

Академик А. А. ТРОФИМУК, член-корреспондент АН СССР
Н. В. ЧЕРСКИЙ, В. П. ЦАРЕВ

**МЕХАНИЗМ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДЫ И ГАЗОВ
В ЗОНАХ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ**

К известным механизмам разделения изотопных веществ в природе относятся биохимическое фракционирование, химический обмен, растворение в жидкостях, дистилляция, замерзание, диффузия, термодиффузия^(1, 2).

В связи с открытием свойств природных газов образовывать в земной коре твердые соединения — газовые гидраты — и широким распространением этого процесса на земном шаре⁽³⁻⁶⁾ предполагается, что существует еще один механизм разделения изотопных веществ — фракционирование в твердой (гидратной) фазе.

При образовании гидратов происходят два процесса разделения изотопов: первый — при построении решетки молекулами воды (фракционирование D_2O), второй — при включении в решетку молекул гидратообразователей (перераспределение изотопов газов). Так как энергия водородной связи D_2O больше, чем H_2O ^(2, 7), на 100–240 кал/моль, то давление диссоциации дейтаратов (соединений тяжелой воды с газами) ниже, чем гидратов^(8, 9). За счет этого эффекта в системе газ — гидрат — смесь тяжелой и легкой воды происходит накопление D_2O в твердой фазе. Максимально возможный коэффициент разделения D_2O и H_2O ⁽⁸⁾ равен 2,6, а по экспериментальным определениям⁽¹⁰⁾ составляет 2,5.

Включенные в ячейки гидрата молекулы гидратообразователя взаимодействуют с решеткой при помощи ван-дер-ваальсовых сил. Энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия определяется изотопным составом молекул. В большинстве случаев клатратные соединения, образованные тяжелыми молекулами, имеют давление диссоциации меньшее, чем у веществ с легким изотопным составом, так как силы взаимодействия тяжелых молекул с решеткой большие.

Оценка влияния изотопного состава молекул на равновесные условия гидратообразования газов и жидкостей, которые определяют коэффициент разделения, получена в результате рассмотрения статистической модели кратратных соединений⁽¹¹⁾. На примере CH_4 и CD_4 показано, что отношения давлений паров изотопных разностей (коэффициент разделения) над гидратами почти такие, как над сжиженными газами. Этот вывод можно распространить и на остальные газы, так как различие давлений паров изотопов обусловлено только вкладом дисперсионной составляющей ван-дер-ваальсовского взаимодействия, имеющей в обоих случаях близкие величины. Вклады остальных сил взаимно компенсируются^(12, 13).

Таким образом, для приближенных практических расчетов фракционирования изотопных разностей гидратообразователей в системе гидрат — газ можно пользоваться величинами коэффициентов разделения, полученными при дистилляции сжиженных газов⁽²⁾. Для большинства газов эти коэффициенты невелики и равны 0,996–0,997. Для углеводородов, изотопных по водороду, их величины составляют 1,02–1,04.

Учитывая сказанное, можно считать, что в зонах гидратообразования (ЗГО) происходит разделение изотопов воды и газов. Рассмотрим особен-

ности фракционирования тех веществ, которые присутствуют и концентрируются в верхней части земной коры и в пограничной зоне гидросфера.

Как показано ⁽⁵⁾, в Мировом океане при глубинах бассейна свыше 200–600 м в верхних слоях осадка происходит образование гидратов и накопление газов, мигрирующих из нижележащих отложений. В гидратах концентрируются тяжелые изотопы: D₂O, H₂O¹⁸, N₂¹⁵, H₂S³⁴, C¹³H₄, C¹³O₂, а также He⁴, захватываемый гидратами других газов.

При определении генезиса вод (седиментационные или инфильтрационные) по изотопному составу ⁽¹⁴⁾ следует учитывать, находились ли осадки на ранних стадиях диагенеза в ЗГО или за ее пределами. В ЗГО при формировании осадка в породу происходит отжатие обедненной дейтерием воды, значительная часть которого удерживается гидратами. За пределами ЗГО гидраты разлагаются, и жидкая фаза породы оказывается обогащенной D₂O. Следовательно, при одном и том же исходном изотопном составе морской воды осадки, формировавшиеся в ЗГО, будут содержать флюиды с более высоким содержанием D₂O, чем те, которые не были в ЗГО.

В гидратах происходит также накопление соединений, обогащенных O¹⁸ (вода, углекислый газ). Фракционирование H₂O¹⁸ и CO₂¹⁸ в твердой фазе приводит к обеднению иловых и придонных вод данными компонентами. Отлагающиеся в равновесии с этими водами карбонаты (осадки, раковины животных) будут иметь пониженное содержание O¹⁸. Поэтому при интерпретации результатов определения соотношений изотопов кислорода, например в палеотемпературном анализе ⁽¹⁵⁾, необходимо учитывать, где формировались раковины — в ЗГО или вне ее.

В породах дна Мирового океана, где мощности ЗГО достигают 600 м и более, происходит дифференциация C¹³H₄ и C¹²H₄, причем в гидратах концентрируется C¹³H₄. Поэтому состав метана в осадках, формировавшихся в ЗГО, должен быть более тяжелым, чем вне ее. По мере погружения осадка в ЗГО происходит утяжеление метана, так как C¹³H₄, находившийся преимущественно в гидрате, менее подвижен, чем C¹²H₄, и поэтому рассеивается слабее, чем последний. Это предположение хорошо подтверждается результатами определения изотопного состава метана в породах дна Мирового океана ⁽¹⁶⁾, где во всех скважинах наблюдалось утяжеление метана с глубиной.

Хорошой иллюстрацией процесса фракционирования изотопных разностей углеводородов при разложении гидратов являются результаты определения проб газа из кернов, поднятых из ЗГО дна бассейна Мексиканского залива ⁽¹⁷⁾, с глубины 3572 м.

Проба № 1 (табл. 1) отобрана сразу после подъема керна и содержала первые порции газа, выделившегося при распаде гидратов. В пробе № 2 из того же керна был собран газ, полученный при разложении оставшейся части гидрата. Изотопный состав углеводорода углеводородных газов: $\delta = \frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{проб}} - (C^{13}/C^{12})_{\text{станд}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{станд}}} \text{ (百分之)} - \text{ оказался следующим:}$

Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀
Проба № 1	-5,08	-3,10	-2,62	-2,87	-2,36
Проба № 2	-4,48	-2,95	-2,38	He опред.	

Таблица 1

Месторождение	$\delta \text{ C}^{13}, \%$	$\text{Ar}^{40}_{\text{изб}}, \%$	Расстояние подошвы ЗГО от кровли продуктивной толщи, м
Комсомольское	-5,47	10,3	600
Ныдинское	-5,29	8,4	500
Уренгойское	-5,02	9,1	450
Медвежье	-4,93	14,3	400
Мессояхское	-4,11	31,8	0–50

$$\text{Примечание. } \text{Ar}^{40}_{\text{изб}} = \frac{(\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{40})_{\text{возд}} - (\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{40})_{\text{обр}}}{(\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{40})_{\text{возд}}} \text{ (%).}$$

Первые порции газа оказались обогащенными разностями, содержащими C^{12} , а последние — C^{13} .

Изотопные аномалии гелия в океанической воде (¹⁸) (обогащение He^3 по сравнению с атмосферой) можно объяснить тем, что в ЗГО Мирового океана при миграции смеси He^3 и He^4 через осадки дна тяжелый изотоп частично захватывается гидратами, а He^3 проникает в морскую воду.

Кроме того, в породах дна Мирового океана, находящихся в ЗГО, происходит концентрирование компонентов природного газа, содержащего тяжелые изотопные разности серы, азота, аргона и др.

Механизм разделения изотопов природных газов в ЗГО действует и при региональной миграции, а также аккумуляции рассеянных газов.

В (¹⁹, ²⁰) показано, что при глобальных изменениях климата происходит миграция нижней границы ЗГО. При отступании ЗГО с повышением пластовой температуры гидраты, оказавшиеся ниже ее подошвы, разрушаются, а освободившийся газ снова мигрирует в ЗГО и переходит в твердую фазу.

После того как нижняя граница ЗГО окажется выше подошвы покрышки, все ранее накопившиеся углеводороды в твердой фазе разрушаются и будут образовывать газовые залежи под этой экранирующей толщой.

В ЗГО в твердой фазе концентрируются тяжелые изотопы воды (D_2O) и природных газов ($C^{13}H_4$, Ar^{40}). Их содержания в гидратах будут выше первоначальных фоновых, а в равновесной жидкой и газовой фазе ниже. После подъема ЗГО за пределы региональной покрышки концентрация тяжелых изотопов будет максимальной в газовых залежах, где экранирующая толща продуктивного горизонта имеет меньшие глубины залегания. Наиболее глубоко залегающие скопления образовались на первых стадиях распада гидратов, т. е. тогда, когда концентрация тяжелых изотопов в твердой фазе мало отличалась от фоновой.

Газовые залежи, находящиеся на меньших глубинах, сформировались в результате дальнейшего распада гидратов и сокращения мощностей ЗГО. Однако при этом гидраты содержали большие, чем в первом случае, концентрации тяжелых изотопов, так как процесс уменьшения мощностей ЗГО и количества гидратов приводит к концентрированию в остатке (гидратах, находящихся в ЗГО) $C^{13}H_4$, Ar^{40} и др. Результаты определения изотопного состава метана и аргона (²¹, ²²) в сеноманских газовых залежах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (табл. 1) показывают, что газы скоплений, находящиеся на максимальных расстояниях от подошвы современной ЗГО (Комсомольское, Ныдинское, Уренгойское), имеют наиболее легкий состав метана и аргона. Газовая залежь Мессояхского месторождения содержит максимальные концентрации $C^{13}H_4$ и Ar^{40} . Она образовалась в результате разложения гидратов, наиболее богатых тяжелыми изотопными разностями.

Разделение изотопов воды и газов воздуха, захваченного льдом, происходит и в ЗГО ледяных покровов Антарктиды и Гренландии глубже 700–800 м (⁶).

Таким образом, дифференциация изотопов природных газов и вод в ЗГО осуществлялась в широком планетарном масштабе, а механизм и влияние этого процесса заслуживают пристального внимания исследователей различного профиля, и прежде всего геологов.

Поступило
2 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. М. Галимов, Геохимия стабильных изотопов углеводорода, М., 1968. ² И. Б. Рабинович, Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, «Наука», 1968. ³ В. П. Царев, Особенности формирования и методы поисков газогидратных залежей, Кандидатская диссертация, Якутск, 1970. ⁴ Исследования и рекомендации по совершенствованию методов полезных ископаемых в северных и восточных районах СССР, ч. 1, Перспективы поисков газогидратных залежей, Якутск, 1973. ⁵ А. А.