



УДК 556. 1

Исследование происхождения метановых и азотных термальных вод методом компьютерного моделирования

С. Х. Павлов (spavlov@crust.irk.ru),
К. В. Чудненко (chud@igc.irk.ru)

Аннотация. Проведено моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода – глинистая порода», в которой углерод содержится в устойчивой и реакционно-активной формах. Установлено, что формирующиеся растворы соответствуют составу природных гидрокарбонатных натриевых вод. Выявлена возможность формирования высоко газонасыщенных растворов за счет внутренних резервов системы. Формирование азотных или метановых растворов определяется формой присутствующего в породе углерода.

Ключевые слова: генезис газов, органический и неорганический углерод, азот, взаимодействие «вода – порода», физико-химические процессы, моделирование.

Актуальность исследования

Дискуссионные представления об органическом и абиогенном происхождении углеводородов в значительной степени относятся и к азоту. Его поступление в газы пластовых систем из воздуха с инфильтрационными и седиментационными водами из-за низкой растворимости не значительно [8]. Накопление углеводородных газов и газообразного азота в стратиферу связывается с их привнесом из подкорковых глубин в процессе дегазации мантии [1; 3; 13; 22 и мн. др.]. Другим, не менее важным, источником газообразного азота является выделяющийся в процессе метаморфизации осадочных пород связанный азот, содержание которого почти на порядок превышает количество органического азота [4; 15]. Однако закономерное увеличение содержания углеводородов и азота с глубиной при приближении к фундаменту наблюдается далеко не везде и не всегда [5].

Наряду с традиционным изучением нефтегазоносных бассейнов и их различных компонентов получило развитие термодинамическое моделирование углеводородных систем в геотермобарометрических условиях верхней мантии. С геологических, геохимических и физических позиций возможность существования тяжелых углеводородов в равновесном термодинамическом состоянии вне области их устойчивого метастабильного местоположения в осадочном слое была рассмотрена в работе [20]. В результате термодинамического моделирования системы С-Н выявлен энергетический

ческий барьер, который препятствует прохождению нисходящего потока тяжелых углеводородов в процессе погружения осадочных пород [12]. В то же время восходящий поток мантийных тяжелых углеводородов, проходя через энергетический барьер, разлагается на термодинамически равновесные компоненты – метан, водород и твердый углерод.

Большинство исследователей считают одним из основных источников углеводородных газов и газообразного азота органическое вещество пород, при деструкции которого выделяется их значительное количество. Концентрация углеводородов и азота в подземных водах и газовых залежах колеблется в широких пределах. Состав газов, растворенных в воде и в газовых залежах, изменяется от метанового до азотного при существенно подчиненном количестве содержания азота и его пространственном распространении. Региональные закономерности распространения углеводородов и азота свидетельствуют, что концентрация азота в подземных водах увеличивается в направлении от окраинных частей нефтегазоносных бассейнов к их внутренним районам, а также в сторону древних внутриплатформенных впадин. Такой тренд совпадает с направлением прогрессирующего метаморфизма пород и деструкции органического вещества [8 и др.].

Для доказательства своей правоты исследователи привлекают большой фактический материал, полученный с помощью современных методов исследования, ставят эксперименты, делают теоретические расчеты, анализируют геологическое и тектоническое строение. При этом прослеживается избирательный подход к выбору опорных компонентов флюида, участвующих в таких теоретических построениях: углеводородам, углекислоте, азоту или редким газам. Поэтому даже убежденные сторонники органической или абиогенной гипотез происхождения углеводородов при комплексном рассмотрении состава флюидов, для объяснения происхождения каких-либо компонентов водных растворов или газовых залежей бывают вынуждены порой прибегать к привлечению противоположной гипотезы. В этой связи наметились попытки объединения осадочно-миграционной и неорганической гипотез формирования углеводородов на основе пульсационно-флюидогеотермодинамической модели, объединяющей тектоническую активность регионов, гидротермальную деятельность, развитие термодинамических процессов, обуславливающих фазовые переходы в упруго-деформируемой среде [6].

Авторы данной работы не отвергают возможности поступления каких-либо компонентов водных растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами с восходящими потоками флюидов метаморфического, магматического или мантийного происхождения. Цель данного исследования – максимально выявить возможности формирования растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами в процессе физико-химических взаимодействий в системе «вода – порода».

Методика исследования

Исследователями признается существование определенной стадийности и зональности в развитии процессов образования газообразных и жидких углеводородов. При этом в соответствии с геотермическими условиями и геохимическим характером геологических разрезов выделяются главные фазы нефте- и газообразования, которые формируются в процессе погружения осадков. Обычно нефте- и газоматеринскими отложениями являются различные глинистые образования. Поэтому исследование процессов физико-химических взаимодействий воды проведено с образцом породы глинистого состава, взятым из работы [19], в которой приведены наиболее полные данные о химическом составе главных типов пород земной коры, включая содержание летучих (C, Cl, F, S). Данные о количестве присутствующего в породах азота взяты из работы [2].

Исследование проведено методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» [11; 27] в его последней модификации [21] в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–N–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными, и появление которых можно ожидать в процессе взаимодействия воды с осадочными породами различных зон седиментации. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных [18; 23; 25; 26; 28; 29]. Кремниевая кислота в растворе представлена в виде SiO_2^0 и иона метакремниевой кислоты (HSiO_3^-), взятыми из термодинамических баз данных [26; 28]. Углерод в системе присутствует в двух формах: наиболее устойчивой в виде графита и реакционноактивной (аморфный углерод). Как показали исследования процессов взаимодействия углерода с водой, энергия Гиббса аморфного углерода изменяется в очень широких пределах [16]. В данном исследовании значение энергии Гиббса графита и аморфного углерода принято по данным Ю. П. Мельника [14]. В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, количество взаимодействующей с водой породы последовательно увеличивалось от 10^{-6} до 10^0 кг с шагом изменения показателя степени взаимодействия равным 0,1. Система, закрытая к атмосфере, исследовалась при температуре и давлении ($50^\circ\text{C} - 90$ бар), близких к пластовым условиям альпийского складкообразования [7; 10].

Достоверность модели и уровень согласованности термодинамических данных оценивались с помощью многочисленных контрольных расчетов с последующей их верификацией на фактических данных реальных проявлений азотных и метановых термальных вод.

В проведенном моделировании взаимодействия «вода – глинистая порода» использовалась «чистая вода», а не природные растворы (дождевая, поверхностная или подземная вода), что позволило рассмотреть закономерности протекания процессов формирования азотных и метановых терм за счет гидролитических преобразований породы без влияния наложенных эффектов, зависящих от особенностей состава других природных растворов.

Полученные результаты и их обсуждение

Взаимодействие воды с породой глинистого состава, в которой углерод присутствует в форме графита, приводит к формированию вторичных минеральных образований, имеющих четко выраженный зональный характер (рис. 1). На рис. 1 хорошо видно, что последовательность появления отдельных минералов определяется развитием гидрогеохимического процесса, который характеризуется увеличением степени взаимодействия воды с породой. На начальных этапах необратимого преобразования исходного состава взаимодействующей с водой породы в ряду аутигенных фаз первыми одновременно появляются гиббсит и рутил. Затем с различным интервалом последовательно образуются магнетит, каолинит, клинохлор, аннит, кварц, сфен, ломонит, мусковит, анкерит, графит и анальцит. Первые минералы в ряду аутигенных фаз, сформировавшиеся на начальных этапах взаимодействия, отличаются высокой степенью неустойчивости (см. рис. 1). Гиббсит, рутил и магнетит исчезают на ранних этапах увеличения массы взаимодействующей с водой породы, остальные же, появившись, изменяя количественное соотношение с другими минеральными образованиями, сохраняются до конца исследованного интервала взаимодействий.

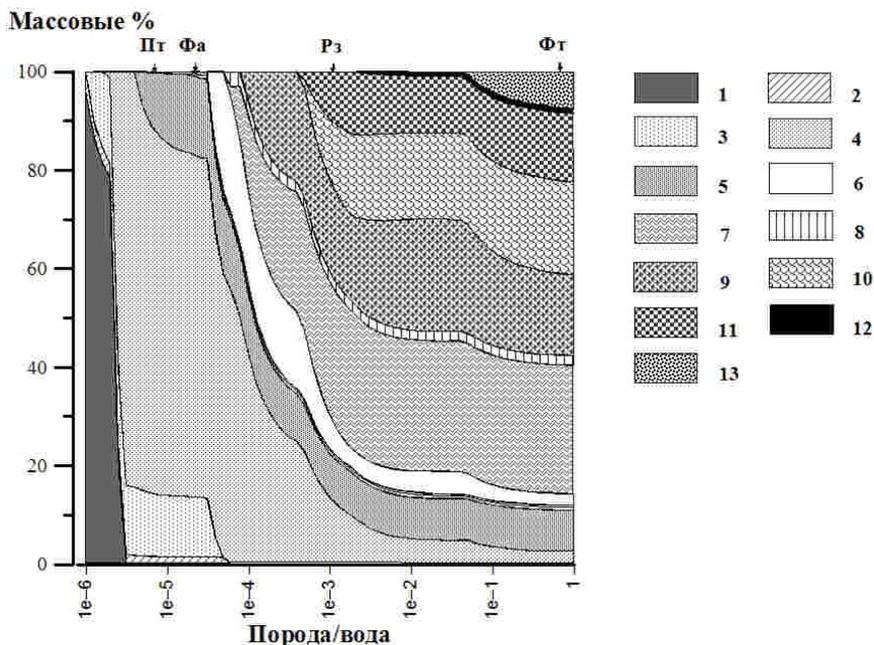


Рис. 1. Вторичные минеральные образования в системе «вода – глинистая порода», в которой углерод присутствует в форме графита, при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 90\text{ бар}$.

- 1 – гиббсит; 2 – рутил; 3 – магнетит; 4 – каолин; 5 – клинохлор; 6 – аннит;
7 – кварц; 8 – сфен; 9 – ломонит; 10 – мусковит; 11 – анкерит; 12 – графит;
13 – анальцит. Обозначения над рисунком: Пг – пирит; Фа – фторапатит;
Рз – родохрозит; Фт – флюорит

Такие аутигенные образования, как пирит, фторапатит, родохрозит и флюорит присутствуют в незначительных количествах, и в масштабе рисунка площадь их на диаграмме полей устойчивости вторичных минеральных образований не проявлена, поэтому их появление в твердой фазе обозначено над диаграммой стрелками, соответствующими определенным степеням взаимодействия порода/вода.

В формирующихся в процессе взаимодействия водных растворах поведение основных комплексных гидрогеохимических характеристик отличается заметным своеобразием. Минерализация раствора по мере повышения степени взаимодействия постоянно увеличивается. Процесс этот неравномерен. На различных этапах взаимодействия интенсивность его испытывает существенные флуктуационные изменения. Вместе с минерализацией повышается щелочность раствора, увеличиваются его восстановительные свойства и концентрация водных компонентов (рис. 2).

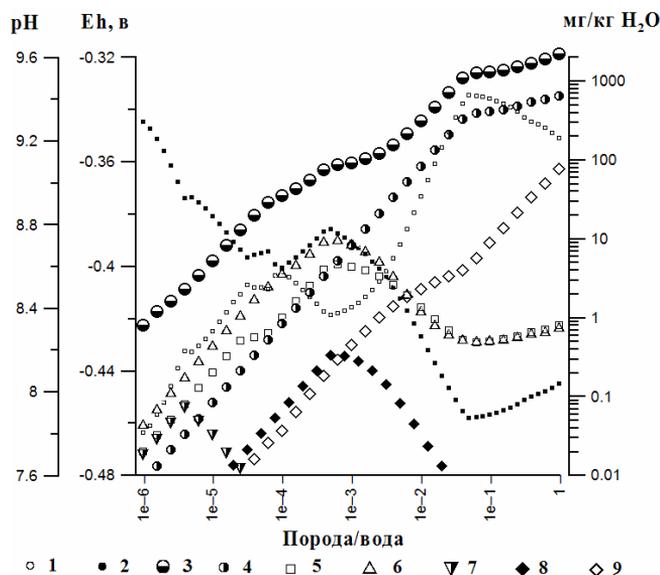


Рис. 2. pH, Eh, минерализация и катионы в растворах системы «вода – глинистая порода», в которой углерод присутствует в форме графита, при $T = 50$ С и $P = 90$ бар.

1 – pH; 2 – Eh; 3 – минерализация (мг/кг H_2O); содержания компонентов в воде (мг/кг H_2O): 4 – Na^+ ; 5 – K^+ ; 6 – Ca^{2+} ; 7 – Mg^{2+} ; 8 – Mn^+ ; 9 – NH_4^+

Однако эта достаточно устойчивая тенденция на отдельных этапах осложняется и даже приобретает инверсионный характер развития. Если сопоставить кривые изменения величин минерализации, Eh и pH, то хорошо видно, что все их изменения взаимообусловлены. Эта взаимозависимость распространяется и на водные компоненты. Как видно на рис. 2, концентрация различных катионов с разной степенью динамичности реагирует на изменения геохимической среды раствора в ходе гидрогеохимического

процесса. Сопоставление и анализ кривых изменения гидрогеохимических характеристик раствора с полями устойчивости вторичных минеральных образований (рис. 1, 2) выявляет их тесную связь. Все отклонения от линейного характера изменения гидрогеохимических характеристик обусловлены появлением и развитием аутигенных фаз.

На начальных этапах взаимодействия в растворе присутствуют катионы, увеличение содержания которых, пропорциональное массе взаимодействующей с водой породы, происходит в следующей последовательности – Na<Mg<K<Ca. Наиболее быстро прекращение накопления, с дальнейшим уменьшением содержания, вплоть до вывода из раствора, происходит у магния. Связано это с появлением в твердой фазе клинохлора, в результате чего перераспределение магния между раствором и минеральным новообразованием происходит в пользу последнего. Выпадение в твердой фазе аннита приводит к уменьшению интенсивности накопления в растворе калия, которое понижается до уровня близкого к изменению содержания натрия. С такой интенсивностью концентрация калия в растворе увеличивалась до момента начала выпадения мусковита, после чего содержание калия начинает уменьшаться до величин менее 1 мг/кг H₂O. В значительном интервале увеличения степени взаимодействий растворы имели Na<K<Ca состав.

Слабо выраженное уменьшение содержания в растворе кальция началось с появлением в твердой фазе фторapatита и сфена. Появление среди аутигенных фаз третьего минерала кальция – ломонтита, вызвало уменьшение его содержания до значений близких к концентрации калия. Лидирующим компонентом в растворе становится натрий, интенсивность равномерного накопления которого замедлилась лишь с выпадением анальцима.

Появление в растворе таких компонентов, как марганец и аммоний происходит на более поздних этапах взаимодействия, когда магний, в масштабе рисунка, уже выводится из раствора. Равномерное увеличение этих компонентов, в достаточно представительном интервале взаимодействий, происходит до момента, когда в твердой фазе появляется родохрозит. С образованием этого вторичного минерала содержание марганца начинает интенсивно уменьшаться, и он выводится из раствора. Количество аммония также начинает уменьшаться, но на более поздних этапах взаимодействия. Особенностью этого компонента является то, что уменьшение его содержания не связано с выведением из раствора, а обусловлено перераспределением азота внутри раствора. На конечных этапах взаимодействия это перераспределение начинает увеличиваться в пользу аммония, его концентрация достигает высоких (около 80 мг/кг H₂O) значений, и он входит в число главных компонентов раствора.

В анионном составе раствора на начальных этапах взаимодействия главным компонентом является кремний, который присутствует в форме силикатного иона и кремниевой кислоты (рис. 3). В этот период количество кремниевой кислоты является доминирующим. Продукт ее диссоциации – гидросиликатный ион является вторым по содержанию, после гидрокарбонатного иона. Пропорциональное массе увеличение количества

кремнекислоты, провзаимодействовавшей с водой породы, и гидросиликатного иона прекращается в точке появления среди аутигенных фаз кварца. С этого момента содержание кремнекислоты стабилизируется, а содержание гидросиликатного иона начинает уменьшаться. Инверсия концентрации гидросиликатного иона связана с началом изменения геохимической среды раствора (рис. 2, 3). Однако этот процесс получил свое развитие лишь до появления в твердой фазе анальцима. Общее содержание кремния в различных его формах в растворе данной системы не превысило 50 мг/кг H_2O .

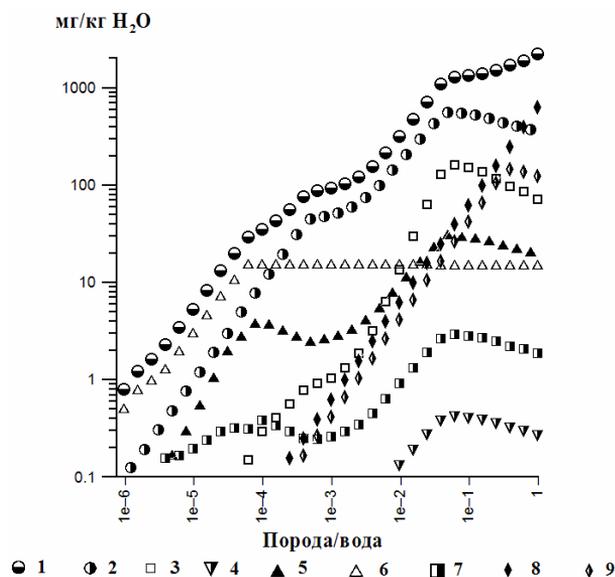


Рис. 3. Минерализация и анионы в растворах системы «вода – глинистая порода», в которой углерод присутствует в форме графита, при $T = 50$ С и $P = 90$ бар.
1 – минерализация; 2 – HCO_3^- ; 3 – CO_3^{2-} ; 4 – HS^- ; 5 – $HSiO_3^-$; 6 – SiO_2^0 ;
7 – OH^- ; 8 – Cl^- ; 9 – F^-

Характерной особенностью данной системы является то, что в ней сера проявляет пассивную роль в растворе, несмотря на ее представительное количество в составе исходной породы. В растворе она присутствует лишь в форме гидросульфидного иона, содержание которого не превышает десятых долей мг/кг H_2O и концентрируется в основном в твердой фазе в виде пирита. Ход кривой концентрации гидроксид-иона отражает характер изменения геохимической среды раствора. На первых этапах взаимодействия воды с породой он занимает второе или третье положение среди анионов. По мере увеличения степени взаимодействия его содержание становится намного меньше других анионов, но именно он определяет состояние кислотно-щелочного равновесия раствора.

На начальных этапах взаимодействия, при низкой минерализации растворов, они имеют силикатно-гидрокарбонатный состав. С увеличением

степени взаимодействия и повышением минерализации роль силикатных ионов понижается и ведущими анионами в растворе становятся гидрокарбонатные, а затем и карбонатные ионы (см. рис. 3). Геохимическими барьерами для этих компонентов раствора являются анкерит, родохрозит и графит. Появление первых минералов в твердой фазе замедляет накопление гидрокарбонатных и карбонатных ионов в растворе, а с появлением графита начинается уменьшение их содержания.

Концентрация ионов фтора регулируется фторапатитом и флюоритом. Влияние первого минерала, постоянное и равномерное и незначительное по величине, не искажает линейной зависимости изменения фтора с увеличением степени взаимодействия воды с породой. Лишь с появлением в твердой фазе флюорита накопление фтора в растворе прекращается, и содержание его начинает уменьшаться. Хлор в исследованном интервале взаимодействий не образует вторичных минеральных фаз и поэтому постоянно увеличивающееся его количество в растворе на конечных этапах взаимодействия выводит его в главные компоненты.

В процессе гидролитического взаимодействия воды с породой глинистого состава наряду с широко распространенными ионами и соединениями (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , HS^- , F^- , Cl^- , H_2S^0 , CO_2^0 , SiO_2^0), обычными для традиционных химических анализов и определяющими химический тип воды, присутствует большое количество других компонентов. Это комплексные ионы, оксиды, соли, кислотные, основные и амфотерные соединения (NaOH^0 , NaCl^0 , NaF^0 , NaHSiO_3^0 , NaAlO_2^0 , KCl^0 , MgCl^+ , CaF^+ , CaCO_3^0 , CaCl^+ , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, AlO_2^- , Mn^{2+} , MnCl^+ , HSiO_3^- , H_2^0 , OH^- , H^+). Содержания этих компонентов изменяются в пределах нескольких порядков от величин, не определяемых классическими методами анализа, до значений, составляющих заметную долю от концентрации ведущих компонентов состава. Весомым количеством, достигающим десятков мг/кг H_2O , представлен в растворе силикат натрия (см. ниже рис. 4). Таким образом, увеличение концентрации растворенных веществ и изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий определяется не только поведением какого-либо конкретного элемента и его соединений, но и совокупным влиянием всех растворенных частиц.

Поведение рассмотренных выше компонентов раскрывает процесс формирования состава водного раствора и его геохимической среды на различных этапах взаимодействия воды с глинистой породой. Однако особый интерес в соответствии с целью, поставленной в работе, представляют восстановленные и свободные формы углерода и азота. На рис. 4 наряду с комплексными соединениями натрия показано поведение метана, азота и его форм при взаимодействии воды с породой, в которой углерод присутствует в форме графита.

С увеличением степени взаимодействия воды с породой первым в растворе появляется метан. На первых этапах гидрогеохимического процесса его содержание увеличивается в растворе пропорционально массе взаимодействующей с водой породы. Этот процесс продолжается до появления в

твердой фазе графита. С выпадением графита содержание метана в растворе стабилизируется. При близких величинах отношения порода/вода в растворе появляются вначале аммоний и затем аммиак. Азот появляется значительно позже. Формирование азота вызывает снижение интенсивности накопления в растворе аммония, и на последних этапах взаимодействия состав раствора становится аммиачно-азотным. Таким образом, в системе «вода – глинистая порода», содержащей графит, формируются азотные воды.

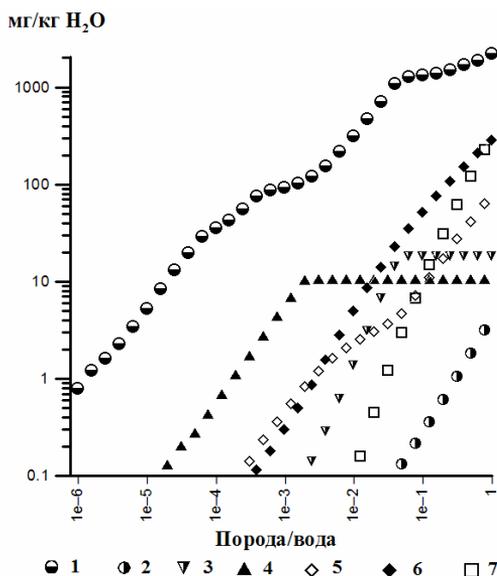


Рис. 4. Минерализация, комплексные соединения, метан, азот и его формы в растворах системы «вода–глинистая порода», в которой углерод присутствует в форме графита, при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 90\text{ бар}$.

1 – минерализация; 2 – NaCl^0 ; 3 – NaHSiO_3^0 ; 4 – CH_4^0 ; 5 – NH_4^+ ; 6 – NH_3^0 ; 7 – N_2^0

Исследование системы «вода – глинистая порода», включающей аморфный углерод, показало, что в целом формируются сходные ряды вторичных минеральных образований. Их отличие заключается в более раннем, перед кварцем, появлении сфена и в замене графита на кальцит, который образуется после анальцима. Большое сходство имеют также составы формирующихся растворов, при незначительно более высокой (около 200 мг/кг H₂O) минерализации раствора аморфного углерода за счет в основном гидрокарбонатных ионов. Зато кардинальные отличия имеют метан, азот и его формы (рис. 5).

В растворе глинистой породы с аморфным углеродом, как и в растворе с графитом, появление метана происходит на тех же этапах взаимодействия. С одинаковой интенсивностью он накапливается в растворе. Но в отличие от раствора графита здесь его содержание достигает 1100 мг/кг H₂O. Стабилизация концентрации растворенного метана на конечных этапах взаимодействия связана с формированием газовой фазы (см.

рис. 5). Максимальное содержание метана в газовой фазе равно 4560 мг/кг H_2O . Суммарное содержание растворенного и находящегося в газовой фазе метана достигает значительной величины – 7880 мг/кг H_2O , т. е. газовый фактор равен 8.

В растворе аморфного углерода концентрация растворенного азота существенно перераспределяется как между его формами, так и между фазами. В растворе аморфного углерода содержание аммония и аммиака несколько выше, чем в растворе графита. Количество N_2^0 , начиная с середины исследованного интервала взаимодействий, в растворе аморфного углерода начинает уменьшаться и на последнем этапе взаимодействий не превышает 20 мг/кг H_2O . Это происходит в результате формирования газовой фазы, в которой максимальное содержание N_2 достигает 200 мг/кг H_2O .

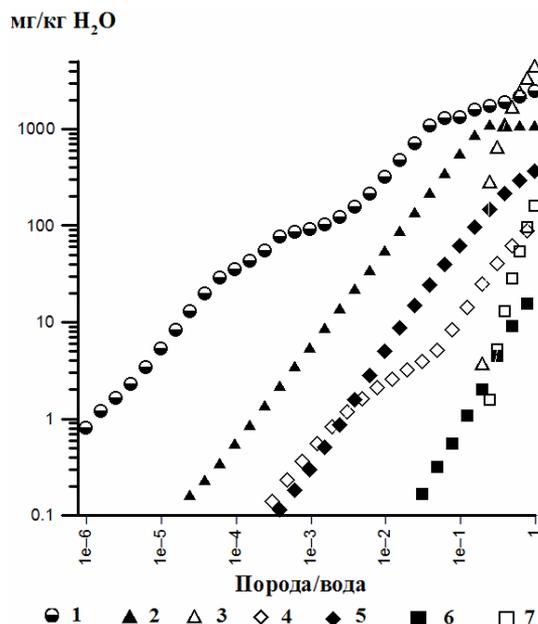


Рис. 5. Минерализация, метан, азот и его формы в растворах системы «вода – глинистая порода», в которой углерод присутствует в форме аморфного углерода, при $T = 50$ С и $P = 90$ бар.

1 – минерализация; 2 – CH_4^0 ; 3 – CH_4 ; 4 – NH_4^+ ; 5 – NH_3^0 ; 6 – N_2^0 ; 7 – N_2

Таким образом, необратимое эволюционное преобразование породы, содержащей аморфный углерод или углерод в форме графита, в процессе ее взаимодействия с водой приводит к формированию в основном подобных колоннок вторичных минеральных образований. Ионно-солевой состав формирующихся в результате этих процессов водных растворов также имеет большое сходство. Те отличия, которые имеются в составе колоннок аутигенных фаз, обуславливают кардинальное различие растворов по их газовому составу. Раствор графита имеет преимущественно азотный состав, а аморфного углерода – в основном метановый.

В работе [24] выдвинута концепция гидролитического диспропорционирования органического вещества – «hydrolytic disproportionation of organic matter – (HDOM)». Гидролитическое диспропорционирование – это процесс химического взаимодействия органического вещества с водой. В ходе этого процесса вода является и окислителем и восстановителем. В результате образуются компоненты с различной степенью окисления углерода на пути к полному термодинамическому равновесию с конечными продуктами CH_4 , CO_2 , $\text{C}_{(\text{тв})}$. В работе [16], развивающей концепцию HDOM, проведено исследование физико-химических процессов взаимодействия в системе «углерод – вода» и рассмотрен механизм формирования углекислых и метановых гидрокарбонатных натриевых растворов в простых абстрагированных моделях, в которых кислотно-щелочное равновесие растворов регулировалось искусственно. Результаты данного исследования показывают, что рассмотренные процессы протекают в природных гетерогенных мультисистемах при взаимодействии воды с осадочными породами, содержащими углерод в различных формах.

Суммарные количества растворенных углеводородных газов на 2–3 порядка превышают их запасы в залежах [9]. Анализ особенностей газонасыщения подземных вод позволил выявить зональность в распределении растворенных газов и рассмотреть процессы нефтегазообразования. Однако единого мнения по этому вопросу нет даже у сторонников органического происхождения углеводородов. Формирование растворов с высокой насыщенностью метаном за счет внутренних резервов системы «вода – порода», даже при средних значениях количества углерода, содержащегося в породе, дает определенный ответ на природу региональной газонасыщенности пластовых вод.

Полученные результаты позволяют расширить представление о генерации газов, ограниченные рамками биохимических, термодинамических и термических превращений органического вещества в различных зонах геологического разреза и привлечением их из внешних источников. Достоинство результатов данного исследования заключается не только в выявлении высокой газогенерирующей способности системы «вода – порода» при средней величине количества содержащегося в ней углерода. Важным является соответствие состава формирующихся растворов составу природных азотно-метановых вод, распространенных во впадинах Байкальского типа. В работе [17] установлено, что состав модельных растворов, соответствующий состоянию метановых вод *in situ*, более полно отражает реальные гидрогеохимические характеристики природных азотно-метановых вод, нежели результаты их лабораторных анализов – *in vitro*.

Выводы

Состав растворов, формирующихся в результате взаимодействия воды с алюмосиликатной породой, содержащей летучие элементы, в которой углерод представлен как устойчивой, так и реакционно-активной формами, соответствует составу природных азотно-метановых гидрокарбонатных натриевых вод.

Образование метана, традиционно ограниченное рамками биохимических, термических и термокаталитических превращений органического вещества, может происходить и в процессе его гидrolитического диспропорционирования. Соотношение между азотом и метаном в растворе зависит от формы углерода, содержащегося в осадочных образованиях и от степени взаимодействия воды с породой.

Рассмотренные на количественном уровне процессы эволюционного развития системы «вода – порода» расширяют объяснение высокой газонасыщенности подземных вод в региональном масштабе.

Список литературы

1. Валяев Б. М. Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений / Б. М. Валяев // Геология нефти и газа. – 1997. – № 9. – С. 30–37.
2. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А. П. Виноградов // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
3. Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах / Г. И. Войтов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. – 1986. – Т. 31, вып. 5. – С. 533–540.
4. Вольнец В. Ф. Об изотопном составе азота в земной коре / В. Ф. Вольнец, И. К. Задорожный, К. П. Флоренский // Геохимия. – 1967. – № 5. – С. 587–593.
5. Воронов А. Н. Закономерности распределения азота в подземных флюидах / А. Н. Воронов, Г. И. Вишнякова // Сов. геология. – 1970. – № 2. – С. 50–59.
6. Дюнин В. И. Флюидодинамика нефтегазоносных горизонтов / В. И. Дюнин, А. В. Корзун // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. – 2003. – № 1. – С. 28–35.
7. Ежов Ю. А. К вопросу о вертикальной гидродинамической зональности земной коры / Ю. А. Ежов, Ю. П. Вдовин // Сов. геология. – 1970. – № 8. – С. 66–76.
8. Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов // Л. М. Зорькин. – М. : Недра. 1973. – 224 с.
9. Зорькин Л. М. Гидрогеохимические условия нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции / Л. М. Зорькин, Е. В. Стадник // Орг. геохимия вод и поиск. геохимия. – М. : Наука, 1982. – С. 83–91.
10. Капченко Л. Н. Гидрогеологические основы теории нефтегазоаккумуляции / Л. Н. Капченко. – Л. : Недра, 1983. – 263 с.
11. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И. К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
12. Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии / И. К. Карпов, В. С. Зубков, А. Н. Степанов, В. А. Бычинский, М. В. Артименко // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39, № 11. – С. 1518–1528.
13. Киссин И. Г. О влиянии флюидных систем консолидированной коры на дегазацию Земли и образование нефти / И. Г. Киссин // ДАН. – 2011. – Т. 440, № 1. – С. 72–76.
14. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд : справочник / Ю. П. Мельник. – Киев : Наукова Думка. 1972. – 96 с.
15. Миловский А. В. Азот в метаморфических породах / А. В. Миловский, В. Ф. Вольнец // Геохимия. – 1966. – № 8. – С. 936–942.

16. Павлов С. Х. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия / С. Х. Павлов, И. К. Карпов, К. В. Чудненко // *Вод. ресурсы*. – 2008. – Т. 35, № 4. – С. 456–466.
17. Павлов С. Х. Исследование происхождения метановых вод Тункинской впадины с помощью компьютерного моделирования / С. Х. Павлов, К. В. Чудненко // *Изв. Сиб. отд-ния секции наук о земле РАЕН*. – 2011. – Вып. 2 (39). – С. 170–175.
18. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие: пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия. 1982. – 592 с.
19. Ронов А. Б. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов / А. Б. Ронов, А. А. Ярошевский, А. А. Мигдисов. – М.: Наука, 1990. – 182 с.
20. Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии / Э. Б. Чекалюк. – Киев: Наукова думка, 1967. – 256 с.
21. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
22. Яницкий И. Н. О механизме формирования гелиеносных газов / И. Н. Яницкий // *Сов. геол.* – 1974. – № 11. – С. 53–66.
23. Berman R. G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ / R. G. Berman // *Journ. of Petrology*. – 1988. – Vol. 29. – P. 445–522.
24. Petroleum, Oil Field Waters and Authigenic Mineral Assemblages: Are They in Metastable Equilibrium in Hydrocarbon Reservoirs? / H. C. Helgeson, A. M. Knox, C. E. Owens and E. L. Shock // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1993. – Vol. 57. – P. 3295–3339.
25. Holland T. J. B. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{C}-\text{H}_2-\text{O}_2$ / T. J. B. Holland, R. Powell // *J. of metamorphic Geology*. – 1990. – Vol. 8, N 1. – P. 88–124.
26. Johnson J. W. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C / J. W. Johnson, E. H. Oelkers, H. C. Helgeson // *Computers Geosci.* – 1992. – Vol. 18. – P. 899–947.
27. Karpov I. K. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms / I. K. Karpov, K. V. Chudnenko, D. A. Kulik // *Amer. J. Sci.* – 1997. – Vol. 297, N 8. – P. 767–806.
28. Robie R. A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway / *U. S. Geol. Survey Bull.* Vol. 2131. – Washington, 1995. – 461 p.
29. Shock E. L. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes / E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1997. Vol. 61, N 5. – P. 907–950.

Formation of nitric and hydrocarbonic gases by evolutionary development process in the «water-rock» system

S. Kh. Pavlov, K. V. Chudnenko

Annotation Modeling of physic-chemical interactions in «water-clay mineral» system, containing carbon in stable and reactionary-active forms is spent. It is established, that formed solutions correspond to the composition of natural sodium bicarbonate waters. Formation possibility of highly gas-saturated solutions at the expense of system internal reserves is revealed. Formation of nitric or methane solutions is defined by the form of carbon present in the rock.

Key words: genesis of gases, organic and inorganic carbon, nitrogen, «water-rock» interaction, physic-chemical processes, modeling.

Павлов Сергей Харитонович
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128,
тел.: (3952) 42–27–77

Pavlov Sergei Kharitonovich
Ph. D in Geology and Mineralogy
Senior Research Scientist
Institute of the Earth's crust SB RAS
128, Lermontova st., Irkutsk, 664033
tel.: (3952) 42–58–60

Чудненко Константин Вадимович
доктор геолого-минералогических наук,
зав. лабораторией
Институт геохимии им.
А. П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А
тел.: (3952) 42–70–79

Chudnenko Konstantin Vadimovich
Doctor of Geology and Mineralogy,
head laboratory
Vinogradov Institute of Geochemistry
SB RAS
1a, Favorsky St., Irkutsk, 664033
tel.: (3952) 42–70–79