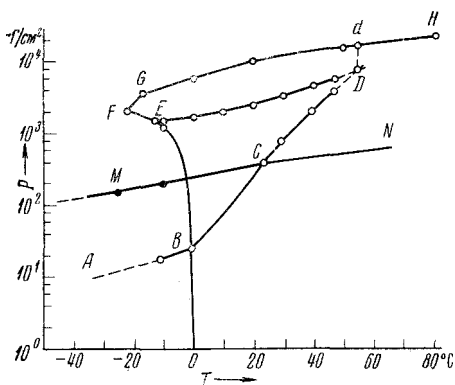


Рис. 1. Диаграммы гетерогенного состояния системы метан — вода — гидрат. Объяснение в тексте

Процесс образования гидратов определяется составом газа, состоянием воды, внешним давлением и температурой. Зависимость условий образования гидратов различных газов обычно изображается диаграммой гетерогенного состояния в координатах P — T . На рис. 1 приведена такая диаграмма для метана. Кривая $OFGH$ — кривая замерзания воды; MN — кривая упругости паров метана, как функция температуры; AB — кривая образования гидрата метана при $t < 0^\circ$. Точка пересечения кривых AB и MN определяет положение первой квадрупольной точки системы, в которой находятся в равновесии газ G , жидкий газ G_L , лед I и гидрат H (на рис. 1 не приведена); BCD — равновесная кривая образования гидрата при $t > 0^\circ$; B — вторая квадрупольная точка системы, в которой находятся в равновесии газ, вода W , лед и гидрат.

В точке C для газов, критическая температура которых выше температуры образования гидрата, обычно находится третья квадрупольная точка, которая характеризуется относительным равновесием газа, сжиженно-

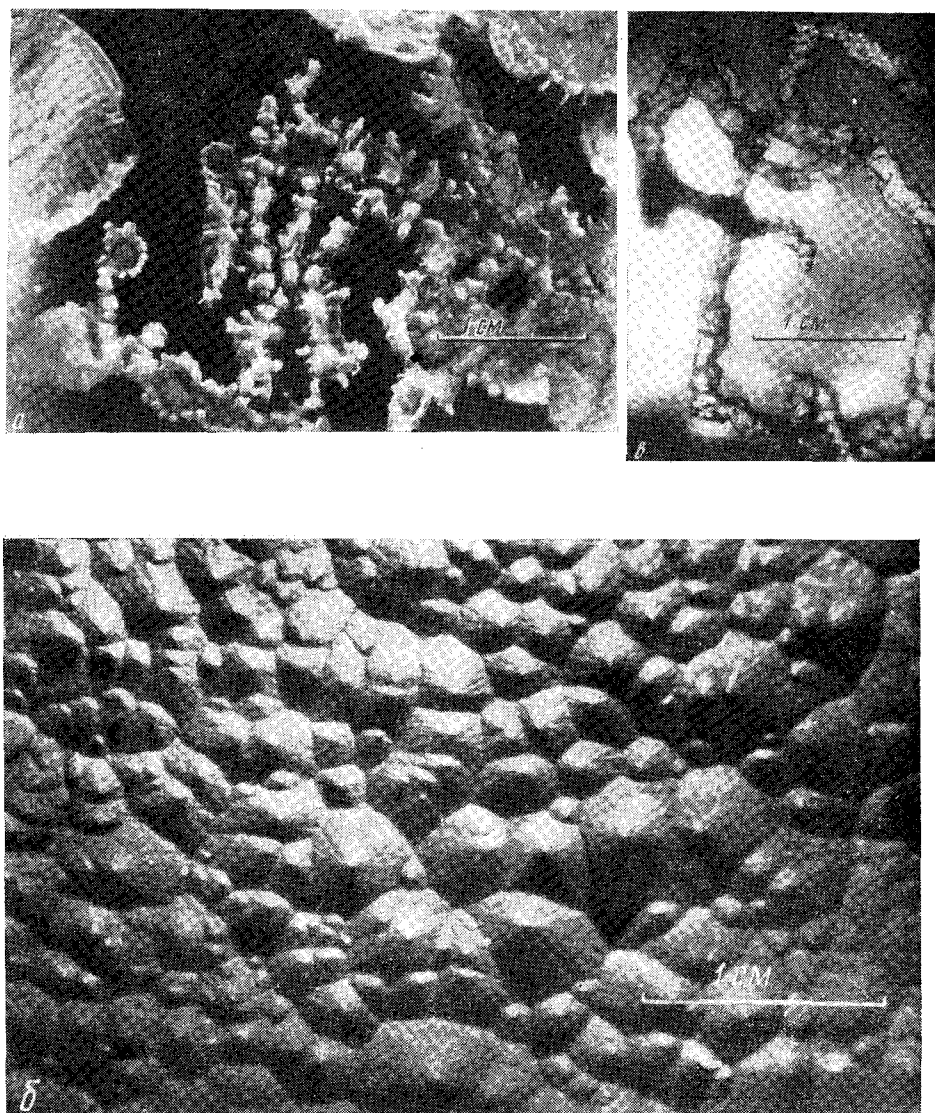


Рис. 2. *а* — кристаллогидрат природного газа, выращенный диффузионным способом при $P = 77$ атм и $T = 8^\circ$; *б* — кристаллогидрат метана, полученный из множества центров кристаллизации на поверхности контакта газ — вода при $P = 98$ атм и $T = 12,2^\circ$; *в* — кристаллогидрат пропана, выращенный в газовой среде при $P = 12$ атм, $T = 4,1^\circ$

го газа, воды и гидрата. Для газов, критическая температура которых находится ниже температуры замерзания воды, третья квадрупольная точка отсутствует.

При пересечении равновесной кривой BD с кривой упругости метана MN наблюдается характерный перегиб равновесной кривой (в точке C). Кривая ED определяет величину давления, под которым находятся молекулы газа в полости гидрата. Пересечение кривых BD и ED определяет величину критической температуры гидрата метана.

Верхняя квадрупольная точка определяется точкой d , в которой находятся в равновесии газ, вода, гидрат и лед. Наибольший интерес для промышленности представляет зона существования гидрата в области между кривыми BF и BD , так как при этих условиях (значения P и T)

происходит интенсивное образование и накопление гидрата. Внешние гидраты представляют собой белые кристаллы разнообразной формы, некоторые из которых приведены на рис. 2 и 3 (см. вкл. к стр. 678).

Исследованиями последних лет установлено, что при определенных термодинамических условиях в осадочном чехле земной коры природные газы могут вступать в соединение с пластовыми водами и образовывать твердые газовые гидраты ⁽¹⁻⁴⁾. Зоны образования гидратов по площади соответствуют областям распространения многолетней мерзлоты, а также в некоторых случаях выходят за их пределы. По вертикали зона гидратообразования может охватывать участок разреза мощностью до 2000 м и более. Крупнейшие газовые месторождения Советского Союза в Якутской АССР, на севере Тюменской обл. и Красноярского края открыты на регионах, где в верхней части осадочного чехла породы находятся в зоне гидратообразования (ЗГО). Влияние ЗГО на процессы миграции и аккумуляции углеводородов показано в ^(5, 6).

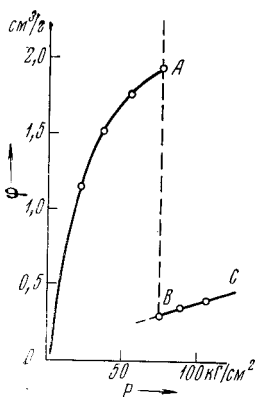


Рис. 4. Зависимость растворимости метана в воде при наличии условий образования гидратов. Объяснение в тексте

В данной работе сделана попытка исследования неизвестного до сих пор механизма формирования крупных газовых месторождений в районах распространения ЗГО.

Вопросы растворимости газов в воде при давлениях и температурах, равных или близких к равновесным гидратообразования, в литературе не освещены ^(7, 8). Поэтому мы провели экспериментальные исследования растворимости метана в воде в системе вода — газ — гидрат ⁽⁹⁾. При этом установлено, что растворимость метана в воде при T и P , соответствующих равновесным условиям гидратообразования, уменьшается в 3—5 раз. На рис. 4 кривая OA является участком изотермы при 10° , показывающей зависимость растворимости G метана в воде от давления P в области, где процесс образования гидратов еще не происходит. В точке A началось образование гидратов, и растворимость скачком уменьшилась (точка B), линия BC показывает зависимость растворимости метана от давления в системе вода — метан — гидрат. Такое резкое уменьшение растворимости, возможно, связано с изменением структуры воды при равновесных условиях гидратообразования.

Учитывая результаты экспериментальных исследований, мы можем представить себе механизм формирования газовых месторождений в районах распространения ЗГО в следующем виде. Если в силу каких-либо причин мощный водоносный комплекс или часть его окажутся в ЗГО, коэффициенты растворимости природных газов резко уменьшатся, что повлечет за собой выделение громадного количества углеводородов. Так как величины коэффициентов растворимости в системе вода — газ — гидрат уменьшаются в несколько раз (см. рис. 4), выделение свободной газовой фазы может происходить в условиях первоначального недонасыщения растворенным газом.

Следует учесть, что в настоящее время происходит отступление многолетней мерзлоты, мощность которой на территории Западной и Восточной Сибири ранее была значительно больше и, следовательно, ЗГО охватывала гораздо большие участки разреза.

В настоящее время мощность ЗГО на севере Западной Сибири составляет 700—1500 м, в Якутской АССР 600—2500 м. Следовательно, описанный механизм выделения свободной газовой фазы из воды мог действовать на значительных участках разреза. Не исключено, что современ-

ные газовые месторождения сформировались за счет газа, образовавшегося в результате разрушения гидратов при отступлении мерзлоты и уменьшении мощности ЗГО.

Московский институт
нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
23 IX 1971

Институт физико-технических проблем Севера
Якутского филиала Сибирского отделения
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Ф. Макогон, Особенности эксплуатации месторождений природных газов в зоне вечной мерзлоты, 1966. ² В. Г. Васильев, Ю. Ф. Макогон и др., Открытия, изобретения, товарные знаки, № 10 (1970). ³ Ю. Ф. Макогон, Ф. А. Требин и др., ДАН, 196, № 1 (1971). ⁴ А. Ф. Безносиков, Нефть и газ Тюмени, № 8 (1970). ⁵ Ю. Ф. Макогон, В. П. Царев, Н. В. Черский, Сборн. Геология полезных ископаемых Якутии, 1970. ⁶ Ю. Ф. Макогон, В. П. Царев, Н. В. Черский, Сборн. Геология, Якутск, 1971. ⁷ А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева, Растворимость газов в воде под давлением, 1963. ⁸ А. Ю. Намиот, ЖСХ, 2, № 4 (1961). ⁹ Ю. Ф. Макогон, И. Д. Коблова, Сборн. Разработка и эксплуатация газовых месторождений, 1971.