

УДК 550.42:550.426

Олександр ЛЮБЧАК, Юрій ХОХА

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ІСТОРІЇ КАТАГЕНЕЗУ ПРИРОДНИХ БІТУМІВ НА ПЕРЕРОЗПОДІЛ ІЗОТОПІВ ВУГЛЕЦЮ МІЖ СТРУКТУРНИМИ ОДИНИЦЯМИ АЛКАНІВ

Розглянуто основні закономірності перерозподілу стабільних ізотопів вуглецю між структурними елементами природних бітумів залежно від зміни температури. Складено рівняння для визначення вмісту структурних одиниць алканів у різних термобаричних умовах з допомогою формалізму Джейнса. За пропорційним відношенням водню до вуглецю та стабільних ізотопів вуглецю (^{12}C до ^{13}C) розраховано основні термодинамічні функції природних бітумів як функцію температури. Обґрунтовано висновки про розподіл ізотопів вуглецю в рідких і газоподібних вуглеводнях, генетично пов'язаних з природними бітумами осадових товщ.

Ключові слова: природні бітуми, ізотопи вуглецю, термодинамічні функції, природні вуглеводні, хімічний склад.

Аналіз попередніх публікацій та актуальність роботи. Питанням перерозподілу стабільних ізотопів вуглецю в системах природних вуглеводнів приділено, на нашу думку, недостатньо уваги фахівців з ізотопно-геохімічних досліджень. Більшість геохіміків у своїх міркуваннях досі обмежуються $\delta^{13}\text{C}$ метану як маркером його походження – мантійного або біохімічного, а також усередненим показником $\delta^{13}\text{C}$ вуглеводневих систем – нафти, газу, газоконденсатів та бітумів. Ці значення порівнюються з відомими діапазонами співвідношень ізотопів вуглецю для різних природних об'єктів із висновками про їхню генетичну спорідненість (або неспорідненість) із викопними вуглеводнями.

Зокрема, для метану встановлено суттєве збільшення значень $\delta^{13}\text{C}$ у розрізі осадової товщі, що дало право дійти висновку про наявність окремих зон його генерації: біохімічної ($\delta^{13}\text{C}$ від $-5,5\%$ до $-8,0\%$ і легше), далі – термокаталітичної ($\delta^{13}\text{C}$ від $-5,5\%$ до $-3,5\%$) і глибше – мантійної ($\delta^{13}\text{C} < -3,5\%$).

Сучасні дослідження в галузі геохімії ізотопів вуглецю сконцентровані на виявленні закономірностей, що спостерігаються на зведених подвійних діаграмах $\delta^{13}\text{C}$ від δD (Дегазація..., 2002). Питання щодо перерозподілу ізотопів між компонентами вуглеводневого флюїду як під час його міграції, так

© Олександр Любчак, Юрій Хоха, 2013

ISSN 0869-0774. Геологія і геохімія горючих копалин. 2013. № 3–4 (164–165)

і в зоні утворення (залежно від термобаричних умов та концентрацій реагентів) традиційно залишається поза увагою. Винятком є лише окремі дослідження, на базі оброблення статистичних даних. І це за умови наявності достатньої кількості фактичного матеріалу з ізотопного складу природного газу та його компонентів, а також деякої інформації щодо ізотопів фракцій нафти.

Відомо, що на диференціацію ізотопів вуглецю впливають такі чинники: фракціонування при міграції, гравітаційна диференціація, мікробіологічний перерозподіл та процеси фізико-хімічного обміну.

Ф. Мау та Е. Міллер (Органическая геохимия, 1967) проводили експерименти з моделювання фракціонування ізотопних модифікацій метану під час його міграції, які показали, що молекули важкої модифікації $^{13}\text{CH}_4$ мігрують швидше, ніж легкої $^{12}\text{CH}_4$, що автори пояснюють більш високою адсорбційною здатністю $^{12}\text{CH}_4$. Проте, за результатами аналогічних досліджень У. Колombo, легша ізотопна фракція проходила першою (Изотопы в геологии, 1954). Дійсно, у лабораторних умовах адекватно змоделювати геологічні умови міграції флюїду неможливо через велику кількість чинників, що впливають на цей процес.

Фракціонуванню ізотопів вуглецю рослинами присвячено багато досліджень. Ізотопний склад органічних сполук, які синтезуються рослинами, залежить від ізотопного складу доступного джерела вуглецю. Величина розподілення ізотопів вуглецю під час фотосинтезу залежить від балансу, який встановлюється між двома послідовними процесами: дифузією CO_2 у хлоропласти і реакцією декарбоксилування. Е. М. Галімов (Галимов, 1973) запропонував модель внутрішньомолекулярних рівноважних ізотопних ефектів у біологічних системах. За його припущеннями, ізотопний склад вуглецю в органічній речовині залежить від його структурного положення.

На відміну від перших трьох вищезазначених чинників фракціонування ізотопів, фізико-хімічний процес диференціації описують методами рівноважної термодинаміки. Усі інші чинники потребують введення додаткових припущень, що переводить міркування з області точних наук у галузь філософсько-семантичних.

Вагомий вплив на диференціацію ізотопів вуглецю мають процеси фізико-хімічного обміну. Ізотопний склад вуглеводневих систем, у т. ч. і бітумів, залежить від термобаричних умов, у яких ця система формувалася. Найкраще досліджена система метан–вуглекислий газ. Як показують розрахунки Г. Крейга та У. Боттінга (Изотопы в геологии, 1954), метан у рівновазі з CO_2 найбільш збагачений ізотопом ^{12}C за низьких температур. Проводили і розрахунки для системи метан–етан у рівновазі для різних температур (Хоха, 2003) та експерименти із сумішшю чотирьох вуглеводнів (метан, етан, пропан і бутан) (Галимов и др., 1972), які також вказали на перерозподіл ізотопів вуглецю між компонентами. Ми спробували аналітично визначити характер такого перерозподілу. Застосовуючи один із методів рівноважної термодинаміки, а саме констант рівноваги незалежних хімічних реакцій, отримали числові значення параметрів, що характеризують перерозподіл стабільних ізотопів вуглецю у фракціях нафти (Любчак, 2008). Проте в системі рівнянь зроблено припущення щодо можливості існування в обернених хімічних реакцій

порядку більше двох, що мало ймовірно з урахуванням постулатів молекулярної фізики.

Актуальність проведеної роботи зумовлена необхідністю вивчити вплив термічної історії катагенезу природних бітумів на перерозподіл ізотопів вуглецю між структурними одиницями алканів, як показника умов їхнього утворення.

Мета роботи та методи дослідження. Наша мета – встановити статистичними методами характер розподілу ізотопів вуглецю між структурними одиницями алканів як функцію температури.

На відміну від методу констант рівноваги незалежних хімічних реакцій, застосування формалізму Джейнса позбавлене вищерозглянутих недоліків. Суть методу зводиться до визначення такого розподілу конструктивних елементів системи хімічних сполук, який характеризується максимумом ентропії (Трайбус, 1970).

Із застосуванням формалізму Джейнса, після нескладних, але громіздких перетворень, розрахунок розподілу зводиться до вирішення трансцендентного рівняння відносно хімічного потенціалу водню λ_H такого вигляду:

$$\frac{\delta}{(\delta + 1)} \cdot \frac{\sum n_{Hi} \cdot \exp(-^{12}s_i)}{\sum \exp(-^{12}s_i)} + \frac{1}{(\delta + 1)} \cdot \frac{\sum n_{Hi} \cdot \exp(-^{13}s_i)}{\sum \exp(-^{13}s_i)} = \chi_H,$$

де δ (атомарне співвідношення ізотопів вуглецю ^{12}C до ^{13}C) приймає значення 90,5–92,4 (Краткий..., 1970) для природних бітумінозних залишків; χ_H – відношення кількості атомів водню до вуглецю, яке дорівнює 0,91 (Эйгенсон, 1996); n_{Hi} – кількість атомів водню в i -му радикалі. Функція s визначається для кожного радикала:

$$s_i = n_{Hi} \lambda_H + \frac{\Delta G_{Ri}}{RT},$$

де ΔG_R – енергія Гіббса i -ї структурної одиниці для ізотопних модифікацій ^{12}C та ^{13}C в алканах, значення якої наведено в таблиці. Хімічні потенціали λ ^{12}C та ^{13}C визначаються так:

$$^{13}\lambda = \ln\left[(\delta + 1) \cdot \sum \exp(-^{13}s_i)\right]; \quad ^{12}\lambda = \ln\left[\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \cdot \sum \exp(-^{12}s_i)\right].$$

Після розрахунку хімічних потенціалів кожного з елементів, що складають систему, визначається мольна концентрація розглянутих структурних одиниць за формулою:

$$^{12}v_{Ri} = \exp(-^{12}\lambda - ^{12}s_{Ri}).$$

Коефіцієнти адитивних складових для визначення енергії Гіббса за рівнянням $\Delta G = A \times T + B$, кДж/моль

Позначення радикала	A, кДж/К · моль		B, кДж/моль	
	^{12}C	^{13}C	^{12}C	^{13}C
C	29,339	27,467	3 810	4 882
CH	23,824	23,826	1 190	1 189
CH ₂	25,287	25,292	-5 836	-5 838
CH ₃	25,591	25,602	-12 098	-12 102

Залежність енергії Гіббса від температури встановлювали за методикою, наведеною у роботі (Хоха, 2003). Далі наведено перероблену та доповнену таблицю коефіцієнтів лінійної апроксимації енергії Гіббса (Хоха, 2003).

Отримані результати. На рис. 1 зображено результати визначення мольних концентрацій груп атомів, що містять ізотопні модифікації вуглецю ^{12}C та ^{13}C , залежно від температури. Розподіл ізотопів не є еквівалентним у відповідних структурних одиницях, він має складний нелінійний характер. Подібність спостерігається лише для метиленової ($-\text{CH}_2-$) групи. Передбачалося, що зі зміною температури відбуватиметься внутрішньомолекулярний перерозподіл структурних одиниць алканів зі збереженням загальної кількості елементів та загального співвідношення ^{12}C до ^{13}C .

Характер кривих на рис. 1 вказує на зменшення відносної кількості метильного радикала ($-\text{CH}_3$) зі збільшенням температури. В алканах метильні радикали замикають ланцюги та їхні бічні відгалуження. Вважається, що утворення метану пов'язане з відщепленням метильного радикала. Розрахунок показує, що зі збільшенням температури кількість метильних радикалів зменшується. Імовірно, це свідчить про зменшення метаносності розсіяної органічної речовини зі збільшенням ступеня її перетворень у процесі катагенезу.

Зі зростанням температури зростає кількість груп CH_2 та CH , з відповідним зменшенням C (четвертинний) та CH_3 . Якщо спиратися на модель алканів, яку надає органічна хімія, такі структури характерні для нафтенів, тобто, у системі відбувається циклізація та полімеризація.

На рис. 2 показано характер зміни відношення мольних часток ізотопу ^{12}C до ^{13}C для відповідних структурних одиниць алканів.

Показовими є співвідношення ізотопів вуглецю в метильному радикалі. Виходячи з припущення, що метан, насамперед, утворюється відщепленням цього радикала від високомолекулярного нерегулярного полімеру, яким є бітум, можна стверджувати, що зі збільшенням температури метан буде збагачуватися ізотопом вуглецю ^{12}C . Аналогічні тенденції для радикала CH та CH_2 , які, як зазначалося вище, характерні для нафтенів. Другий висновок – зі збільшенням температури легкі та нормальні алкани будуть збагачені ^{12}C ,

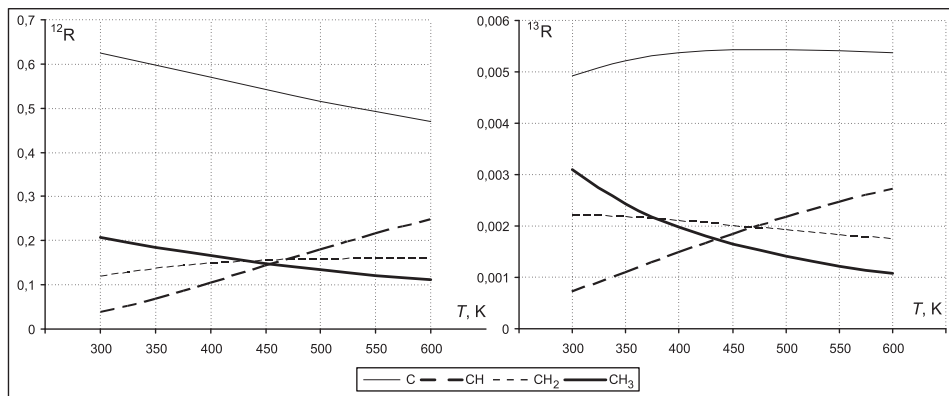


Рис. 1. Розподіл ізотопів вуглецю в структурних одиницях алканів як функція температури

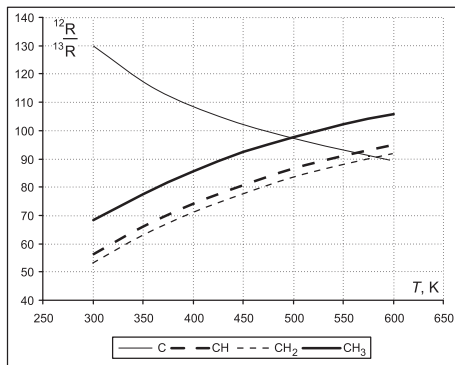


Рис. 2. Відношення мольних часток ізотопу ^{12}C до ^{13}C для структурних одиниць алканів

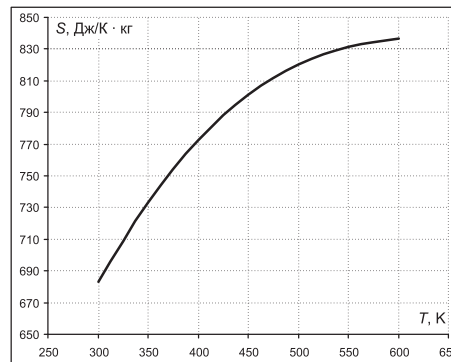


Рис. 3. Залежність рівноважної ентропії 1 кг бітуму від температури

а розгалужені та важкі – ^{13}C . Одержані результати добре збігаються та підтверджують геохімічні особливості зміни $\delta^{13}\text{C}$ органічних сполук у розрізі осадової товщі з глибиною.

Окремо розраховано ентропію одного кілограма бітуму в стані термодинамічної рівноваги в інтервалі температур (рис. 3). Наявність стабільного ізотопу вуглецю збільшує ентропію структури бітуму. Із зростанням температури спостерігається чітка тенденція до збільшення значень ентропії з ефектом насичення, тобто, зростання сповільнюється та прямує до константи.

Із ентропії, як визначальної функції розподілу, вираховуються всі інші термодинамічні параметри бітумів. Судячи з характеру функції, висунуто припущення, що існує межа температури, після якої перерозподіл структурних одиниць в бітумах не відбувається.

Напрями подальших досліджень:

- включити в систему інші елементи (кисень, азот і сірку та їхні стабільні ізотопи);
- розширити кількість параметрів, що описують систему, насамперед, враховуючи тиск;
- розглянути вуглеводневі системи, що включають інші гомологічні ряди, крім алканів.

Войткевич Г. В. Краткий справочник по геохимии / Г. В. Войткевич и др. – М. : Недра, 1970. – 280 с.

Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973. – 384 с.

Галимов Э. М., Посягин В. И., Порохов В. С. Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе CH_4 – C_2H_6 – C_3H_8 – C_4H_{10} при различных температурах // Геохимия. – 1972. – № 8. – С. 977–987.

Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений : сб. науч. праць / науч. ред. А. Н. Дмитриевский, Б. М. Валяев. – М. : ГЕОС, 2002. – 370 с.

Изотопы в геологии / науч. ред. А. В. Трофимов. – М. : Изд-во иностр. л-ры, 1954. – 638 с.

Любчак А. В., Хоха Ю. В. Термобарические условия образования алканов (C_1 – C_{20}) в земной коре и верхней мантии // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы : матер. Всерос. конф. – М. : ГЕОС, 2008. – С. 300–303.

Органическая геохимия / науч. ред. Н. Б. Вассоевич. – М. : Недра, 1967. – 263 с.

Трайбус М. Термостатика и термодинамика. – М. : Энергия, 1970. – 504 с.

Хоха Ю. В. Вплив термодинамічних умов утворення вуглеводневих газів на розподіл ізотопів вуглецю (на прикладі системи $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6$) // *Геологія і геохімія горючих копалин.* – 2003. – № 1. – С. 121–130.

Хоха Ю. В. Адитивно-груповий метод визначення ізобарно-ізотермічного потенціалу для ізотопних модифікацій вуглецю алканів нафтових вуглеводнів // *Там само.* – № 3–4. – С. 112–116.

Эйгенсон А. С. Количественные исследования некоторых представлений о катагенезе – главной стадии биогенного нефтеобразования // *Химия и технология топлив и масел.* – 1996. – № 6. – С. 31–36.

Стаття надійшла
19.08.13

Oleksandr LYUBCHAK, Yuri KHOKHA

INFLUENCE OF THERMAL HISTORY OF KATAGENESIS OF NATIVE BITUMENS ON REDISTRIBUTION OF CARBONS ISOTOPES BETWEEN BASE UNITS OF ALKANES

The basic regularities of redistribution of stable carbon isotopes between building blocks of native bitumens depending on temperature are considered. In systems of natural hydrocarbons after their shaping the insufficient attention of geochemists is paid to problems of redistribution of carbon isotopes. The up-to-date examinations in the field of geochemistry of carbon isotopes are concentrated on detection of regularities which are observed on double diagrams $\delta^{13}\text{C}/\delta\text{D}$.

Allocation of isotopes of carbon is influenced with such factors: fractionation at migration, microbiological redistribution and processes of the physicochemical interchanging. For examination it is chosen the physicochemical process of differentiating of isotopes which is reliably featured by methods of equilibrium thermodynamics.

For calculations postulates of a formalism of E. T. Jaynes are used. Unlike a method of equilibrium constants of independent reactions, Jaynes formalism is saved of grave disadvantages (assumption about possibility of existence in reversible chemical reactions order more than two). After simple, but labour-intensive transformations, calculation is reduced to a solution of the transcendental equation relatively a chemical potential of hydrogen.

After determination of chemical potentials of each building block of base units their molarities are calculated. Following outcomes are received:

Allocation of isotopes in building blocks of alkanes depending on temperature has the difficult non-linear character. The similarity is fixed only for the methylene group. Character of redistribution specifies the reduction of content of a CH_3 -radical with temperature magnification. It can indicate reduction of generation of methane with magnification of a degree of metamorphism of absent-minded organic matter in the course of a katagenesis. With temperature increase the amount of groups CH_2 and CH is incremented. Such structures are characteristic of naphthenes – that is to say in system there is a cyclization and polymerization.

It is concluded that with temperature magnification light and normal alkanes are enriched with isotope ^{12}C , and heavy and branched are enriched with ^{13}C . The received outcomes confirm geochemical singularities of a modification $\delta^{13}\text{C}$ in sedimentary thickness with depth.