

ПРИРОДНЫЕ
ГАЗЫ

ОСАДОЧНОЙ
ТОЛЩИ

553.98,

ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩИ

Под редакцией В. П. Якуцени

1950



ЛЕНИНГРАД
«Н Е Д Р А»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1976



Природные газы осадочной толщи. Под ред. В. П. Якуцени. Л., «Недра», 1976. 344 с. Авт.: А. Н. Воронов, А. Х. Махмудов, З. Н. Несмелова и др.

В книге освещены физико-химические свойства газовых компонентов и их смесей. Рассмотрены источники газов в осадочной толще и приведены сведения об их геохимии. Оценены условия формирования и существования газовых залежей в естественной термодинамической обстановке недр, а также охарактеризованы общие геологические и геохимические закономерности размещения газовых месторождений в недрах. Уделено значительное внимание методическим вопросам исследования природных газов и прикладного использования данных по геохимии газов в нефтегазовой геологии.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, занимающихся поисками и разведкой газовых месторождений.

Табл. 53, ил. 52, прил. 14, список лит. 422 назв.

Авторы: *А. Н. Воронов, А. Х. Махмудов, З. Н. Несмелова, Н. Л. Петровская, Э. М. Прасолов, Е. А. Рогозина, В. В. Тихомиров, В. Г. Тихомирова, В. П. Якуцени.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Совсем еще недавно, в 1950 г., доля природного газа в структуре мирового энергетического баланса составляла всего лишь 9% в единицах условного топлива. В 1970 г. газ обеспечивал уже почти 20% энергетических затрат в мире (было добыто 1,26 трлн. м³ природного и попутного газа). Ныне темпы роста газовой промышленности становятся все более интенсивными: открываются и вступают в эксплуатацию все новые и новые газовые месторождения во многих странах мира.

Газ — это и источник энергии, и ценнейшее химическое сырье. На 1974 г. свыше 75% синтетического аммиака вырабатывалось из природного газа, 86% маргеновской стали, 42% проката черных металлов и 62% цемента производилось с применением природного газа; из газа извлекают серу, гелий и другие продукты.

В последующие годы предполагается еще более существенное увеличение темпов добычи природного газа и соответственно притока его запасов. В сущности, только лишь начинается разворачивание поисковых геологоразведочных работ на обширных перспективных территориях, ожидаются значительные открытия и в уже освоенных нефтегазоносных бассейнах СССР. Таким образом, предстоит расширение газопоисковых работ, которое не может и не должно идти только за счет увеличения количественных показателей, т. е. в основном объемов буровых работ. При выборе объектов постановки поисково-разведочных работ необходимо использовать весь имеющийся арсенал научных показателей перспектив нефтегазоносности территорий. Предлагаемая читателю работа и является одной из многих других аналогичных работ, целенаправленных на более конкретное изучение природных газов осадочной оболочки, с тем чтобы повысить точность прогнозов как самой газоносности территорий, так и ожидаемых составов залежей природных газов.

Имеется и еще один научный и практический аспект в исследованиях природных газов, чрезвычайно важный с позиций

изучения истории Земли и ее верхней оболочки — атмосферы. Его суть сводится к тому, что газовые компоненты являются важнейшей характеристикой эволюции Земли как планеты, они служат источником вещества для многих биохимических процессов, данные о закономерностях их изменения позволяют решать актуальные вопросы загрязнения среды. Весь этот широкий комплекс явлений, связанных так или иначе с необходимостью исследования природных газов, обуславливает дополнительную необходимость их всестороннего и планомерного изучения. Газы — это естественная среда обитания и ресурс человека. Но этот широкий аспект вопросов в книге, естественно, не затрагивается, хотя многое из приведенного в ней может служить для решения и этих общих вопросов.

В области изучения газоносности недр работал и работает большой коллектив отечественных и зарубежных исследователей. Наиболее обобщающими в этой области являются работы В. А. Соколова, В. П. Савченко, А. Л. Козлова, И. В. Высоцкого и других. Анализ опубликованных в области газовой геохимии и геологии работ показывает, что сравнительно хорошо освещены вопросы общей геохимии природных газов, причем не столько по осадочной толще, сколько в целом по геосферам Земли. Сравнительно хорошо изучены закономерности размещения газовых месторождений и запасов газа. Наименее разработанными являются физико-химические закономерности формирования газовых залежей и их составов, геохимические распределения газов в осадочной оболочке, а также методические вопросы исследования природных газов. В связи с этим именно этим вопросам и уделено основное внимание в работе. Авторы, излагая материал главным образом собственных исследований, старались не повторять те положения газовой геологии и геохимии, которые получили достаточное освещение в недавно опубликованных работах. Так, при обсуждении вопросов формирования газовых залежей основной акцент сделан на менее изученные, хотя и важные, вопросы фазовых взаимодействий на границах различных сред в естественной обстановке недр и при влиянии термодинамических условий на формирование залежей, тогда как такие общие вопросы, как миграция углеводородов, их аккумуляция и условия сохранности, обсуждаются в значительно меньшей степени. Вопросы эти, безусловно, важные, но они широко и постоянно освещаются на страницах научной печати. Значительное внимание уделено также и характеристике общих закономерностей изменения химического состава природных газов.

В целом авторы стремились, чтобы данная работа дополняла имеющиеся публикации и в возможно меньшей степени повторяла их. Работа выполнена во ВНИГРИ (Ленинград), за все критические замечания авторы будут благодарны.

I

ГЛАВА

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И МЕТОДЫ ИХ АНАЛИЗА

В отличие от других минералов газы не образуют чистых генетических групп, а носят смешанный характер. Так, наиболее распространенные углеводородные газы в своем составе кроме углеводородных компонентов содержат обычно двуокись углерода, азот, сероводород, инертные газы и т. д. Количество индивидуальных компонентов в составе природных газов достигает иногда 20, включая изосоединения. Генезис входящих в природные смеси газов может быть различным, кроме того газы обладают очень высокой миграционной способностью. Все это создает большие сложности при их классификации.

Первую классификацию природных газов создал В. И. Вернадский еще в 1912 г. [37]. С тех пор в отечественной литературе появилось более 20 различных классификационных схем, в основу которых положены различия по происхождению, по условию нахождения газов в природе, по формам их проявления, по химическому составу и т. д.

В. И. Вернадский при разработке своей классификации отметил, что при изучении газов земной коры имеет значение морфология природных газов (формы нахождения в земной коре), их химический состав и история в пространстве и во времени. С точки зрения морфологии были выделены следующие группы: 1) газы свободные (в том числе атмосферные); 2) газы, содержащиеся в породах горных пород; 3) газовые струи; 4) газовые испарения; 5) жидкие растворы газов (газы океанов); 6) твердые растворы газов (газы, абсорбированные горными породами).

По химическому составу В. И. Вернадский подразделил природные газы на: 1) газы земной поверхности; 2) газы, связанные с высокой температурой; 3) газы, проникающие в земную кору.

Подразумевается, что газы, находящиеся или образующиеся в различных геохимических условиях, различаются по химическому составу. Газы земной поверхности имеют характерный

состав, выделяющий их среди других природных газов. Главной особенностью атмосферы является наличие свободного кислорода и всей группы редких газов.

Газы, связанные с высокой температурой (вулканические), имеют также особые черты химического состава, резко отличающие их от других природных газов. Кроме обычных компонентов — CO_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , H_2O , редких газов — в них встречаются также, образование которых возможно только при воздействии высоких температур на горные породы (HCl , HF , NH_3 и др.).

Под газами, проникающими в земную кору, подразумеваются главным образом газовые струи, поступающие по тектоническим нарушениям. В составе этих газов встречаются различные компоненты. В одних доминирует азот, в других — двуокись углерода, в третьих — метан. В связи с этим В. И. Вернадский подразделил газы тектонических газовых струй на азотные, углекислые, метановые и водородные.

В. И. Вернадский разрабатывал свою классификацию на большом имеющемся в то время в его распоряжении материале. Последующие исследования в области природных газов подтвердили выдвинутые им основные положения.

В. В. Белоусов [23], развивая генетическое направление в классификации В. И. Вернадского, разработал свою, которая в дальнейшем получила название «генетической». Эта классификация, исходя из факторов, обуславливающих образование природных газов, подразделяет их на: 1) газы биохимического происхождения; образование их обусловлено биохимическими процессами; 2) газы воздушного происхождения (воздух и его компоненты), проникающие в литосферу; 3) обусловленные природными химическими процессами газы химических реакций, происходящих как при обычных, так и при высоких температурах; 4) газы радиоактивного происхождения.

Впоследствии классификация В. В. Белоусова была развита и детализирована А. Л. Козловым [134], в генетической классификации которого появилась еще одна группа — газы ядерных реакций.

В. А. Соколов [277] подразделяет газы на следующие группы.

1. Газы атмосферы.

2. Газы земной поверхности; образуются в результате разложения животных и растительных остатков, проникают в почву и смешиваются с воздушными компонентами.

3. Газы осадочной толщи, среди которых выделяются газы:

а) нефтяных месторождений — тяжелые углеводороды (C_7), CH_4 и др.;

б) каменноугольных месторождений — CH_4 и др.;

в) прочие виды газовых скоплений — N_2 , CO_2 , H_2 ;

г) газы изверженных пород — CO_2 , CO , N_2 , H_2 , CH_4 .

В 1956 г. К. П. Флоренский [317] предложил классификацию, названную им диагностической, в основу которой положены ха-

ракетные отношения между компонентами газовой смеси, позволяющие определить условия газообразования. К. П. Флоренский рассматривает параллельно газы свободные и растворенные. По отношению гелия к аргону He/Ar природные газы подразделяются на современные и древние. Кроме того, он считает важным разделение газов на два генетических ряда: 1) газы локализованного характера, сравнительно малоподвижные, образующие местные скопления, и 2) газы циркуляционного типа, имеющие широкое повсеместное распространение, близкое к рассеянию. Классификация К. П. Флоренского очень сложна и по многим вопросам спорна. В частности, коэффициент He/Ar не всегда характеризует возраст газов.

В 1961 г. А. И. Кравцов [347] предложил классификацию природных газов по типам, которые он выделил в соответствии с геологическими и геохимическими условиями их образования и по химическому составу.

В табл. 1 приведена предложенная В. А. Соколовым классификация, составленная на основе более нового материала по составу, распределению, образованию и изменению природных газов.

Выделение в особую группу газов микрокомпонентов важнейших примесей, с нашей точки зрения, имеет весьма важное значение. Присутствие тех или иных редких микрокомпонентов часто позволяет судить о происхождении газов, условиях их образования, позволяет производить сопоставление различных газов. Газы микрокомпонентов можно рассматривать как акцессорные минералы в горных породах.

Выше перечислены наиболее полные классификационные схемы. Все другие систематизации либо касаются углеводородной группы газов, либо относятся к определенной территории.

Так, например, классификация К. П. Кофанова [146] не объединяет все природные газы, а касается только углеводородной их части. Автор подразделяет все залежи газов по содержанию в них этана и пропана на следующие группы: 1) этан-пропановая ($C_2 > C_4$); 2) пропан-этановая ($C_4 > C_2$); 3) смешанная, характеризующаяся одинаковыми или близкими соотношениями C_2 и C_4 .

Первая группа наиболее распространена и встречается во всех видах залежей «сухих» газовых, газонефтяных и газоконденсатных месторождений. Вторая группа присуща только газоконденсатным залежам. Третья — смешанная — распространена меньше и встречается как в нефтяных, так и в газовых месторождениях.

Такое соотношение этана и пропана в указанных группах объясняется различной растворимостью этих компонентов в воде, которая для этана на 21,3% больше, чем для пропана. Данные различия в свойствах этана и пропана и приняты автором за основу. Отношению этих двух углеводородных газов отводится роль индикатора воздействия воды на газовую залежь при ее формировании и последующей жизни.

ТАБЛИЦА 1
Классификация природных газов [282]

Тип газов по условиям нахождения	Химический состав		Происхождение газа
	Основные компоненты	Важнейшие примеси	
I. Газы атмосферы	N_2, O_2	Ar, CO_2 , Ne, He, Kr, Xe, H_2, O_3	Атмосфера представляет собой смесь газов химического, биохимического и радиогенного происхождения
II. Газы земной поверхности: почвенные и подпочвенные болотные, торфяные морских субаквальных осадков	CO_2, N_2, O_2	Ar, CH_4, H_2, N_2O , благородные газы (из атмосферы)	CO_2, CH_4, N_2O, H_2 — преимущественно биохимического происхождения. Эти газы примешаны к атмосферному воздуху $CH_4, CO_2, H_2, NH_3, N_2O, H_2S$ — преимущественно биохимического происхождения. Остальные газы из атмосферы Все газы, кроме благородных, преимущественно биохимического происхождения
	CH_4, CO_2, N_2	Ar, $H_2, CO, NH_3, N_2O, H_2S$, благородные газы (из атмосферы)	
	CO_2, CH_4, N_2	N_2, HN_3, H_2S, Ar	
III. Газы осадочных пород: нефтяных месторождений газовых месторождений каменноугольных месторождений рассеянные	CH_4, TV, N_2, CO_2	H_2S, He, Ar, H_2	Все газы, кроме благородных, главным образом химического происхождения. Имеется примесь газов биохимического происхождения (частично H_2S и др.). На значительных глубинах, где имеется повышенная температура, нормальная деятельность микроорга-
	CH_4, N_2, CO_2 CH_4	TV, H_2S, He, Ar, H_2 CO_2, N_2, H_2TV, He, Ar	
	CO_2, CH_4	N_2, TV, H_2, H_2S	
			низмов прекращается, а биохимические газы здесь отсутствуют
IV. Газы океанов и морей	CO_2, N_2	NH_3, H_2S, O_2, Ar	Такие газы, как NH_3, H_2S, O_2 и частично CO_2 , имеют биохимическое происхождение. Часть CO_2 и N_2 образуется химическим путем, а Ar имеет радиогенное происхождение. В верхние слои океанов и морей CO_2, N_2 и O_2 попадают из атмосферы
V. Газы метаморфических пород	CO_2, N_2, H_2	CH_4, H_2S He, Ar	Газы, кроме благородных, химического происхождения
VI. Газы магматических пород	CO_2, H_2	N_2, H_2S, He, Ar . На больших глубинах — SO_2, HCl, HF	Газы, кроме благородных, химического происхождения
VII. Вулканические газы: высокотемпературные (из лавовых озер и др.) фумарольные (100— 200° C) термальных источников	CO_2, H_2, SO_2, HCl, HF	N_2, CO, NH_3, He, Ar	Вулканические газы представляют собой в той или иной степени измененные газы, поступающие из верхней мантии с примесью газов из вышерасположенных оболочек. Все эти газы, кроме благородных, химического происхождения
	CO_2, H_2, H_2S, SO_2 CO_2	N_2, CO, NH_3, He, Ar N_2, CO, NH_3, He, Ar	
VIII. Газы космоса	H_2, H, He	CO, радикалы CH, CH_2, OH и другие ионизированные атомы элементов	Газы космоса являются результатом ядерных, радиационно-химических и химических реакций

Таким образом, классификационную схему К. П. Кофанова нельзя считать геохимической классификацией газов, так как она характеризует тип залежи, а не генетический тип газа.

Подобную закономерность вывел В. Ф. Никонов [208]. Для характеристики газовой залежи он на большом фактическом материале вывел коэффициент $K = \text{этан}/\text{ТУ}$, который для чисто газовых залежей оказался больше 2,6, а для газонефтяных меньше 2,6. В. Ф. Никонов не предлагает классифицировать углеводородные газы на основании выведенного им коэффициента, но последний может быть использован в практике геологопоисковых работ.

И. С. Старобинец [286] на основании многолетних исследований газов Средней Азии выработал классификацию природных газов Ферганы по физико-химическим и геохимическим показателям. Он подразделяет газы Ферганы по углеводородному составу на сухие ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{ТУ}$ изменяется в пределах 3—15%) и жирные ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{ТУ}$ в пределах 20—60%); по содержанию кислых компонентов — на кислые и нейтральные. Кроме того, газы подразделяются еще и по содержанию в них инертных компонентов.

Генетическая классификация природных газов, в частности углеводородных, строится авторами в зависимости от их взгляда на происхождение нефтей и газа. Поэтому любая генетическая классификация в настоящее время является субъективной.

Кроме того, на данном уровне наших знаний нет критерия для суждения о природе того или иного газа.

Так, в последнее время многие исследователи [279, 61] выделяют зоны газонефтеобразования. В связи с этим возникает вопрос, как установить генезис метана, к какой зоне газообразования его отнести: к биохимической (аэробной или анаэробной), либо к гидрогенизационной термокаталитической, газометановой (глубинной) и т. д. Возможно, что изучение изотопного состава углерода и водорода метана позволит выявить условия его генезиса. Однако высокая миграционная способность газов может привести к смешению метана различного рода и тогда изотопный состав элементов не сможет послужить индикатором его генезиса. То же самое относится и к другим углеводородным газам.

Поэтому в настоящее время до разрешения вопроса происхождения нефти и газа невозможно дать строго генетическую объективную классификацию природных газов, построенную на чисто генетическом принципе. Промысловые классификации характеризуют природные газы как сырье для промышленной переработки. Это классификации газов по их конденсатности и содержанию тяжелых углеводородов, гелия [347, 348], сероводорода [165].

Первую попытку разделить газы на группы по их фазовому состоянию также предпринял В. И. Вернадский. Позже Н. А. Еременко и И. В. Высоцкий, А. Н. Мустафинов [60, 186] совершенствовали эту классификацию, предложив свои варианты. Общие недостатки этих классификаций вызваны стремлением их авторов совместить три разные характеристики: фазовое состояние, ха-

ракти газопроявления и местоположение. При этом часто вводятся признаки теоретических классификаций: «газы, циркулирующие в горных породах» или «газы, эффундирующие в земной коре [60]». В этих классификациях авторы пытались учесть все условия нахождения газовых компонентов в природе. Очевидно, что цели этой достигнуть трудно, поэтому предложенные классификации не нашли широкого применения.

По всей видимости, необходимо различать и рассматривать отдельно состояние природного газа в пластовых условиях и характер газопроявления. Под состоянием следует понимать некоторые относительно статические физико-химические условия существования основной массы газовых компонентов, входящих в состав природных газов. Газопроявление представляет собой лишь выход на поверхность свободной газовой фазы природного газа любого состояния. Очевидно, что природные газы одинакового состояния могут обнаружить себя в разных газопроявлениях, и наоборот, одинаковые газопроявления могут быть связаны с природными газами разного состояния. К примеру, газ, находящийся в свободном состоянии в пластовых условиях, может проявить себя и в разведочной скважине, и в виде газового выхода на поверхности, и при грязевом вулканизме.

Как уже отмечалось, природные газы — это совокупность газовых компонентов, извлеченных из природных геологических объектов и исследуемых в газообразной форме. Почти любому исследованию природных газов предшествует извлечение их, что достигается естественным или искусственным путем. Поэтому все природные газы делятся на две большие группы по методике их извлечения из природных геологических объектов. Первая из них объединяет природные газы спонтанного, самостоятельного выделения в свободную фазу в природных условиях только за счет снижения внешнего пластового давления до значений давления насыщения и ниже. В предельном случае величина внешнего давления снижается до атмосферного. Именно этот процесс спонтанного образования газовой фазы правильнее всего называть газообразованием и не смешивать его с генерацией отдельных газовых компонентов. Вторая группа природных газов извлекается принудительно вследствие снижения внешнего давления ниже 1 атм, или повышения температуры до 100°C и выше, или механического дробления образца.

В пластовых условиях осадочного чехла газовые компоненты могут находиться в сорбированном (в том числе в растворенном) состоянии или образовывать самостоятельно свободную газовую фазу. Сорбентами могут быть породы, пластовые воды, нефть и другие природные вещества. В связи с этим различают природные газы пород, пластовых вод и нефтей. Первые включают в себя все природные газы, извлекаемые из образцов пород в лабораторных условиях, и делятся на газы закрытой пористости или газо-жидких включений (независимо от характера сорбента) и газы,

сорбированные непосредственно породой. Природные газы пластовых вод и нефтей, а также свободной газовой фазы связаны с открытой пористостью пород и извлекаются из сорбентов без непосредственного воздействия на коллектор. После спонтанной дегазации, когда связь с сорбентом потеряна, свободная газовая фаза называется свободным газом только в том случае, если она образует относительно стационарное скопление в какой-либо природной ловушке, т. е. залежь. Мигрирующая газовая фаза, которая, как правило, обнаруживает себя только на поверхности, представляет собой неотъемлемую часть любого газопроявления и сама по себе не отражает состояния газовых компонентов в пластовых условиях.

Разграничение по состоянию газовых компонентов контролируется менее надежно и часто носит чисто условный характер. Прежде всего это касается случаев спонтанной дегазации, в частности при распознавании природных газов пластовых вод, нефтей и свободного состояния. В этих условиях наибольшая точность при оценке характера растворителя достигается при опробовании глубинным пробоборником, который позволяет строго контролировать весь процесс дегазации. В случае естественной дегазации среды или дегазации в стволе скважины и опробовании газа на поверхности или на устье определение характера газа часто связано с большими трудностями. Прежде всего это касается многочисленных малодобитных газопроявлений. Например, скважина «парит» газом или при достаточно большой глубине имеет дебит газа менее 10 тыс. м³/сутки. В этом случае оценка состояния природного газа по его составу приобретает большое поисковое значение. В интервале изученных глубин осадочного чехла можно условно принять природный газ свободным, если при дебите его более 10 тыс. м³/сутки соотношение объемов газа и жидкости более 1000. Попутный газ характеризуется чаще всего отношением объемов газовой фазы и нефти менее 1000. Спонтанный газ в тех же условиях обычно характеризуется отношением объемов газовой фазы и воды менее 5—10 в случае его преимущественно метанового состава, и менее 20 в случае преимущественно углекислого состава.

Этот метод дает слишком приближенное, грубое разграничение природных газов по их состоянию в пластовых условиях. Как правило, особенно при естественном газопроявлении, наблюдаемые природные газы представляют собой смесь газов разного состояния. Так, в разведочных скважинах имеют дело с комбинациями попутного и водорастворенного или попутного и свободного газов. В случае природных газов вулканов, фумарол, рудничных выбросов, поверхностных грифонов и т. д. эти комбинации могут носить более сложный характер. Можно лишь предполагать, что газопроявления в условиях относительно низких температур представляют природные газы открытой пористости, преимущественно пластовых вод, реже свободных газов. В условиях высо-

ких температур газопроявления могут представлять и газы пород, которые, вероятно, доминируют в магматических природных газах. В составе природных газовых смесей чаще всего встречаются и преобладают углеводороды, молекулярный азот, двуокись углерода и сероводород. В связи с этим основные классификации природных газов основаны на учете разных взаимоотношений именно этих компонентов.

Рекомендовать к использованию какой-либо определенный вид классификации, по-видимому, нельзя. Выбор зависит от целей и задач исследований. Большинство из теоретических, особенно генетических, классификаций дискуссионны в своей основе. Описательные более объективны, но менее информативны. Промысловые, в том числе промышленные, ограничены по применению.

В целом следует отметить, что и самой терминологии газовой геохимии свойственна некоторая неопределенность понятий, вызванная неоднозначностью самого слова «газ». Этим термином обозначают, с одной стороны, определенное агрегатное состояние любого вещества, характеризующегося наименьшим взаимодействием частиц между собой, с другой — группу веществ, которые в атмосферных условиях находятся только в газообразном состоянии, т. е. при температуре 300°K имеют давление пара более 760 мм рт. ст. Те газообразные вещества, которые в тех же условиях могут находиться в равновесии с их жидкой или твердой фазами, называются парами.

Неоднозначность в понимании многих терминов газовой геохимии приводит к определенным трудностям. К примеру, кислыми газами одни называют отдельные соединения (в основном CO_2 и H_2S), другие — газовые смеси, в которых последние содержатся в значительных концентрациях. В одних случаях под углеводородными газами понимают метан и его гомологи, в других — природные газы, в которых эти соединения преобладают. По той же причине одни исследователи (В. В. Белоусов, А. А. Карцев, А. Л. Козлов) классифицируют отдельные компоненты, другие (В. И. Вернадский, В. А. Соколов) — разные совокупности этих компонентов, часто давая выделенным группам одни и те же названия. Чтобы исключить эту неоднозначность, необходимо различать газовые компоненты и природные газы.

Выделение природных газов среди прочих объектов, исследуемых геохимией, связано не столько с характером их фазового состояния в пластовых условиях, сколько с методами их извлечения и изучения. В связи с этим под природными газами можно понимать ту часть состава геологических объектов, которая в атмосферных условиях (при температуре около 300°K и давлении не более 760 мм рт. ст.) находится в газообразном состоянии и исследуется как газ. При этом, видимо, не следует пользоваться теми определениями, которые относят к природным газам, «все газообразные вещества, встречающиеся в природе». Во-первых,

основная масса природных газов в естественных условиях находится большей частью не в газообразном, а в сорбированном состоянии. Во-вторых, в составе природных газов могут присутствовать компоненты, образовавшиеся вследствие химических реакций в момент дегазации образца в лабораторных условиях.

Газовые компоненты — это те вещества, которые входят в состав природных газов. При этом не важно, является ли данное вещество газом или паром в атмосферных условиях. Поэтому, например, ртуть или гексан, обнаруженные в составе природных газов, являются газовыми компонентами, хотя в нормальных условиях они находятся преимущественно в жидком состоянии.

Число газовых компонентов в таком понимании может быть достаточно велико и непосредственно зависит от чувствительности методов анализа. Они представлены как отдельными атомами, так и сложными химическими соединениями. В состав наиболее часто встречаемых в природных газах веществ входит, как правило, весьма ограниченное число химических элементов, расположенных в правом верхнем углу таблицы Д. И. Менделеева. Это прежде всего водород, углерод, азот, кислород, сера, а также фтор, хлор и вся группа так называемых инертных газов.

Среди изотопов, которые входят в состав этих элементов, естественно, преобладают стабильные. Среди радиоактивных наибольший практический интерес представляют техногенный тритий с периодом полураспада 12,3 года, ^{14}C (5730 лет) и ^{222}Rn (3,825 дня).

В генетическом плане в составе большинства перечисленных выше элементов преобладают первичные (первозданные) изотопы, величины отношений которых меняются в весьма ограниченном интервале вследствие разной диффузионной проницаемости и реакций обмена. Исключением являются элементы нулевой группы Периодической системы Д. И. Менделеева: гелий, неон, аргон, криптон и ксенон. В их составе большую роль играют радиогенные изотопы. Особенно велика доля последних в составе гелия и аргона — так называемых радиогенных их изотопов.

Для систематизации наблюдаемого многообразия природных газов, как уже указывалось выше, было предложено большое число различных классификаций, которые можно еще рассматривать как описательные, теоретические и промысловые. Описательные классификации основаны на тех или иных надежно фиксируемых признаках природных газов и служат для их характеристики и сопоставления между собой. Таковы морфологические и химические классификации В. И. Вернадского (1912—1934 гг.), В. А. Соколова (1930 г.), В. Г. Хлопина и А. А. Черепенникова (1935 г.), Н. А. Еременко и С. П. Максимова (1953 г.) и других [60]. Теоретические классификации различают природные газы по их генезису, характеру миграции, условиям формирования в соответствии с той или иной гипотезой и т. п. К ним относятся вышеупомянутые классификации В. В. Белоусова [23], А. Л. Козлова [134] и других.

Следует также остановиться кратко и на применяемых ныне методах, количественного анализа компонентного состава природных газов.

Среди методов, применяющихся для анализа газов, известны объемный, хроматографический, спектральный, масс-спектральный, инфракрасный и др.

Ведущим методом газового анализа в настоящее время является метод газовой хроматографии. Наиболее хорошо он разработан для углеводородных газов. Если в составе газовой смеси кроме углеводородных компонентов необходимо определить и все другие, то задача усложняется. Определение всех компонентов газа нельзя произвести ни на одном выпускаемом в настоящее время отечественном хроматографе. Для этого требуется целый комплекс специально оснащенных хроматографов, что приводит к длительности анализа и сложным сводным расчетам общего состава газа. Часто окончательные результаты анализа приходится выражать в величинах разного порядка, так как отдельные компоненты анализируются с разной точностью.

Наиболее часто применяемая схема газового анализа предусматривает одновременный анализ из отдельных порций газа методами:

1) газо-жидкостной хроматографии с применением детектора-катарометра; определяемые компоненты: C_2H_6 , C_3H_8 , *изо*- C_4H_{10} , *н*- C_4H_{10} , *изо*- C_5H_{12} , *н*- C_5H_{12} , CO_2 ; точность определения по этану и пропану $2 \cdot 10^{-2}$, по остальным компонентам $5 \cdot 10^{-2}\%$ *;

2) газо-жидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора; определяемые компоненты: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , *изо*- C_4H_{10} , *н*- C_4H_{10} , *изо*- C_5H_{12} , *н*- C_5H_{12} ; точность определения всех компонентов 10^{-3} — $10^{-4}\%$; этот метод используется при низких концентрациях углеводородных газов, входящих в состав газа в качестве примесей;

3) газо-адсорбционной хроматографии с детектором по теплопроводности; определяемые компоненты: O_2 , N_2 , CH_4 , CO , H_2 ; точность определения по водороду $3 \cdot 10^{-3}\%$, по азоту, кислороду, и метану ниже ($10^{-1}\%$);

4) газо-адсорбционной хроматографии с применением детектора-катарометра; определяемые компоненты: H_2 , Ne , He ; точность определения по гелию составляет $3 \cdot 10^{-3}\%$;

5) газо-адсорбционной низкотемпературной хроматографии с применением детектора-катарометра; определяемые компоненты: O_2 и Ar . Точность определения аргона $10^{-3}\%$; разделение O_2 и Ar производится на хроматографической колонке, наполненной молекулярными ситами, при температуре $-70^\circ C$; газ-носитель — гелий.

Хроматографические методы почти полностью вытеснили из практики газового анализа объемные классические. В настоящее

* Здесь и далее проценты объемные.

время последние используются чаще всего только для определения кислых компонентов CO_2 и H_2S в составе газовой смеси. Точность определения не превышает $10^{-1}\%$.

Для анализа инертных газов (групп аргона и гелия) в некоторых лабораториях применяются классические методы, ртутные высоковакуумные установки типа приборов Хлопина — Герлинга. Этот абсолютный метод измерения инертных газов в природной смеси не утратил своего значения и в настоящее время, в связи с тем что он дает возможность подготовить препараты аргона и гелия для их изотопного анализа. Прецизионный вариант этого метода позволяет определять аргон и гелий с точностью до 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Метод может быть рекомендован только для специальных научно-исследовательских целей.

Повышение точности и чувствительности инструментальных методов анализа газа влечет за собой и повышение требовательности к отбору проб газа для исследования, необходимость унификации методов как анализа, так и отбора природных газов.

Детальное описание методов отбора и анализа проб природных газов дано в специальной литературе*.

* Методическое пособие по отбору и анализу проб природных газов. Под ред. З. Н. Несмеловой. Л., «Недра», 1969. 159 с.

II

ГЛАВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ И ИХ СМЕСЕЙ

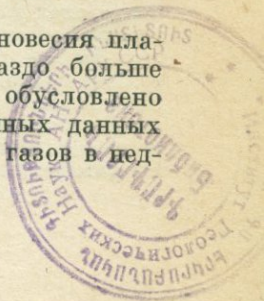
0961

С точки зрения геохимии все газовые скопления в недрах Земли должны рассматриваться прежде всего как газовые смеси сложного состава. Физико-химические свойства этих смесей зависят от целого ряда внешних и внутренних условий. К внешним условиям следует отнести пластовую температуру и давление, так как ясно, что две смеси одинакового состава могут резко отличаться друг от друга по своим свойствам, если они находятся в резко отличающихся пластовых условиях. К внутренним условиям относятся: а) химический состав газовой смеси, т. е. пропорции, в которых смешаны слагающие ее компоненты; б) свойства этих компонентов в чистом состоянии при пластовых температуре и давлении; в) отклонения свойств этих компонентов в смеси от их свойств в чистом состоянии, обусловленные взаимным влиянием компонентов друг на друга.

Интервалы изменения внешних условий (температура, давление) и химического состава природных газовых смесей в осадочной толще достаточно велики; детально они будут рассмотрены ниже.

В настоящей главе основное внимание будет уделено физико-химическим свойствам отдельных газовых компонентов, свойствам газовых смесей и основным законам и уравнениям состояния идеального и реального газов. Одновременно в краткой форме будет отмечено влияние некоторых специфических свойств отдельных компонентов и смесей на геохимические процессы, протекающие при их участии.

Следует подчеркнуть, что вопросам фазового равновесия пластовых флюидов в настоящей работе уделено гораздо больше места, чем вопросам химического равновесия. Это обусловлено главным образом отсутствием надежных и однозначных данных о механизме образования основной массы природных газов в недрах Земли.



В то же время моделирование процессов фазовых переходов в ряде случаев позволяет более или менее однозначно решать геохимические и промысловые задачи.

§ 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ

Основным законом состояния идеального газа является уравнение *

$$pV = RT, \quad (1)$$

где p — давление газа; V — мольный объем газа; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура газа.

При низких давлениях, когда можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и объемом молекул, все компоненты природных газовых смесей подчиняются уравнению (1). В этих условиях уравнение справедливо не только для чистых газов, но и для газовых смесей.

Для идеальных газовых смесей справедлив закон Дальтона:

$$p = \sum p_i, \quad (2)$$

где p — общее давление газовой смеси; p_i — парциальные давления компонентов смеси **.

Согласно закону Генри, справедливому для идеальных растворов и идеальных газов, количество газа, растворяющегося в жидкости, прямо пропорционально его давлению:

$$p/C = K, \quad (3)$$

где C — концентрация газа в растворе; p — давление газа над жидкостью; K — коэффициент пропорциональности.

* Это уравнение базируется на 3 законах газового состояния — законах Бойля, Гей-Люссака и Авогадро.

** В данном случае смысл термина «парциальное давление» совершенно однозначен — именно такой, каким имел его в виду Дальтон, формулируя свой закон. Если в объеме V содержится газовая смесь под давлением p , то парциальное давление компонента i — это давление p_i , которое создал бы газовый компонент i , если бы из объема V , где находится смесь, были бы удалены все компоненты, кроме i . Для идеальной газовой смеси величина p_i , получаемая за счет «удаления» всех остальных компонентов, равна произведению общего давления газовой смеси p на мольную долю компонента i в этой смеси. В смесях реальных газов при высоких давлениях закон Дальтона не соблюдается и оба значения p_i , получаемые за счет «удаления» других компонентов и за счет умножения общего давления p на мольную долю компонента i в газовой смеси, не совпадают между собой, что неизбежно порождает методические и терминологические затруднения. Подробнее эти вопросы будут рассмотрены в § 3 и в гл. V.

Коэффициент K не зависит от давления. Он является функцией температуры, химического состава жидкости и природы растворимого газа.

Для идеальной газовой смеси справедливы уравнения

$$C = \sum \frac{p_i}{K_i}; \quad (4)$$

$$p_i = C_i K_i, \quad (5)$$

где C — суммарная концентрация газовой смеси в растворе; C_i — концентрация отдельного газового компонента i в растворе; K_i — коэффициент пропорциональности отдельного газового компонента; p_i — парциальное давление отдельного компонента.

Коэффициенты пропорциональности очень легко увязываются с широко употребляемыми коэффициентами растворимости газов в воде, например с бунзеновскими коэффициентами растворимости:

$$p_i = C_i / \alpha_i, \quad (6)$$

где C_i — концентрация газового компонента i в растворе, выраженная в кубических сантиметрах (при нормальных условиях) на 1 см³ или 1 л раствора; α_i — коэффициент растворимости по Бунзену, равный количеству газового компонента i в кубических сантиметрах (при нормальных условиях), которое растворяется в 1 см³ или в 1 л раствора при давлении газа i , равном 1 атм.

Расчет по формуле (6) позволяет получить парциальное давление p_i , выраженное в атмосферах. Если принять аналогичные размерности в формуле (5), то $C_i K_i = C_i / \alpha_i$, т. е. $K_i = 1 / \alpha_i$.

Уравнения (4)—(6) широко применяются в современной геохимической и промышленной практике для решения вопросов о равновесии и неравновесии между газовой и жидкой фазами в пластовых условиях. При небольшой глубине залегания пластов (первые сотни метров) это не может, как правило, привести к существенным погрешностям. Классическим примером успешного применения закона Генри является работа В. П. Савченко, посвященная геохимии гелия, которая сохранила свое значение до настоящего времени [264]. В другой своей работе, непосредственно посвященной фазовым равновесиям между жидкостями и газами [265], В. П. Савченко дал систему уравнений, базирующихся на предположении о справедливости закона Генри, т. е. уравнения (6).

С помощью уравнений В. П. Савченко [265] можно моделировать процессы растворения газа в жидкости и процессы разгазирования жидкости, которая при изменившихся внешних условиях оказалась перенасыщенной газом. В настоящее время эта система уравнений применяется редко, так как из-за увеличения глубины современных нефтяных и газовых скважин расчеты приходится вести для условий, в которых уравнение (6) перестает быть справедливым. Кроме того, в современной физической химии для моделирования процессов фазовых взаимодействий в подавляющем

большинстве случаев употребляются уравнения с применением коэффициентов распределения и выражением концентрации компонентов в мольных долях [см. уравнение (16)].

В работах [169] и [170] было предложено уравнение, которое является попыткой преобразовать уравнения (4)—(6) и модернизировать построения В. П. Савченко [264, 265] с учетом современных сведений о свойствах реальных газов*.

Законы идеального газа, в данном случае уравнения (1)—(6), в условиях высоких давлений, соответствующих реальной обстановке нахождения природных газовых скоплений (десятки и сотни атмосфер), как правило, неприменимы.

В процессе развития физической химии, в ходе накопления и интерпретации огромного экспериментального материала о поведении отдельных газов и газовых смесей в условиях высоких давлений было создано много методов, с помощью которых можно успешно моделировать поведение реальных газов при высоких давлениях и с достаточной точностью решать геохимические и промышленные задачи.

В химической термодинамике широко распространено применение вспомогательных функций и коэффициентов, позволяющих пользоваться уравнениями, выведенными для идеальных газов с учетом поправок на свойства реальных газов и смесей.

В основное уравнение состояния идеальных газов вводится коэффициент сжимаемости Z , который играет роль поправочного коэффициента на отклонение свойств реального газа или смеси реальных газов от идеального газа:

$$pV = ZRT. \quad (7)$$

В таком виде модифицированное уравнение состояния становится справедливым для любых газов и газовых смесей в самых различных условиях. При использовании этого уравнения для решения промышленных и геохимических задач главным затруднением является подбор наиболее достоверных значений Z .

Коэффициент сжимаемости Z является функцией давления, температуры и состава газовой смеси. В настоящее время в химической литературе имеется обширный фактический материал о величине Z отдельных газов и газовых смесей в широком диапазоне давлений и температур (прил. 5). На базе этих конкретных данных созданы обобщенные таблицы (прил. 2) и графики, позволяющие отыскивать значение Z газовой смеси любого состава с помощью псевдокритических параметров [4, 262, 149].

В известном уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (8)$$

* Эта попытка будет кратко рассмотрена в гл. V.

впервые была предпринята попытка создать уравнение состояния реальных газов, учитывающее взаимодействие между молекулами (параметр a) и объем молекул (параметр b) — два фактора, определяющие отклонения в поведении реального газа от законов идеального состояния.

В настоящее время существует много различных эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния реальных газов и их смесей, которые также опираются на экспериментальный материал. Наиболее известными из них являются уравнения Битти — Бриджмена [4, 354], Бенедикта, Вебба, Рабина * [262], Иоффе [386], Кричевского — Казарновского [150, 195] и других. Возможности применения некоторых из них будут рассмотрены в § 3.

Единственным теоретически строго обоснованным уравнением состояния реальных газов в настоящее время является уравнение с вириальными коэффициентами, выведенное с помощью методов статистической механики:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots, \quad (9)$$

где $B, C, D \dots$ — вириальные коэффициенты, величина которых является функцией температуры, состава газовой смеси, но не зависит от давления.

Сопоставляя уравнения (7) и (9), видим, что

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (10)$$

При низких давлениях (единицы, десятки атмосфер) можно ограничиться одним вторым вириальным коэффициентом B :

$$Z = 1 + B/V. \quad (10a)$$

В химической литературе имеется большой материал о величине B чистых газов и смесей [132], полученных экспериментальным и теоретическим путем. Интересно, что расчетные значения часто хорошо совпадают с результатами тщательных экспериментов.

Однако применять уравнение с вириальными коэффициентами при повышенных давлениях затруднительно из-за отсутствия данных о величинах 3-го, 4-го и других вириальных коэффициентов большинства газов и их смесей. Для решения геохимических задач уравнение (10) обычно не используется.

При рассмотрении свойств реальных газов в химической термодинамике широко применяется также понятие о фугитивности (летучести) газов, под которым подразумевается такая функция температуры, давления и состава газовой смеси, которая «совершенно так же связывается с различными термодинамическими

* В литературе уравнение Бенедикта, Вебба, Рабина часто обозначается как «уравнение БВР».

свойствами данного газа, как с этими свойствами в идеальных газах связывается давление газа» [131].

Фугитивности газов обычно вычисляются из данных о сжимаемости чистых газов и газовых смесей. Так, фугитивность чистого газа может быть определена по уравнению

$$RT \ln f = RT \ln p + \int_0^p (V - V_{ид}) dp, \quad (11)$$

где f — фугитивность чистого газа; V — мольный объем; $V_{ид}$ — мольный объем идеального газа, равный RT/p .

Фугитивность компонента газовой смеси может быть вычислена по уравнению

$$RT \ln f_i = RT \ln (py_i) + \int_0^p (\bar{V}_i - V_{ид}) dp, \quad (12)$$

где f_i — фугитивность компонента i газовой смеси; y_i — мольная доля компонента i в смеси; \bar{V}_i — парциальный мольный объем компонента i в смеси.

С помощью уравнений (11) и (12) можно подсчитать фугитивность газов, располагая экспериментальными данными об их сжимаемости (прил. 3 и 4).

Другим распространенным способом определения фугитивности (аналогично определению Z) является использование обобщенных таблиц и графиков, по которым фугитивность находится с помощью псевдокритических параметров (прил. 1).

Современная термодинамика вкладывает в понятие о фугитивности компонентов большой физический смысл. Это особенно ощутимо при рассмотрении задач о фазовом равновесии между жидкой и газовой фазами*. Условием этого равновесия для каждого компонента является равенство фугитивностей в сосуществующих фазах:

$$f_{i,v} = f_{i,l} \quad (13)$$

где индекс v означает газовую или паровую фазу, а l — жидкую.

В случаях, когда $f_{i,v} > f_{i,l}$ или $f_{i,v} < f_{i,l}$, система будет неравновесна до тех пор, пока за счет диффузионного перемещения избытка компонента i из одной фазы в другую не произойдет выравнивание $f_{i,v}$ и $f_{i,l}$.

Обработка экспериментальных данных о растворимости газов в жидкостях при высоких давлениях показала, что способы выражения результатов этих экспериментов упрощаются с применением фугитивности [150, 197].

* Для геохимиков — задачи о равновесии или неравновесии между пластовой водой и пластовым газом, между нефтью и газовой шапкой и т. д.

Так, было установлено, что растворимости многих чистых газов в воде в широком интервале температур и давлений подчиняются уравнению

$$RT \ln (f_{i,v}/x_i) = RT \ln K + \varphi p, \quad (14)$$

где x_i — мольная доля компонента i в жидкости; K — коэффициент Генри, равный $1/x_{i0}$ (x_{i0} — мольная доля компонента i , растворенного в воде при его парциальном давлении, равном 1 атм); φ — коэффициент, не зависящий от давления.

Подчинение уравнению (14) означает, что в координатах p и $\lg (f_{i,v}/x_i)$ экспериментальные точки растворимости газа в жидкости должны ложиться на прямую линию. Это и было зафиксировано многими исследователями-химиками [150, 197]. В свою очередь с помощью этих линейных графиков можно производить интерполяцию и находить значения растворимости газов в жидкости при промежуточных давлениях. При необходимости эти же графики можно использовать и для экстраполяции — получать ориентировочные значения растворимости газов в жидкости при давлениях, которые выше экспериментально достигнутых.

Линейная зависимость между $\lg f_{i,v}/x_i$ и p в химической литературе иногда трактуется как подчинение данного газа закону Генри, но не в классической (линейная зависимость концентрации растворенного газа от давления), а в термодинамической форме [197].

Здесь необходимо сделать существенную оговорку. Под одинаковыми или похожими терминами «закон Генри», «уравнение Генри» и т. д. в современных работах могут подразумеваться совершенно различные понятия.

1. Существует классическое уравнение (3), справедливое в большинстве случаев только для низких давлений.

2. Существует термодинамический вариант классического уравнения, в котором концентрация C растворенного газа выражена в мольных долях, а давление газа p заменено его фугитивностью:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (f_{i,v}/x_i) = K. \quad (15)$$

И. Р. Кричевский [150] называет уравнение (15) «уравнением Генри». В работе [150] показано, что все попытки использовать уравнение (15) для высоких давлений потерпели неудачу.

3. Наконец, существует уравнение (14) и экспериментально установленная для большинства газов линейная зависимость между $\lg (f_{i,v}/x_i)$ и p , очень удобная как для самих экспериментаторов (контроль, обработка результатов), так и для применения на практике полученных данных (различного рода интерполяции и экстраполяции). Как уже было сказано, линейный характер этой зависимости для какого-либо газа в химической литературе может трактоваться, как подчинение данного газа закону Генри в термодинамической форме [197].

А. Ю. Намиотом и М. М. Бондаревой [197] дается следующий вариант термодинамической формулировки закона Генри: «Отношение легучести компонента в газовой фазе к концентрации этого компонента в жидкой фазе, находящейся в равновесии с газовой, не зависит от концентрации компонента в жидкой фазе и является функцией только давления и температуры». Отмечается коренное отличие между классической и термодинамической формулировками, заключающееся в том, что отношение $f_i, v/x_i$ зависит от давления, а отношение p/C в классической формуле (3) не зависит от давления.

Уравнение (14), очень удобное при рассмотрении двухкомпонентной системы компонент i — вода, является слишком упрощенным при изучении фазовых равновесий природных газовых смесей с водой и углеводородными жидкостями.

Трудности, возникающие при анализе фазовых соотношений многокомпонентных систем можно пытаться преодолеть несколькими путями, используя:

а) экспериментальные данные о фазовых равновесиях многокомпонентных систем, состав которых и внешние условия (температура, давление) мало отличаются от условий конкретной задачи;

б) различные эмпирические и полуэмпирические методы [4, 81, 87, 132, 197, 262, 271, 388];

в) строгие термодинамические уравнения фазового равновесия многокомпонентных систем [132, 197, 150, 271].

Изучение фазовых равновесий многокомпонентных систем в настоящее время является быстро развивающимся разделом физической химии, что позволяет надеяться на скорое появление еще более удобных и точных методов моделирования природных процессов в пластовых условиях.

В конечном счете все задачи о равновесии между сосуществующими в реальных пластовых условиях фазами, в том числе и задачи о фазовом состоянии пластовых флюидов, сводятся к решению уравнения типа

$$\sum y_i = \sum \frac{z_i K_i}{1 + (K_i - 1) V} = 1, \quad (16)$$

где y_i — мольные доли компонентов в газовой фазе; z_i — мольные доли компонентов во всей системе (жидкая фаза + газовая фаза); K_i — коэффициент распределения (константа фазового равновесия; константа равновесия*), равный отношению мольной доли в газовой фазе y_i к мольной доле в жидкой фазе x_i ; V — мольная доля газовой фазы.

Уравнение (16) решается методом последовательного приближения: задаваясь различными значениями V , постепенно добиваются приближения получаемой величины $\sum y_i$ к 1. Основной

* Термин «константа равновесия» употреблять не рекомендуется из-за возможной путаницы с «константой химического равновесия».

задачей в большинстве случаев является нахождение наиболее достоверных значений коэффициентов распределения $K_i = y_i/x_i$ для различных компонентов системы.

Сведения об экспериментальных значениях коэффициентов распределения различных компонентов природных газовых смесей, которые можно использовать при решении задач о фазовом равновесии в системах газовая смесь — вода, газовая смесь — нефть и т. д., приведены в § 2 и 3 и в прил. 6—14.

§ 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Ниже приводятся данные, характеризующие физико-химические свойства 25 отдельных компонентов природных газовых смесей: 1) углеводородных компонентов — парафиновых углеводородов от метана до гексана, включая изомеры бутана, пентана и гексана; 2) кислых газов * — CO_2 и H_2S ; 3) окиси углерода CO ; 4) водорода H_2 , кислорода O_2 , азота N_2 ; 5) инертных газов — He , Ar , Ne , Kr , Xe , Rn .

При изложении материала учитывалась не только специфика физико-химических свойств компонента и степень их изученности, но также и его роль в современной газовой геохимии и особенности распространения в недрах Земли.

Так, среди этих газов только CH_4 , N_2 , CO_2 и H_2S могут быть преобладающими компонентами в природных газовых залежах. Остальные всегда являются примесями. Поэтому индивидуальные свойства CH_4 , N_2 , CO_2 и H_2S рассмотрены более подробно, чем других компонентов.

В табл. 2 и 3 приведены сведения об относительной молекулярной (атомной для инертных газов) массе компонента, его плотности, температуре кипения и т. д. В практических геохимических и промысловых расчетах эти значения применяются редко, и обе таблицы носят в основном ознакомительный характер.

В табл. 4 приведены критические параметры (критическая температура, давление, плотность) всех 25 компонентов. Эти сведения представляют собой большую практическую ценность в связи с широким распространением методов расчетного определения свойств реальных газов по приведенным параметрам (приведенная температура τ , равная отношению абсолютной температуры в системе к критической температуре компонентов или к псевдокритической температуре смеси компонентов, и приведенное давление π , определяемое таким же способом).

* Термин «кислый газ» для CO_2 и H_2S употребляется в химической литературе в связи с тем, что растворы этих газов в воде являются слабыми кислотами.

ТАБЛИЦА 2

Физические свойства основных компонентов природных газовых смесей при нормальном давлении [262, 285]

Компонент	Относительная молекулярная масса	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Удельный вес (относительно воздуха) при 15,55° С	Объем 1 г газа при 15,55° С, см ³
Метан СН ₄	16,042	-161,49	-182,45	0,555	1473,80
Этан С ₂ Н ₆	30,068	-88,63	-183,25	1,046	781,52
Пропан С ₃ Н ₈	44,094	-42,07	-187,67	1,547	528,78
<i>n</i> -Бутан С ₄ Н ₁₀	58,120	-0,49	-138,34	2,071	394,94
2-Метилпропан (изобутан) С ₄ Н ₁₀	58,120	-6,47	-159,68	2,067	395,69
<i>n</i> -Пентан С ₅ Н ₁₂	72,146	+36,07	-129,71	2,4906	328,35
2-Метилбутан (изопентан) С ₅ Н ₁₂	72,146	+27,85	-159,87	2,4906	328,35
2,2-Диметилпропан (неопентан) С ₅ Н ₁₂	72,146	+9,5	-16,55	2,4906	328,35
<i>n</i> -Гексан С ₆ Н ₁₄	86,172	+68,74	-95,33	2,9749	274,90
2-Метилпентан С ₆ Н ₁₄	86,172	+60,27	-153,66	2,9749	274,90
3-Метилпентан С ₆ Н ₁₄	86,172	+63,28	-117,99	2,9749	274,90
2,2-Диметилбутан С ₆ Н ₁₄	86,172	+49,74	-99,89	2,9749	274,90
2,3-Диметилбутан С ₆ Н ₁₄	86,172	+57,99	-128,52	2,9749	274,90
Двуокись углерода СО ₂	44,010	-78,50	—	1,5194	534,89
Окись углерода СО	28,010	-192,0	-206,98	0,9670	845,82
Сероводород Н ₂ S	34,076	-60,28	-85,49	1,1764	689,76
Водород Н ₂	2,016	-252,72	-259,09	0,0696	11777,74
Кислород О ₂	32,00	-183,00	-218,37	1,1047	739,58
Азот N ₂	28,016	-195,78	-209,76	0,9672	844,69
Воздух	28,966	-194,28	—	1,00	817,04

ТАБЛИЦА 3

Физические свойства инертных газов при нормальном давлении [315]

Характеристика	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Средняя относительная атомная масса	4,0026	20,179	39,948	83,80	131,30
Диаметр атомов, Å	2,7	2,8	3,42	3,6	4,05
Плотность при 0° С, кг/м ³	0,17847	0,89994	1,78403	3,7493	5,8971
Температура кипения, °К	4,215	27,07	87,29	119,80	165,05

Если сопоставить значения критических температур газовых компонентов с наиболее распространенными значениями пластовых температур (см. гл. V), можно отметить, что подавляющее большинство углеводородных компонентов (практически все, за исключением метана), сероводород и углекислый газ могут нахо-

ТАБЛИЦА 4

Критические параметры основных компонентов природных газовых смесей [149, 285]

Компоненты	Температура, °K	Давление, атм	Плотность, г/см ³
Метан CH ₄	191,4	45,8	0,162
Этан C ₂ H ₆	305,5	48,2	0,203
Пропан C ₃ H ₈	370,0	42,0	0,220
<i>n</i> -Бутан C ₄ H ₁₀	425,2	37,5	0,228
2-Метилпропан (изобутан) C ₄ H ₁₀	408,1	36,0	0,221
<i>n</i> -Пентан C ₅ H ₁₂	469,8	33,3	0,232
2-Метилбутан C ₅ H ₁₂	461,0	33,7	0,236
2,2-Диметилпропан (неопентан) C ₅ H ₁₂	433,8	31,6	0,238
<i>n</i> -Гексан C ₆ H ₁₄	507,9	29,9	0,234
2-Метилпентан C ₆ H ₁₄	497,9	29,9	0,235
3-Метилпентан C ₆ H ₁₄	504,7	30,8	0,235
2,2-Диметилбутан C ₆ H ₁₄	489,4	30,7	0,240
2,3-Диметилбутан C ₆ H ₁₄	500,3	30,9	0,241
Двуокись углерода CO ₂	304,2	72,9	0,468
Окись углерода CO	132,9	34,5	0,301
Сероводород H ₂ S	373,6	88,9	0,349
Водород H ₂	33,3	12,8	0,031
Кислород O ₂	154,8	50,1	0,41
Азот N ₂	126,2	33,5	0,311
Гелий He	5,3	2,26	0,0693
Аргон Ar	150,7	48,0	0,531
Неон Ne	45,5	26,9	0,484
Криптон Kr	209,4	54,3	0,908
Ксенон Xe	289,9	58,2	1,105
Радон Rn	377,5	62,4	

даться в газовой залежи при температуре пласта ниже их критической температуры.

Для углеводородов это обстоятельство не может иметь решающего значения, так как преобладающим компонентом в углеводородной газовой залежи всегда является метан с критической температурой $-82,1^{\circ}\text{C}$; что же касается кислых газов, то не исключена возможность существования в недрах Земли скоплений жидкой углекислоты* или жидкого сероводорода.

В табл. 5 приведены значения основных термодинамических параметров компонентов природных газовых смесей при нормальном давлении и температуре 298°K , а именно: энтальпии ΔH_{298}^0 , изобарно-изометрического потенциала ΔG_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 и теплоемкости (при постоянном давлении) C_{p298}^0 . При составлении таблицы подавляющее большинство значений термодинамических констант принималось по работе [285] и в меньшей мере по другим источникам [128, 131, 149, 285], которые использовались главным образом для контрольных сопоставлений в связи с обнаружением опечаток, а также для отдельных дополнений.

* Жидкая углекислота обнаружена во включениях в минералах.

ТАБЛИЦА 5

Основные термодинамические константы компонентов природных газовых смесей в газовой фазе [285, 128, 149]

Компонент	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , кал/(моль · °С)	C_p^0 ₂₉₈ , кал/(моль · °С)
Метан CH_4	-17,889	-12,14	44,50	8,536
Этан C_2H_6	-20,236 *	-7,86	54,85	12,585
Пропан C_3H_8	-24,820	-5,614 **	64,51	17,57
<i>n</i> -Бутан C_4H_{10}	-30,15	-4,10	74,12	23,29
2-Метилпропан C_4H_{10} (изобутан)	-32,15	-5,00	70,42	23,14
<i>n</i> -Пентан C_5H_{12}	-35,0	-2,0	83,40	28,73
2-Метилбутан (изопен- тан) C_5H_{12}	-36,92	-3,54	82,12	28,39
2,2-Диметилпропан (не- опентан) C_5H_{12}	-39,67	-3,64	73,23	29,07
<i>n</i> -Гексан C_6H_{14}	-39,96	-0,07	92,83	34,20
2-Метилпентан C_6H_{14}	-41,66	-1,20	90,95	34,46
3-Метилпентан C_6H_{14}	-41,02	-0,51	90,77	34,20
2,2-Диметилбутан C_6H_{14}	-44,35	-2,37	85,62	33,91
2,3-Диметилбутан C_6H_{14}	-42,49	-0,98	87,42	33,59
Двуокись углерода CO_2	-94,052	-94,260	51,061	8,874
Оксид углерода CO	-26,416	-32,808	47,301	6,965
Сероводород H_2S	-4,815	-7,892	49,15	8,12
Водород H_2	0,00	0,00	31,208	6,892
Кислород O_2	0,00	0,00	49,003	7,017
Азот N_2	0,00	0,00	45,767	6,960
Гелий He	0,00	0,00	30,1528 ***	4,99 ***
Аргон Ar	0,00	0,00	36,983	4,968
Неон Ne	0,00	0,00	34,948	4,968
Криптон Kr	0,00	0,00	39,19	4,968
Ксенон Xe	0,00	0,00	40,530 ***	4,98 ***
Радон Rn	0,00	0,00	42,10	4,968

* Значение принято по справочникам [128] и [149] из-за опечатки в работе [285].

** В справочнике [128] из-за типографской ошибки дано неправильное значение.

*** Значения 30,1528 и 40,530 приняты по справочнику [128], 4,98—по работе [315]. В связи с отсутствием данных о C_p^0 ₂₉₈ гелия принято C_p^0 гелия по работе [131].

Как видно из табл. 5, все 25 газовых компонентов при стандартных условиях (нормальное давление и температура +25° С) характеризуются отрицательными или нулевыми значениями ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 . Нулевые значения присущи простым веществам (инертные газы, H_2 , N_2 , O_2), а отрицательные — химическим соединениям (углеводороды, CO_2 , H_2S , CO).

В настоящей работе не рассматриваются свойства таких газов, как неперделённые углеводороды, озон, окислы азота и других, т. е. соединений с положительными значениями ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 , термодинамически неустойчивых в стандартных условиях.

Необходимо отметить, что понятие о термодинамической устойчивости или неустойчивости того или иного компонента всегда относительно. Вещество, устойчивое в конкретной обстановке (температура, давление), может стать неустойчивым при изменении обстановки. Соотношение между более и менее устойчивыми изомерами меняется при изменении температуры [114, 131]. Так, при стандартных условиях нормальные алканы, как видно из табл. 5, являются наименее устойчивыми в термодинамическом отношении (максимальные значения ΔG_{298}^0). С повышением температуры это соотношение постепенно меняется и нормальные изомеры становятся наиболее устойчивыми [131]. В табл. 6 приведены термодинамически равновесные соотношения *изо*-C₄H₁₀ и *н*-C₄H₁₀ в широком диапазоне температур, которые иллюстрируют это изменение.

ТАБЛИЦА 6

Значения термодинамически равновесных соотношений *изо*-C₄H₁₀ : *н*-C₄H₁₀ при различных температурах

Автор	Температура, °К							
	300	400	500	600	700	800	1000	1500
Е. Б. Ивенс [114]	4,55	1,95	—	0,85	—	0,56	0,47	—
В. А. Киреев [131] *	2,45	1,13	0,75	0,67	0,54	0,43	0,33	0,28

* Значения сняты с графика на рис. 257.

В прил. 1 и 2 приведены обобщенные значения коэффициента сжимаемости Z и отношения $\gamma = f/p$, которое в химической литературе называют «коэффициентом летучести» или «коэффициентом активности». С помощью этих значений можно с достаточной для геохимических и промысловых задач точностью определять Z и f любого индивидуального газа или смеси газов в большом интервале пластовых температур и давлений.

Кроме этих обобщенных данных приведены для двуокиси углерода и сероводорода таблицы индивидуальных значений Z , для метана, этана, азота и двуокиси углерода — таблицы индивидуальных значений f (или отношения $\gamma = f/p$) при различных температурах и давлениях (прил. 3—5).

При температурах пласта 0—100° С (интервал широко распространенных значений) изменение Z с увеличением давления для большинства компонентов протекает неоднозначно. Сначала Z (равный 1 при нормальном давлении) уменьшается, достигает какого-то минимального значения, а затем начинает возрастать, снова становится равным 1 и с дальнейшим увеличением давления неуклонно возрастает, достигая значений 1,2; 1,5 и т. д. Аналогичным образом изменяется соотношение γ .

Приведем пример определения значений Z и f отдельных компонентов газовых смесей с помощью таблиц обобщенных значений и приведенных параметров.

Пример. Определить коэффициенты сжимаемости и летучесть N_2 , CH_4 и CO_2 при температуре $+50^\circ C$ и давлении 100 атм.

Используя критические температуры и давления N_2 , CH_4 и CO_2 из табл. 4 определяем приведенные параметры этих компонентов:

$$\tau_{CO_2} = \frac{323,2}{304,2} = 1,06; \quad \tau_{N_2} = \frac{323,2}{126,2} = 2,56;$$

$$\tau_{CH_4} = \frac{323,2}{191,1} = 1,69;$$

$$\pi_{CO_2} = \frac{100}{72,9} = 1,37; \quad \pi_{N_2} = \frac{100}{33,5} = 2,98;$$

$$\pi_{CH_4} = \frac{100}{45,8} = 2,18.$$

С помощью прил. 1 и 2 определяем значения f и Z компонентов (в скобках указываются фактические, экспериментальные значения f и Z по прил. 3—5):

$$f_{CO_2} \approx 60 (62,8) \text{ атм}; \quad Z_{CO_2} \approx 0,353 (0,386);$$

$$f_{N_2} \approx 100,8 (100,9); \quad Z_{N_2} \approx 0,992;$$

$$f_{CH_4} \approx 90,3 (88,7); \quad Z_{CH_4} \approx 0,884.$$

Таким образом, с помощью приведенных температуры и давления (π и τ) можно с достаточной для решения геохимических и промысловых задач точностью определять значения Z и f отдельных компонентов природных газовых смесей. Аналогичные методы определения суммарных значений Z и f газовых смесей рассмотрены в § 3.

Как уже было отмечено, специфической особенностью таких газов, как CO_2 , H_2S , тяжелые углеводороды и другие, является близость значений критической температуры и наиболее часто встречаемых в пределах осадочной толщи значений пластовой температуры. В результате амплитуда колебаний Z и f/p у этих газов гораздо значительнее, чем у азота и метана. Рассмотренный выше пример хорошо иллюстрирует это положение. При пластовом давлении 100 атм и температуре $+50^\circ C$ Z_{CO_2} приблизительно в 2,8 раза меньше, чем Z_{N_2} , и в 2,5 раза меньше, чем Z_{CH_4} .

Таким образом, если сопоставить 3 газовые залежи — углекислую, азотную и метановую, то при $50^\circ C$ и давлении 100 атм в 1 м^3 порового пространства пласта, заполненном CO_2 , содержится газа в 2,8 раза больше, чем в 1 м^3 порового пространства, заполненного азотом, и в 2,5 раза больше, чем в 1 м^3 порового пространства, заполненного метаном.

В промысловой практике это обстоятельство всегда учитывается, поскольку величина Z входит во все существующие формулы подсчета запасов пластового газа.

Не менее важно учитывать эти особенности и при геохимической интерпретации фактических данных о газовых месторождениях. Например, сопоставляя концентрации газов-примесей (таких, как гелий, аргон и др.) в метановых, азотных и углекислых залежах, следует иметь в виду, что при одинаковой концентрации гелия или аргона в 3 рассмотренных газовых залежах с давлением 100 атм и температурой +50° С фактическое количество гелия (аргона и др.) в 1 м³ порового пространства углекислой залежи должно быть в 2,8 раза больше, чем в азотной, и в 2,5 раза больше, чем в метановой. В том случае, когда газовые залежи обогащаются газами-примесями за счет внешней среды (вещающие породы, подземные воды), при прочих равных условиях для достижения одинаковой концентрации углекислой газовой залежи потребуется гораздо большее количество He, Ar и других, чем для азотной или метановой залежи.

Это обстоятельство может явиться одним из факторов «отставания» углекислой залежи в наращивании концентрации газа-примеси.

В противоположном случае, когда газовые залежи перенасыщены гелием, аргоном и другими и происходит потеря газа-примеси во внешнюю среду и падение его концентрации в газовой залежи, концентрация гелия, аргона и других при прочих равных условиях будет снижаться быстрее в азотной и метановой, чем в углекислой газовой залежи, так как последняя должна потерять во внешнюю среду гораздо большее количество газа-примеси, для того чтобы снизить его концентрацию на одинаковую величину.

В прил. 6 приведены значения коэффициентов распределения отдельных компонентов природных газовых смесей в системах компонент — вода.

Помимо значений коэффициентов распределения, весьма удобных для проведения физико-химических расчетов, в прил. 7 приводятся значения растворимости газов в пресной воде, а в прил. 8 — значения коэффициента Сеченова, с помощью которых можно вводить поправки в величину коэффициентов распределения и коэффициентов растворимости газов на минерализацию воды.

Поправка вводится по формуле

$$K'_i = K_i \cdot 10^{kn},$$

где K'_i и K_i — коэффициенты распределения компонента i соответственно для минерализованной и пресной воды; k — коэффициент Сеченова; n — минерализация воды в грамм-эквивалентах на литр.

Растворимость газовых смесей в воде и фазовые равновесия многокомпонентных углеводородных смесей рассматриваются в § 3.

Как уже указывалось выше, $K_i = y_i/x_i$, где y_i и x_i — мольные доли компонента соответственно в газовой и жидкой фазах

системы. Из этого определения ясно, что при прочих равных условиях (температура, давление, минерализация воды) в двойных системах компонент i — вода наиболее высокие значения K_i будут у наименее растворимых в воде компонентов.

При сопоставлении величин K_i и значений растворимости отдельных компонентов природных газовых смесей (прил. 6 и 7) в интервале наиболее часто встречающихся значений пластовых давлений и температур можно условно выделить 3 группы газовых компонентов: а) плохо растворяющихся в воде; б) хорошо растворяющихся в воде и в) занимающих промежуточное положение по растворимости в воде.

К первой группе принадлежат все углеводородные компоненты начиная с пропана. Вторую группу составляют кислые газы: двуокись углерода и сероводород. В промежуточную группу можно отнести метан, этан, азот, водород, большую часть инертных газов. Это условное деление компонентов природных газовых смесей по величине их растворимости в воде иллюстрируется графиком на рис. 1, где показаны различия в величине коэффициентов распределения газов в системе компонент — вода при давлении 200 атм в широком диапазоне температур.

Такое весьма условное и грубое подразделение может оказаться полезным при ориентировочных оценках возможных эффектов изменения состава природных газовых смесей при процессах фазовых взаимодействий на контактах жидкость — газ и при дегазации жидкостей (нефтей, вод), перенасыщенных газом. В этих случаях в составе газовой смеси, выделяющейся в свободную фазу, увеличивается доля малорастворимых компонентов, а в составе газовой смеси, остающейся в растворе, растет содержание хорошо растворимых газов.

Точная оценка этого эффекта производится по формуле (16). Представив ее в виде

$$\sum y_i = \frac{K_1 z_1}{1 + (K_1 - 1) V} + \frac{K_2 z_2}{1 + (K_2 - 1) V} + \dots = 1,$$

легко заметить, что при малых значениях V (в свободную фазу выделяется небольшая часть растворенной газовой смеси) соотношение компонентов 1 и 2 в газовой фазе, т. е. величина $y_1 : y_2$, может резко отличаться от их соотношения в исходной растворенной газовой смеси ($z_1 : z_2$). Например, $z_1 \gg z_2$, но ввиду того, что $K_2 \gg K_1$, величина y_2 может оказаться равной или превысить величину y_1 . Необходимо, однако, отметить, что при расчетах по формуле (16) применение коэффициентов распределения для индивидуальных компонентов из прил. 6 ограничено следующими случаями:

а) когда газ i является преобладающим компонентом природной газовой смеси, т. е. его содержание в смеси составляет 70% и более [193];

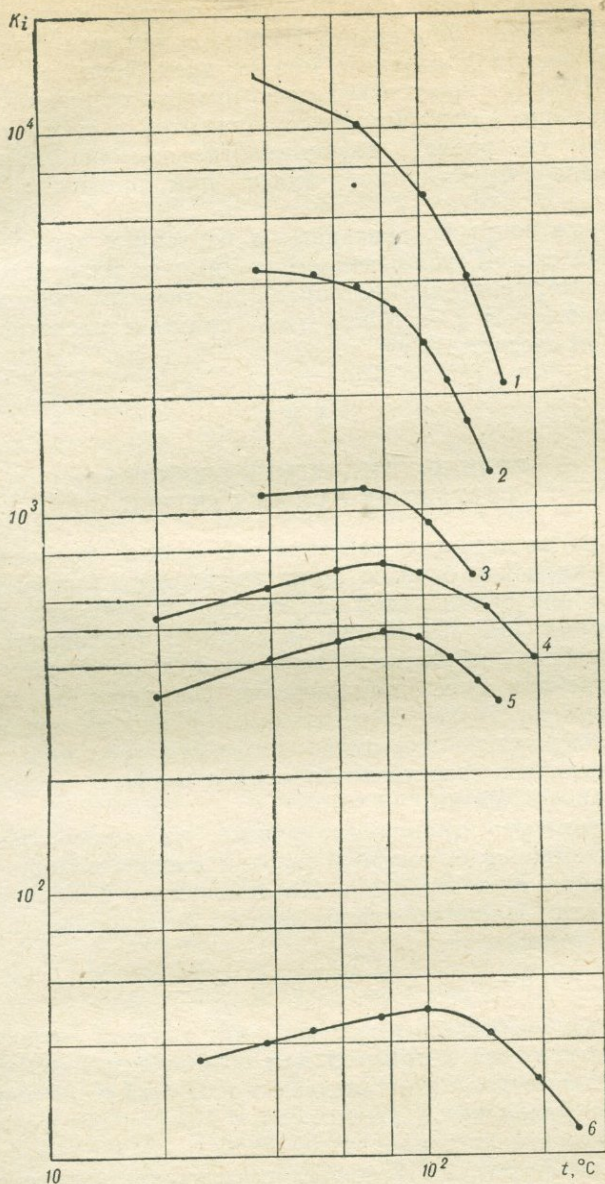


Рис. 1

Сопоставление коэффициентов распределения K_i отдельных компонентов природных газовых смесей в системе компонент — вода при давлении 200 атм.

Компонент: 1 — *n*-бутан, 2 — пропан, 3 — этан, 4 — азот, 5 — метан, 6 — углекислый газ.

б) при низких давлениях (20 атм и менее), когда величиной отклонения свойств компонента в смеси с другими газами от его свойств в чистом состоянии можно пренебречь.

В остальных случаях необходимо вводить поправки, учитывающие изменение растворимости компонентов в смеси с другими газами, или употреблять экспериментальные значения коэффициентов распределения, полученные при опытах с газовыми смесями.

Некоторые вопросы, связанные с изучением свойств природных газовых смесей, усложнением геохимических и промышленных расчетов, интерпретацией материала по газовым смесям и т. д., рассматриваются в § 3. Конкретные примеры расчетов по формуле (16) приведены в гл. V.

§ 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Одной из важнейших особенностей смесей реальных газов является отклонение свойств компонента смеси i от свойств чистого газа i при аналогичной температуре и давлении. При низких давлениях (до 20—30 атм) величиной отклонения обычно можно пренебречь и рассматривать газовую смесь как простую сумму слагающих смесь компонентов, без учета их взаимного влияния друг на друга. С увеличением давления одновременно со все возрастающим отклонением свойств реальных газов от свойств идеального газа увеличивается и взаимное влияние компонентов газовой смеси.

Легче всего это проиллюстрировать по экспериментальным данным о сжимаемости бинарной газовой смеси с помощью известного уравнения Кричевского — Казарновского [150, 191], справедливого для большого числа смесей в широком интервале давлений и температур:

$$p = p_{01}y_1 + p_{02}y_2 + ay_1y_2(p_{01} - p_{02}), \quad (17)$$

где p , p_{01} , p_{02} — соответственно давление газовой смеси, чистого газа 1 и чистого газа 2 при мольном объеме V и температуре T ; y_1 , y_2 — мольные доли компонентов 1 и 2 в газовой смеси; a — коэффициент уравнения Кричевского — Казарновского для данной пары газов при температуре T .

С помощью формулы (17) можно предсказать парадоксальные, на первый взгляд, эффекты, которые тем не менее подтверждены экспериментами на газовых смесях и, следовательно, могут иметь место и в природных условиях.

Предположим, что в объеме V при температуре T содержится 1 моль чистого газа 1, который создает давление p_{01} . Газ 2 при аналогичных условиях создал бы давление $p_{02} < p_{01}$.

В объеме V заменим 0,5 моля газа 1 на 0,5 моля газа 2. Логично было бы ожидать, что общее давление смеси p будет ниже p_{01} . Однако, как показывают экспериментальные данные, могут быть случаи, когда в результате такой замены давление смеси p окажется больше p_{01} . Этот «парадокс» обусловлен взаимным влиянием компонентов смеси 1 и 2 друг на друга*.

С помощью формулы (17) удобно также продолжить рассмотрение вопроса о парциальном давлении p_i компонента газовой смеси i , начатое в § 1.

По классическому определению Дальтона, парциальными давлениями газов 1 и 2, образующих смесь, следует считать давления p_1 и p_2 , которые создали бы эти газы при условии удаления из занимаемого смесью объема соответственно газа 2 (для определения p_1) или газа 1 (для определения p_2).

Для идеальной газовой системы

$$p \equiv p_{01} \equiv p_{02}; \quad p = p_{01}y_1 + p_{02}y_2.$$

В этом случае классическое парциальное давление p_1 (по Дальтону) совпадает с величиной произведений py_1 и $p_{01}y_1$.
Для смеси реальных газов

$$p \neq p_{01}; \quad p_{01} \neq p_{02}; \quad p_{02} \neq p; \quad p \neq p_{01}y_1 + p_{02}y_2.$$

В этом случае классическое парциальное давление p_1 (по Дальтону) не совпадает с величиной произведения py_1 , а последнее не совпадает с $p_{01}y_1$.

В геохимической практике в качестве «парциального давления» принято употреблять величину py_1 — произведение общего давления природной газовой смеси на мольную долю компонента. При общих геохимических сопоставлениях применение этой величины вполне правомерно, однако при попытках расчетного моделирования различных процессов (например, фазовых взаимодействий на контактах жидкость — газ) необходимо точно определять отклонение свойств компонента i природной газовой смеси от свойств газа i в чистом состоянии.

Учет этих отклонений в физической химии производится с помощью определения коэффициента активности γ_i'' компонента i в данной смеси [197]. Вычисление коэффициентов активности компонентов газовых смесей можно производить по экспериментальным данным о сжимаемости газовых смесей; в этом случае парциальная фугитивность компонента f_i может быть вычислена с помощью уравнения (12). Большой материал по величине коэффициентов активности γ_i'' , подсчитанных этим методом для большого количества различных газовых смесей, содержится в работах [191, 197, 263].

* В природных условиях возможны эффекты подобного рода при изменении состава газовой залежи за счет обмена компонентами с вмещающей средой.

Для бинарных газовых смесей, подчиняющихся уравнению (17), А. Ю. Намиот и М. М. Бондарева [191] определяли коэффициент активности по формуле

$$\lg \gamma_1'' = \frac{a (y_2)^2 \int_{\infty}^V (p_{01} - p_{02}) dV}{2,3RT}, \quad (18)$$

где γ_1'' — коэффициент активности компонента 1 в газовой фазе в бинарной смеси газов 1 + 2.

Этим методом определялись коэффициенты активности компонентов для смесей азот-метан, аргон-метан и гелий-метан [191, 195, 196].

А. Х. Махмудовым [169, 172] была предпринята попытка использовать формулу (18) для определения коэффициентов активности гелия в смеси гелий-азот*.

Широкое употребление в практике физико-химических расчетов нашла формула Иоффе [386], позволяющая определять γ_i'' любой смеси с помощью псевдокритических параметров:

$$\lg (f_i/y_i) = \lg f_c + (T_c - T_i) \frac{H' - H}{2,3RTT_c} + \frac{(p_c - p_i)(z - 1)}{2,3p_c}, \quad (19)$$

где f_i — фугитивность компонента i в смеси; f_c — фугитивность смеси; p_c , T_c — псевдокритические давление и температура смеси; p_i , T_i — критические давление и температура компонента; H' — мольная энтальпия смеси при T и p' ; T — температура смеси; p' — достаточно низкое давление, при котором смесь ведет себя как идеальный газ; H — мольная энтальпия смеси при T и p ; p — давление смеси; R — газовая постоянная; Z — коэффициент сжимаемости.

С помощью формулы (19) А. Ю. Намиотом и М. З. Корнаевым были вычислены γ_i'' ряда углеводородных газов в смеси с азотом [140], А. Х. Махмудовым подсчитаны коэффициенты активности гелия в смеси с углекислым газом [169, 172], аргона в смеси с этим же компонентом (прил. 13).

В прил. 9, 10, 12—14 приведены значения γ_i'' , определенные различными авторами по экспериментальным данным о сжимаемости газовых смесей или с помощью расчетных методов. Как видно из этих данных, величина отклонения свойств компонента газовой смеси от его свойств в чистом состоянии растет с увеличением давления и с уменьшением мольной доли компонента i в смеси. Рост температуры, как правило, приводит к снижению γ_i'' при прочих равных условиях.

Таким образом, наибольшее значение эффект изменения свойств компонента i в смеси по сравнению со свойствами чистого газа i

* Ввиду отсутствия экспериментальных данных по азотно-гелиевым смесям при высоких давлениях, эти результаты следует считать предварительными.

в природных условиях имеет место для газов-примесей, содержание которых в смеси не превышает долей — единиц процента.

В настоящее время широкое применение коэффициентов активности γ_i в газовой геохимии имеет место при проведении расчетов по уравнению (16), так как в интервале наиболее часто встречаемых значений пластовых давлений и температур величину коэффициента распределения K_i компонента газовой смеси в системе газовая смесь — вода можно определять [193, 195] по формуле

$$K_i = \bar{K}_i / \gamma_i'' \quad (20)$$

где K_i — коэффициент распределения компонента i в системе газовая смесь — вода; \bar{K}_i — коэффициент распределения компонента i в системе i — вода (прил. 6); γ_i'' — коэффициент активности компонента i в газовой фазе в системе газовая смесь — вода.

Сами по себе значения K_i , как уже указывалось в § 2, в большинстве случаев неприменимы для расчетов. Поправка на γ_i часто очень значительно изменяет величину коэффициента распределения (см., например, смесь гелий-метан).

При сверхвысоких пластовых температурах (200° С и более), когда резко увеличивается давление паров воды и их влияние на газовую фазу, формула (20) нуждается в уточнениях и поправках.

Ввиду того что метан в большинстве случаев является преобладающим компонентом природных газовых смесей, значения γ_i'' в смеси с метаном и значения коэффициентов распределения компонентов в системе i — метан — вода, приведенные в работах А. Ю. Намиота и М. М. Бондаревой (прил. 11—14), обычно позволяют произвести требуемые расчеты с достаточной точностью. Для более сложных случаев (преобладающим компонентом является азот, двуокись углерода, в смеси отсутствует один резко преобладающий компонент и т. д.), когда опереться на известные значения γ_i'' невозможно, их можно вычислить по формуле (19).

При этом нужно будет определить фугитивность и коэффициент сжимаемости газовой смеси. Для определения f_c и Z_c можно воспользоваться таблицами или графиками обобщенных значений f и Z (прил. 1 и 2), однако в отличие от определения f и Z чистого газа, когда применялись приведенные значения температуры и давления τ и π , в случае смеси нужно вычислить псевдоприведенные значения температуры и давления.

Рассмотрим определение значений фугитивности и коэффициента сжимаемости газовых смесей по псевдоприведенным параметрам на конкретном примере.

Пример. Определить f_c и Z_c газовой смеси следующего состава, %: CH_4 40, N_2 30, CO_2 30 при +50° С и 200 атм.

Определим псевдокритическую температуру смеси

$$T_c = 0,4 \cdot 191,1 + 0,3 \cdot 126,2 + 0,3 \cdot 304,2 = 205,5 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Псевдокритическое давление смеси

$$p_c = 0,4 \cdot 45,8 + 0,3 \cdot 33,5 + 0,3 \cdot 72,9 = 50,0 \text{ атм.}$$

Псевдоприведенная температура смеси

$$T_c = \frac{323,2}{205,5} = 1,575.$$

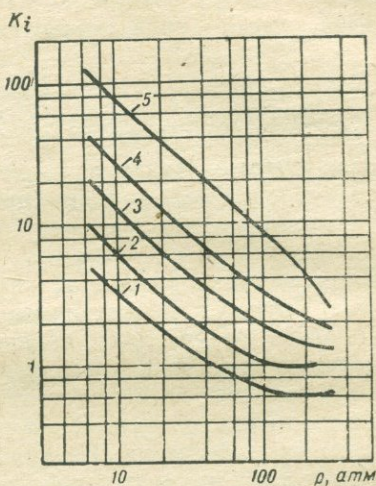
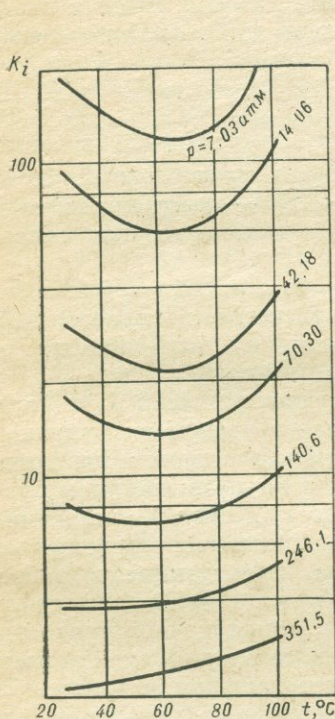


Рис. 3

Коэффициенты распределения газовых компонентов в нефти при $+37,8^\circ \text{C}$.

Газовый компонент: 1 — сероводород; 2 — этан; 3 — двуокись углерода; 4 — метан; 5 — азот.

Рис. 2

Коэффициенты распределения азота в нефтях.

Псевдоприведенное давление

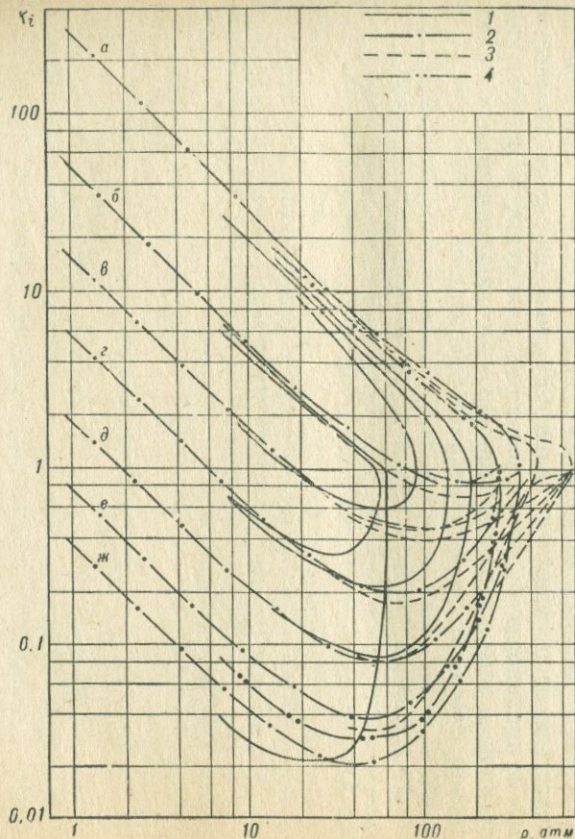
$$p_c = \frac{200}{50} = 4.$$

С помощью T_c , p_c и прил. 1 и 2 определяем значения фугитивности и коэффициента сжимаемости смеси

$$f_c = 159 \text{ атм; } Z_c = 0,808.$$

Аналогичным образом определяется и параметр $(H^0 - H)/T_c$ из формулы (19).

Подсчет парциальной фугитивности f_i и определение с ее помощью γ_i^s позволяет при наличии коэффициентов распределения K_i в системе i — вода (прил. 6) произвести расчеты фазовых взаимодействий в системе газовая смесь — вода для природной газовой смеси любого состава.



Максимальный размер молекулы, А

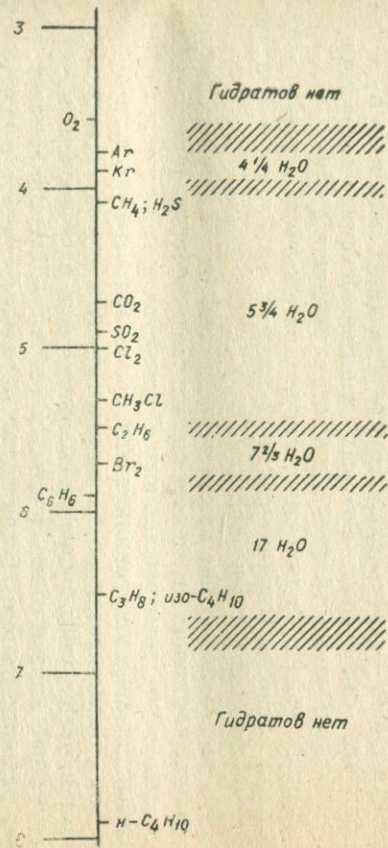


Рис. 4

Коэффициенты распределения углеводородных газов в двойных системах и в системах с нефтью.

Природный газ: а — метан, б — этан, в — пропан, г — бутаны, д — пентаны, е — гексаны, ж — гептаны.
Системы: 1 — двойные (C_1-C_3 ; C_1-nC_4 ; C_1-nC_5 ; C_2-nC_4 ; C_2-nC_7); 2 — природный газ — нефть (по Катцу и Гахмусу); 3 — природный газ — нефть (по Стендингу и Катцу); 4 — природный газ — конденсат.

Рис. 5

Номограмма для определения размера молекул гидратов.

Гораздо сложнее определять значения коэффициентов распределения для компонентов природных газовых смесей при решении задач о фазовом состоянии природных углеводородных смесей, задач о равновесии на контакте газовая смесь — нефть и т. д.

Рассмотрение существующих эмпирических и полуэмпирических методов определения K_i в этих системах (как правило, эти методы довольно сложны и трудоемки) выходит за рамки данной работы *. В настоящей главе мы ограничимся приведением нескольких графиков (рис. 2—4) экспериментальных значений K_i для ряда компонентов природных газовых смесей в системах газовая смесь — нефть [262]. При определении значений K_i моделирование процессов фазовых взаимодействий, дегазации и т. д. можно осуществлять с помощью уравнения (16).

Уравнение (16) в принципе может применяться и для моделирования фазовых взаимодействий между свободными газами и газовыми гидратами [262].

На рис. 5 показано, как в зависимости от размера молекулы газовых компонентов меняются их возможности образовывать гидраты с участием различного количества молекул воды [262]. Особый интерес представляет изменение этих свойств у изомеров бутана. Возможности образования гидратов с участием молекул нормального бутана гораздо меньше, чем с участием молекул изобутана. Расчет, приведенный в работе [262], показывает, что при фазовых взаимодействиях газ — газовый гидрат в свободной фазе накапливается нормальный бутан, а твердая фаза (гидрат) обогащается изобутаном.

Помимо материалов, позволяющих разделить компоненты природных газовых смесей на газы, способные образовывать гидраты и неспособные к гидратообразованию из-за недостаточных или слишком больших размеров молекулы, в работе [262] содержится много данных, позволяющих оценить влияние состава газовой смеси на процесс гидратообразования.

* Существующие методы определения K_i в углеводородных смесях и в системах с нефтью подробно рассматриваются во многих работах [4, 81, 87, 262].

III

Г Л А В А

ИСТОЧНИКИ ГАЗОВ В ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩЕ

Рассмотрение важнейших проблем геологии и геохимии природных газов, включая распространенность и распределение их в осадочной толще, исследование путей миграции и закономерностей формирования залежей, неизменно приводит к необходимости выявления источников газов.

Вопросам генезиса природных газов посвящены многочисленные работы, многие из которых основаны на характеристике и составе газов уже сформированных залежей. Такой подход вносит в решение этих вопросов элементы умозрительности, и это естественно, поскольку непосредственное исследование системы источник — газ в природе чрезвычайно затруднено.

В проблеме исследования источников газов может быть несколько путей: изучение отдельных процессов, приводящих к образованию определенного газового компонента, или всего комплекса процессов газообразования, присущих отдельным сферам земной коры.

Учитывая промежуточное положение осадочной толщи в строении Земли, мы выделяем в качестве возможных источников газов атмосферу Земли, осадочную толщу, кристаллический фундамент и другие глубинные источники. Процессы газообразования рассматриваем кратко, отсылая заинтересованного читателя к специальной литературе. Подробнее освещаются отличительные характеристики газов различных зон генерации с учетом последних достижений изотопной геохимии.

§ 4

АТМОСФЕРА И ГИДРОСФЕРА

Компоненты газовой оболочки Земли — атмосферы — могут проникать в глубокие недра и в какой-то степени определять состав газов осадочной толщи. Появление атмосферных газов

в осадочных породах связано прежде всего с процессами седиментогенеза, захоронения и последующего погружения осадков и отжатия вод при уплотнении пород, а также и с инфильтрацией вод, некогда бывших в непосредственном контакте с атмосферой. Растворенный в воде воздух (вместе с невоздушными газами) при соответствующих условиях может выделяться в свободную газовую фазу и входить в состав газовых залежей. В этом случае атмосферные газы несут информацию и об условиях формирования и существования газовых залежей.

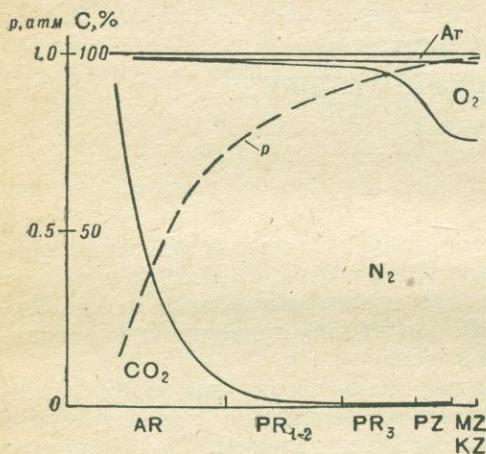


Рис. 6

Схема эволюции давления p и состава C газов атмосферы Земли (по А. Б. Ронову, А. А. Мигдисову, А. А. Ярошевскому [258]).

рые же считают, что основными компонентами были метан и аммиак.

В дальнейшем под влиянием главным образом развивающейся жизни на Земле и все более мощного воздействия фотосинтеза атмосфера теряет восстановительный характер, в ее составе появляется кислород и начинает доминировать азот.

Если еще существуют некоторые противоречия в вопросе о составе древнейшей атмосферы, то характер эволюции ее не вызывает разногласий. Большинство исследователей уверено в том, что к концу протерозоя атмосфера Земли почти не отличалась от современной, что наглядно иллюстрируется рис. 6. Это положение очень важно, так как в настоящей работе рассматриваются газы ныне существующей осадочной толщи, т. е. в основном газы фанерозойских пород. Состав воздуха, проникавшего в недра в этот период, не отличался от современного. Правда возможно попадание газов и более древней атмосферы при метаморфизме древнейших осадочных пород, но вряд ли влияние их будет заметным.

В нижних слоях современной атмосферы основными компонентами являются N_2 , O_2 , Ar и CO_2 .

Состав атмосферы Земли 12821, %		Содержание благородных газов в атмосфере Земли 13881, %	
Азот	78,084	Гелий	$(5,239 \pm 0,005) \cdot 10^{-4}$
Кислород	20,946	Неон	$(1,821 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}$
Аргон	0,934	Аргон	$0,934 \pm 0,001$
Углекислый газ	0,033	Криптон	$(1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$
Прочие	0,003	Ксенон	$(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$

Содержание микропримесей (без инертных газов) — CH_4 , тяжелых углеводородов (ТУ), H_2 , N_2O , NO , NO_2 , O_3 , CO и других — в сумме не превышает $5 \cdot 10^{-4}\%$ [282]. Естественно, состав воздуха, как и любой газовой смеси, при растворении в воде изменяется в соответствии с коэффициентами растворимости отдельных компонентов. При этом увеличивается относительное содержание O_2 , Ar и особенно CO_2 .

Ниже приводится состав растворенного в пресной воде воздуха при равновесии между атмосферой и водой, рассчитанный по коэффициентам растворимости [282, 338] при атмосферном давлении, а также состав газов, растворенных в морской воде.

Состав воздуха, %, растворенного в пресной воде при 20° С		Состав газов, растворенных в морской воде, мл/л	
Азот	61,3	Кислород	0—9
Кислород	35,1	Азот	8,4—14,5
Аргон	1,6	Углекислый газ	34—56
Углекислый газ	1,9	Аргон	0,2—0,4
Прочие	менее 0,1	Гелий + неон	$1,7 \cdot 10^{-4}$
		Сероводород	0—25 и более

Примечания. 1. В 1 л пресной воды содержится $29,3 \text{ см}^3$ воздуха. 2. При хлорности 19‰ и температуре 0°С морская вода в равновесии с нормальной сухой атмосферой содержит $8,08 \text{ мл/л}$ кислорода и $14,40$ азота.

При проникновении вод на большие глубины, во все более восстановительную среду, состав газа видоизменяется. В результате химических (и биохимических) реакций резко уменьшается содержание кислорода, добавляется азот, аргон, гелий и другие газы иных источников. Различная химическая активность атмосферных компонентов, примешивание газов других источников, наконец, неопределенность гидрогеологической истории — все это не позволяет различать газы атмосферного происхождения в природных газовых смесях, базируясь только на знании химического состава. Вряд ли помогут преодолеть эти трудности и сведения об изотопном составе азота, кислорода и углерода углекислоты. Изотопный состав этих элементов в природных газах, как правило, мало отличается от воздушного, вариации невелики, кинетические и термодинамические изотопные эффекты могут оказывать влияние на воздушные газы так же, как и на любые другие.

Гораздо большие возможности выделения газов атмосферного происхождения дает изучение изотопов благородных газов, химически инертных в условиях земной коры. Для благородных газов воздушного происхождения характерен определенный изотопный состав (табл. 7), резко отличающийся от такового у газов других источников. Как показали расчеты [365, 419], изотопный состав аргона и гелия в воздухе на протяжении фанерозоя почти не изменялся и не отличался от современного. То же, по-видимому, характерно и для неона, криптона и ксенона [338]. Все эти особенности и определяют роль благородных газов в рассматриваемом вопросе: они основные индикаторы атмосферных газов в природных газовых смесях.

ТАБЛИЦА 7
Изотопный состав благородных газов приземного слоя атмосферы [338]

Изотоп	Распространенность, %	Изотоп	Распространенность, %	Изотоп	Распространенность, %
^{22}Ne	9,22	^{84}Kr	56,90	^{132}Xe	26,89
^{21}Ne	0,266	^{83}Kr	11,55	^{131}Xe	21,18
^{20}Ne	90,514	^{82}Kr	11,56	^{130}Xe	4,08
^{40}Ar	99,600	^{80}Kr	2,27	^{129}Xe	26,44
^{38}Ar	0,063	^{78}Kr	0,354	^{128}Xe	1,92
^{36}Ar	0,337	^{136}Xe	8,87	^{126}Xe	0,090
^{86}Kr	17,37	^{134}Xe	10,44	^{124}Xe	0,096

Еще в начале века Ш. Мурё предложил использовать отношение N_2/Ar для суждения о генезисе N_2 . В тридцатых годах были опубликованы работы В. Г. Хлопина, В. П. Савченко, В. В. Белоусова, А. Л. Козлова и других, в которых предпринимались попытки определения доли воздушного N_2 по соотношению $(\text{N}_2/\text{Ar})_в$. Тогда же был предложен способ определения возраста воды по соотношению He/Ar . В дальнейшем, после установления радиогенной природы части Ar и развития изотопных методов, эти работы получили дальнейшее развитие.

В большинстве работ авторы по измеренному отношению изотопов $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ определяли доли воздушного $\text{Ar}_в$ и радиогенного $\text{Ar}_р$ аргона, используя те обстоятельства, что при радиоактивном распаде образуется только ^{40}Ar , а отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в атмосферном аргоне равно 295,6. Зная доли $\text{Ar}_р$ и $\text{Ar}_в$ и концентрацию аргона можно определять содержание аргона того и другого происхождения в исследуемой пробе. Отметим, что полученные значения содержания и доли $\text{Ar}_в$ следует считать достоверными лишь в тех случаях, когда применяется совершенная методика, исключающая загрязнение воздухом при отборе проб и анализе [55, 64]. Доля $\text{Ar}_в$, по данным работ [64, 421], изменялась в крайне широком диапазоне (от 1 до 95%), содержание его в большинстве случаев не превышало 50 р. р. м.

Гелий в газах осадочной толщи почти не содержит атмосферной компоненты. В этом нас убеждают данные о соотношении He/Ar, обычно на 4 порядка превышающее таковое для атмосферы, так и сведения об изотопном составе: отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ обычно на 1—2 порядка ниже атмосферного [122].

Неон, криптон и ксенон по данным изотопного анализа в большей своей части атмосферного происхождения [338].

Знание изотопного состава Ar и соответственно содержания Ar_v позволило более достоверно определять концентрацию воздушного N_2 в природных газах с использованием отношения $(\text{N}_2/\text{Ar})_v$ [91]. В большинстве случаев она не превышала 20%. Отметим, что при таком способе оценки доли воздушного N_2 всегда существует неопределенность в выборе величины N_2/Ar ; для свободного воздуха она составляет 83,6, для растворенного в воде 37,2. Если же вода, являющаяся растворителем и транспортирующей средой, претерпевала неоднократное разгазирование, то эта неопределенность еще более усиливается. Одним из способов ее разрешения, на наш взгляд, является определение содержания инертных газов воздушного происхождения в комплексе

ТАБЛИЦА 8
Относительные коэффициенты растворимости азота
и благородных газов в воде

Среда	He	Ne	N_2	Ar	Kr	Xe
Пресная вода:						
при 0° C	0,187	0,267	0,445	1	1,891	3,878
при 20° C	0,256	0,312	0,449—0,476	1	1,768	3,217
Морская вода (20° C)	0,289	0,312	—	1	1,703	3,042

ТАБЛИЦА 9
Относительное содержание азота и благородных газов
в свободном и в растворенном в воде воздухе

Среда	He	Ne	N_2	Ar	Kr	Xe
Пресная вода:						
при 0° C	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{-4}$	37,2	1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
при 20° C	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$6,08 \cdot 10^{-4}$	37,5— 39,8	1	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Морская вода (20° C)	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$6,08 \cdot 10^{-4}$	—	1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Атмосфера	$5,609 \cdot 10^{-4}$	$1,950 \cdot 10^{-3}$	83,602	1	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$

и интерполяция для N_2 в соответствии с коэффициентом растворимости или относительной молекулярной массой. В табл. 8 приведены значения коэффициентов растворимости, а в табл. 9 — содержания воздушных газов в водорастворенном состоянии при равновесии атмосферы с водой. Все значения нормированы по Ar.

§ 5

ОСАДОЧНАЯ ОБОЛОЧКА

Осадочная оболочка составляет около 10% общей массы вещества земной коры. Наиболее распространенными породами в ее составе являются глины и глинистые сланцы. Алевролиты, песчаники, вулканические и карбонатные породы занимают подчиненное положение и имеют примерно одинаковую распространенность. На остальные типы пород (главным образом, эвапориты) приходится немногим более 1% [256].

В ходе литогенеза минеральные и органические составляющие осадочной толщи претерпевают глубокие изменения. Причиной этому служат различного рода геохимические процессы, к основным типам которых А. Б. Ронов [257] относит гидролиз и кластогенез, окисление и восстановление, растворение и хемогенное и биогенное осаждение из растворов, комплексообразование и сорбцию. Часть процессов сопровождается газообразованием.

Изучение этих процессов с оценкой масштабов газообразования имеет большое значение не только в решении вопросов о происхождении газов, но и в познании закономерностей образования и размещения газовых залежей.

Одним из основных источников газов является органическое вещество (ОВ) осадочной толщи. Общее количество его в породах континентального сектора стратисферы, по обобщенным данным Н. Б. Вассоевича [34], составляет $72 \cdot 10^{14}$ т, из которых $54 \cdot 10^{14}$ т присутствует в глинистых породах (табл. 10). Таким образом, большая часть ОВ находится в рассеянном состоянии и связана с тонкодисперсными породами. «Являясь обязательным малым компонентом почти всех основных осадков, ОВ оказывает большое влияние на процессы литогенеза, особенно на диагенез, определяя геохимическую фацию осадка или смену этих фаций. ОВ играет заметную роль также при катагенезе отложений, когда усиливается образование газообразных и жидких продуктов фоссилизации ОВ, к которым относятся углеводородные газы и нефть. Именно то обстоятельство, что эти ценнейшие полезные ископаемые обязаны своим происхождением ОВ пород, во многом и предопределило повышенный интерес к его изучению и обусловило многочисленные исследования» [34].

Процесс газообразования сопровождает все этапы геохимической эволюции рассеянных и концентрированных форм ОВ. Направленность процессов газообразования в обеих формах

ТАБЛИЦА 10

Содержание ОВ в осадочных породах континентального сектора стратиферы (КСС) [34]

Тип	Осадочные породы КСС		ОВ			
	Доля в сло- жении КСС, %	Общая масса, 10^{14} т	Содержание в породе		Общая масса	
			%	кг/м ³	10^{14} т	%
Глинистые	51,4	60	0,9	19—23	54	75,00
Алевритовые	16,3	19	0,45	9,5—11	8,5	11,80
Песчаные	13,7	16	0,2	4—5	3,2	4,44
Карбонатные	18,7	21	0,2	5—5,5	4,2	5,83
Соли, сульфаты	0,3	0,4	0,1	2—2,3	0,04	0,06
Угли ископаемые		0,003	67	900—1200	0,2	0,28
Горючие сланцы	0,3	0,0036	16,5	350—450	0,06	0,08
Доманикиты и баженовиты		0,3	6	140—150	1,8	2,50
Все породы КСС (без эффу- зивных)	100	115—120	0,62	14—16	72,0	100

Примечание. Общий объем континентального сектора стратиферы (без эффузивных пород) при $d=2,5$ т/м³ составляет $470 \cdot 10^6$ км³.

нахождения ОВ принципиально одинакова. Однако в силу специфики молекулярной структуры углей и рассеянных разностей сапропелевого ОВ преобразование каждой из этих ветвей сопровождается характерными особенностями и закономерностями.

Большое значение для понимания ряда закономерностей процесса преобразования ОВ имеет открытие углефикационного скачка при метаморфизме углей [394] и главной фазы нефтеобразования в рассеянном ОВ [33]. Приуроченность главной фазы нефтеобразования к конкретным стадиям преобразования ОВ позволила более определенно подходить к решению вопросов о времени формирования нефтяных залежей [125, 138, 166, 207, 223].

Наличие определенной стадийности и глубинной зональности предполагалось и в развитии процессов газообразования [31, 46, 160]. В развитии процесса газообразования, сопровождающего преобразование ОВ, можно выделить несколько этапов.

Этап диагенетического преобразования ОВ, охватывающий от нескольких десятков до 200—300 м осадка [289, 291], характеризуется интенсивным газообразованием. При давлении и температуре, близких к поверхностным, ведущими на этом этапе являются микробиологические и химические процессы. Тесное взаимодействие ОВ, минеральной среды осадка и микробальной деятельности обеспечивает направленность процесса преобразования в целом ОВ [46, 100, 159, 235, 290, 291, 311] и образования газов в частности [23, 35, 281, 282].

Для диагенетического этапа характерно образование CH_4 , CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2 , N_2 и др. Вопрос об образовании гомологов метана является дискуссионным; большинство исследователей отрицают их генерацию на этом этапе преобразования ОВ. Оценить количественно масштабы газообразования диагенетического этапа преобразования ОВ чрезвычайно трудно. Участие минеральной среды и микроорганизмов нарушает автономность процесса преобразования ОВ и позволяет только по изменению отдельных балансовых статей частично судить о масштабах этого процесса. Баланс редукционных процессов [235, 290, 311] показал, что при диагенезе только на восстановление форм серы и железа может расходоваться до 80–90% ОВ.

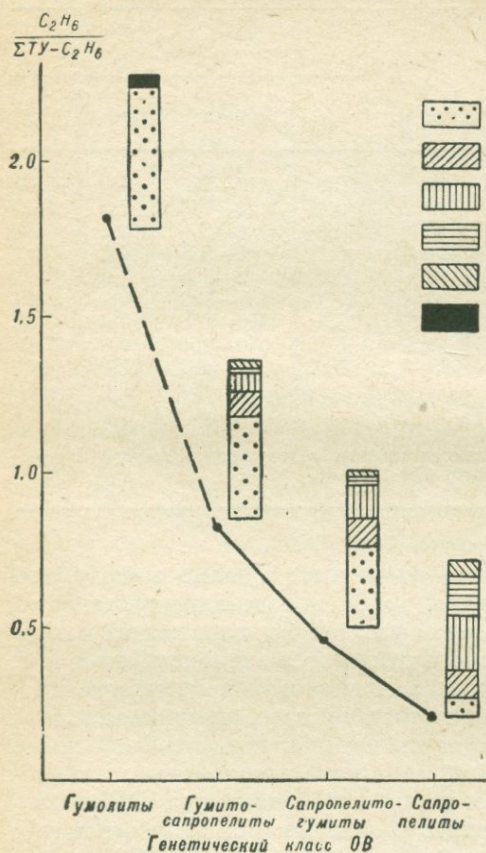


Рис. 7

Зависимость углеводородного состава газовых компонентов от исходного типа ОВ.

Газовый компонент: 1 — метан, 2 — этан, 3 — пропан, 4 — бутан, 5 — пентан, 6 — ТУ.

определяющих в конечном счете фациальную обстановку преобразования осадка. Сохранность газов диагенетического этапа преобразования ОВ невелика, основная масса их рассеивается и не принимает участия в формировании залежей.

Исследование газов этого этапа предопределяет в основном интерес для характеристики глубины преобразования ОВ в катагенный период и оценки его газопroduцирующего потенциала в зоне катагенеза. Правда, в последнее время в связи с открытием

масштабы газообразования диагенетического этапа преобразования ОВ чрезвычайно трудно. Участие минеральной среды и микроорганизмов нарушает автономность процесса преобразования ОВ и позволяет только по изменению отдельных балансовых статей частично судить о масштабах этого процесса. Баланс редукционных процессов [235, 290, 311] показал, что при диагенезе только на восстановление форм серы и железа может расходоваться до 80–90% ОВ.

Газы диагенетического этапа геохимической эволюции ОВ относятся к категории газов биохимического происхождения (почвенные, болотные, торфяные, морских субаквальных осадков) в существующих на сегодня различных классификациях природных газов. Соотношение между отдельными компонентами в составе газов биохимического происхождения зависит от целого ряда факторов,

в природе кристаллогидратов метана газам биохимического происхождения в определенных термодинамических условиях отводится значительная роль в формировании газовых месторождений [43, 215].

Катагенетические изменения пород происходят в широком интервале глубин (достигающих 10—15 км) и температур (до 350° С) и сопровождаются изменением стадий углефикации ОВ от бурогоугольной до антрацитово́й. На этом этапе реализуются потенциальные возможности нефте- и газообразования ОВ, масштабы которых определяются спецификой молекулярной структуры и термобарическими условиями преобразования.

Исследованиями последних лет особенно четко показано, что основная роль в генерации жидких углеводородов принадлежит липидной составляющей ОВ [312]. С ней связана и генерация гомологов метана [254]. На рис. 7 представлен характерный состав углеводородной части газовых компонентов и величина отношения $C_2H_6/(\Sigma TУ - C_2H_6)$ для различных генетических классов ОВ длиннопламенной — газовой стадий углефикации. Специфика молекулярной структуры ОВ наиболее отчетливо проявляется на начальных этапах катагенеза.

Представление о составе газов, сопровождающих преобразование гумусового ОВ, дает богатый опыт исследования газоносности угольных месторождений. Изучение химического состава газов угольных месторождений позволило установить, что они в основном представлены метаном, двуокисью углерода и азотом. Гомологи метана, водород, сероводород, сернистый ангидрид, редкие газы фиксируются как примеси.

Г. Д. Лидиным при обобщении фактического материала была открыта и подтверждена на многих угольных бассейнах глубинная зональность в составе газов. Им выделены по содержанию основных компонентов 4 зоны распространения газов: азотно-углекислая, азотная, азотно-метановая и метановая [161].

А. С. Сивак [272] на примере угольных отложений Норильского района показал количественное соотношение основных компонентов в каждой зоне (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11
Состав газов по отдельным зонам угольных месторождений
Норильского района

Зона	Содержание, %			
	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂
Углекисло-азотная	0,1—20	0,0	70—99	0,1—13
Метаново-азотная	0,1—12	0,1—50	50—94	0,1—23
Азотно-метановая	0,1—7	50—70	30—47	0,1—8
Метановая	0,1—4	70—99	0,1—24	0,1—14

Более детальные исследования химического состава газов угольных месторождений [28, 107, 144, 143, 145] показали, что на определенных стадиях метаморфизма (Д—К) присутствуют гомологи метана, содержание их не превышает 10—15%. Генерацию гомологов метана, как отмечалось выше, следует связывать с липоидными компонентами углей.

Попытки теоретической оценки масштабов газообразования в процессе преобразования углей предпринимались неоднократно [162, 250, 309]. Наиболее обоснованным из всех предложенных является метод В. А. Успенского [309], позволяющий по изменению элементарного состава углей двух последовательных стадий углефикации оценить количество образующихся летучих продуктов — двуокиси углерода, метана, воды, аммиака и сероводорода. Суммарная масса летучих продуктов при переходе ОВ от торфа до графита, по данным В. А. Успенского, составляет (от массы ОВ торфяной стадии) 63,5%, из которой на долю метана приходится 17,1%.

Приведенные В. А. Успенским теоретические расчеты показали ту же принципиальную направленность в изменении состава летучих продуктов метаморфизма углей (табл. 12), что и эмпирически установленная.

ТАБЛИЦА 12
Количество и состав летучих продуктов
на разных стадиях метаморфизма [309]

Газообразные продукты метаморфизма	Стадия метаморфизма			
	Торф → бурый уголь	Бурый уголь → каменный уголь	Каменный уголь → антрацит	Антрацит → графит
Суммарная масса летучих продуктов метаморфизма в процентах на исходный для данной стадии материал	28,8	29,6	18,7	10,5
Вода	4,7	14,4	15,0	7,6
Углекислый газ	74,8	53,6	18,4	9,3
Метан	11,6	26,3	57,6	65,1
Сероводород	0,2	5,4	2,8	9,0
Аммиак	8,7	0,3	6,2	9,0

Газы угольных месторождений обогащены также азотом воздушного происхождения. Выявленная зональность в составе газов должна учитываться при выяснении роли угольных месторождений в формировании залежей природного газа.

Исследование газовых компонентов рассеянного ОВ пород в зоне катагенеза были начаты сравнительно недавно [162, 249,

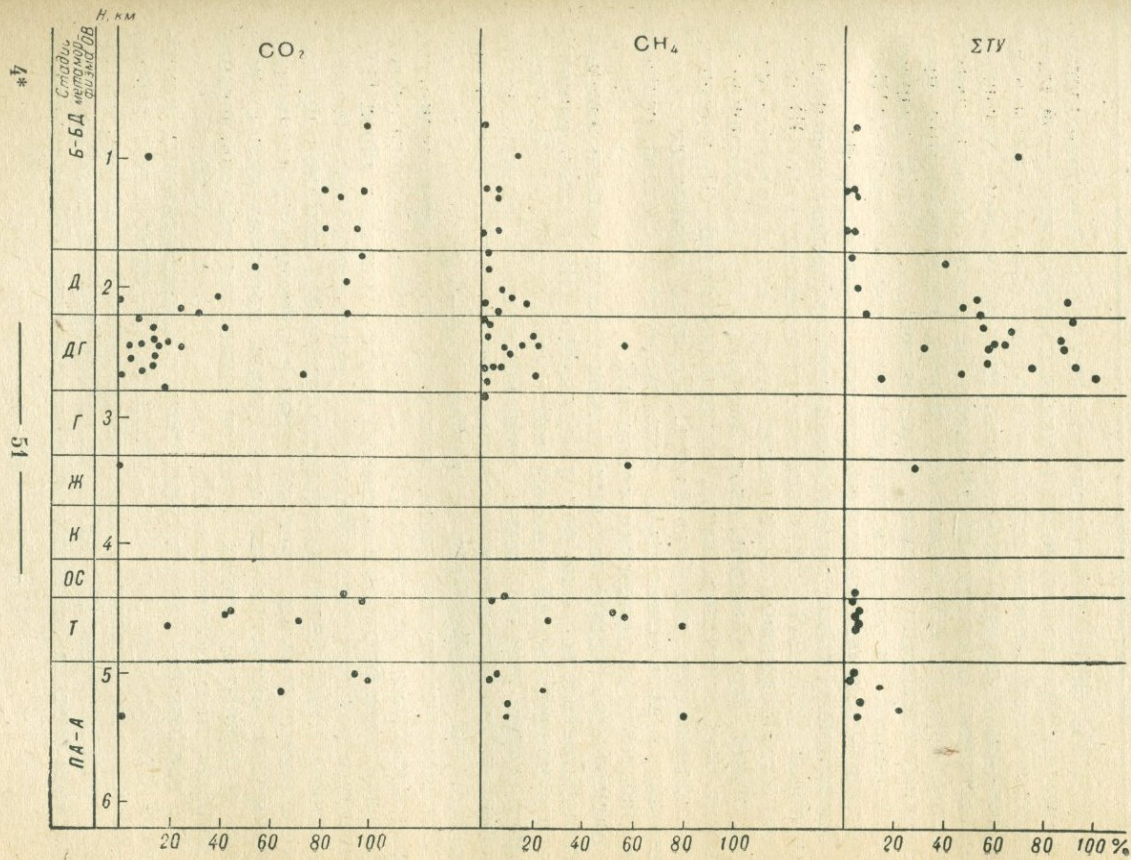


Рис. 8
Изменение состава газовых компонентов рассеянного ОВ класса сапропелитов с глубиной погружения отложений.

ТАБ
Газы закрытых пор отдельных образ

Площадь, скважина	Интервал отбора, м	Возраст	Генетический тип находящегося в породе ОВ
Нарыкарская, 120-Р	1848	J ₃	Собственно сапропелит
Нижневартовская, 2-Р	2750	J ₁₋₂	Гумито-сапропелит
Туйская, 2-Р	2569	J ₁₋₂	Сапропелито-гумит

250, 268, 342, 369]. Обладая значительно большей подвижностью, чем битумоиды, газовые компоненты в подавляющей своей массе являются по отношению к любому данному объему породы и находящемуся в нем ОВ вторичными, миграционными. Категория сингенетичных рассеянному ОВ газов связана с системой закрытых пор породы. Обогащенность породы сингенетичными органическому веществу газами, обусловлена, с одной стороны, концентрацией и газогенерирующими способностями ОВ, а с другой — условиями сохранности этих газов в породе.

Экспериментальные исследования газов закрытых пор осадочных пород [207, 249, 254] показали, что рассеянному ОВ свойственны те же газовые компоненты, что и углям: двуокись углерода, метан, его гомологи, азот, водород и др. Соотношение их зависит, как отмечалось выше, от исходного типа ОВ и степени катагенетического преобразования. Табл. 13 дополняет рис. 7 и наглядно показывает связь углеводородного состава газовых компонентов с генетическим типом ОВ.

Зависимость состава газовых компонентов от степени метаморфизма установлена пока для рассеянного ОВ класса сапропелитов с концентрацией в породе выше кларка [207, 254]. Рис. 8 иллюстрирует установленную экспериментально смену состава газовых компонентов в диапазоне от бурогоугольной до антрацитовой стадий углефикации на глубинах 1—6 км.

Закономерности поведения закрытой пористости глинистых пород в процессе литогенеза [108, 252] и оценка фазового состояния и давления флюидов в закрытых порах глинистых пород [174] позволяют полагать, что наблюдаемое изменение состава газовых компонентов с глубиной погружения отложений связано с процессами перекрывания пор, приуроченных к моментам усиления газообразования. Это дает основание судить по изменению состава газов в закрытых порах о закономерностях газообразования в сапропелевом рассеянном ОВ.

На начальных стадиях литогенеза в составе газовых компонентов преобладает двуокись углерода. В интервале глубин 2—3,5 км резко возрастает содержание гомологов метана, составляя в ряде случаев 80—100% углеводородной части. Генерация гомологов метана сапропелевым рассеянным ОВ приурочена

ЛИЦА 13
дов осадочных пород Западной Сибири

Углеводородный состав газовых компонентов, % от суммы углеводородов					$\frac{C_2H_6}{\Sigma TV - C_2H_6}$
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	
2,6	10,9	39,6	33,2	13,7	0,13
54,0	14,6	27,1	3,7	0,6	0,47
83,2	13,2	3,3	0,3	0,0	3,69

к стадиям метаморфизма и глубинам проявления главной фазы нефтеобразования. При процессах деструкции липидной составляющей ОВ наряду с высокомолекулярными образуются и низкомолекулярные гомологи метана (C₂—C₅), составляя основу попутных нефтяных газов. Интервалом проявления главной фазы нефтеобразования ограничивается зона распространения гомологов метана в составе газовых компонентов сапропеллевого рассеянного ОВ. На больших глубинах содержание их не превышает 20%.

Метан до глубин порядка 3 км не является характерным компонентом в составе углеводородных газов. Содержание его несколько увеличивается на глубинах проявления главной фазы нефтеобразования и становится ведущим в интервале глубин 4—5 км, для которого характерно увеличение в составе газовых компонентов двуокиси углерода.

Для четкого представления о закономерностях изменения биогенного азота в составе газовых компонентов в зоне катагенеза необходимы надежные критерии, указывающие на связь его с ОВ. Руководствуясь общими закономерностями изменения элементарного состава ОВ можно связывать образование основного количества «биогенного» азота с глубинами свыше 4 км.

Оценка масштабов генерации газа в процессе преобразования рассеянного ОВ предпринималась неоднократно [129, 136, 137, 253, 302]. Пути решения этого вопроса различны, и нет единого метода расчета. Наиболее правомерным, на наш взгляд, является метод В. А. Успенского [309] с дополнениями А. Э. Конторовича и Е. А. Рогозиной [137], требующий, однако, дальнейшего уточнения в зоне проявления главной фазы нефтеобразования. Этим методом была оценена газогенерирующая способность рассеянного ОВ класса сапропелитов и сапропелито-гумитов в диапазоне перехода от средней бурогоугольной до коксовой стадии углефикации [108, 137]. Суммарная масса летучих продуктов в расчете на ОВ средней бурогоугольной стадии составила 30 и 28%, из них на долю углеводородных газов приходится 6,2 и 2,1% соответственно.

Исследование состава сапропеллевого рассеянного ОВ более высоких стадий углефикации позволило оценить масштабы генерации газов вплоть до антрацитовой стадии и выделить на стадиях

K—T в интервале глубин 3,5—5 км главную фазу газообразования [199]. В этом интервале рассеянное ОВ генерирует преимущественно метановый газ, общее количество которого превышает в 3—4 раза сумму газа предыдущих этапов генерации.

Вопрос о существовании главной фазы газообразования в настоящее время широко обсуждается [1, 139, 199, 238, 292] и нет единого мнения об условиях и месте ее проявления. Большинство исследователей связывают главную фазу газообразования с высокими стадиями углефикации ОВ и глубинами 3,5—5 км.

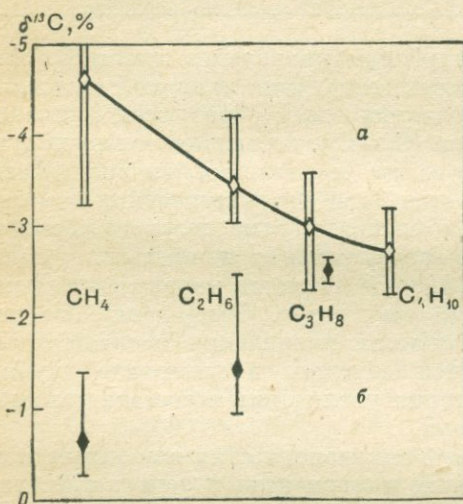


Рис. 9

Распределение изотопов углерода в газообразных углеводородах осадочных (а) и изверженных (б) пород (по Э. М. Галимову [72]).

принимающих участие в неавтономном процессе заключительного этапа преобразования ОВ. По мнению В. А. Успенского, газообразные продукты этого этапа могут принимать участие в формировании подвижных систем гидротерм.

Изложенное выше дает представление о составе газов, генерируемых в процессе углефикации наиболее полярными разностями ОВ — гумусовыми углями и средним типом сапропелевого рассеянного ОВ. Вариации в составе газов, сопровождающих преобразование остальных типов ОВ, зависят от соотношения в них гумидных и липоидных компонентов.

Установленная в общих чертах зональность в составе газов, генерируемых ОВ в процессе литогенеза осадочной толщи, требует дальнейшей детализации в плане выявления надежных параметров, указывающих не только на принадлежность газов к генетическому типу ОВ, но и к определенной зоне генерации.

После завершения главной фазы газообразования газогенерирующая способность ОВ резко снижается. Однако в условиях глубоких погружений в области высоких температур ОВ, верхнее $S_{орг}$, может вступить во взаимодействие с окружающей минеральной средой и оказаться вновь источником образования газов. Взаимодействие $S_{орг}$ с некоторыми окислами по типу металлургических процессов приводит к образованию двуокиси и, возможно, окиси углерода [246, 319]. Оценка масштабов генерации газов в этой зоне глубин связана с трудностями учета всех балансовых статей,

Параметром генетического плана можно рассматривать отношение $C_2H_6/(\Sigma TУ - C_2H_6)$, величина которого позволяет судить об источнике газов и примерных глубинах генерации их. Большую услугу в решении этих вопросов может оказать изотопный состав углерода.

Результаты изучения изотопного состава углерода, а также и теоретические расчеты [72] показали, что для метана, генерируемого органическим веществом осадочной толщи, характерно изотопное смещение $\delta^{13}C^* = -(3 \div 7)\%$. Магматогенный метан

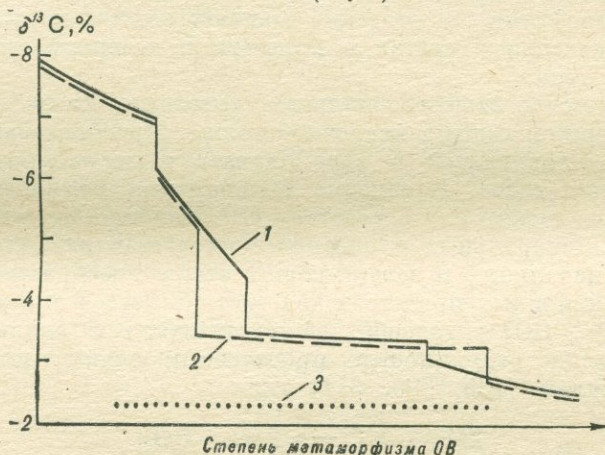


Рис. 10

Зависимость изотопических смещений углерода от степени метаморфизма ОВ (по Э. М. Галимову [72]).

1 — гумусовое ОВ; 2 — сапропелевое ОВ; 3 — средний изотопный состав ОВ.

изотопически заметно тяжелее [$\delta^{13}C = -(0,5 \div 2)\%$]. Кроме того, для газов этих двух генетических видов характерны различные тенденции изменения изотопного состава в ряду гомологов метана. Если в газах осадочных пород отмечается постепенное утяжеление углерода в ряду $CH_4 - C_4H_{10}$ (рис. 9), то в газах изверженных пород зависимость обратная [72].

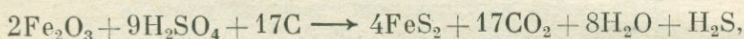
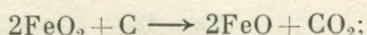
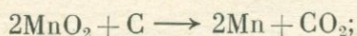
Изотопическая неоднородность углерода свойственна метану, образуемому на различных этапах преобразования ОВ. Так, например, изотопически наиболее легкий метан [$\delta^{13}C = -(6 \div 8)\%$] обнаружен в болотных газах [103]. Развиваемые Э. М. Галимовым [72] теоретические расчеты, базирующиеся на вышеописанном механизме преобразования ОВ и представлении о решающем значении внутримолекулярной изотопической неоднородности

* Здесь и далее величина смещения $\delta^{13}C$ отношения $^{13}C/^{12}C$ дается относительно международного стандарта PDB. Увеличение значения $\delta^{13}C$ соответствует изотопическому утяжелению.

исходного вещества, показали, что с увеличением степени метаморфизма ОВ генерируемый метан изотопически утяжеляется (рис. 10). Немногочисленные экспериментальные данные по газам, сорбированным каменным углем, в целом подтверждают предложенную этим автором модель. Обнаруженная закономерность дает принципиальную возможность диагностирования газов различных этапов преобразования ОВ. Однако применять в этих целях рассматриваемые теоретические воззрения к конкретным объектам следует осторожно. Даже небольшая примесь метана иной стадии метаморфизма, и особенно магматогенного метана, может исказить изотопный состав и привести к неверной диагностике источника газа.

Органическое вещество является основным, но не единственным источником газов в осадочной толще. Преобразование минеральных составляющих в ряде случаев также сопровождается образованием газов. Изменение минеральных компонентов происходит независимо или с участием ОВ. Наиболее тесным взаимодействием минеральных и органических составляющих характеризуются начальный и завершающий этапы преобразования ОВ.

В редукционных процессах диагенетического этапа участвуют Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} ; газообразными продуктами являются CO_2 и H_2S . Баланс редукционных процессов проводится по конкретным формулам [235, 290, 311] типа



позволяющим учитывать массы участвующих в реакциях веществ.

Определенная роль в образовании газов принадлежит радиационно-химическим процессам. Под действием энергии, возникающей при распаде радиоактивных элементов, происходит радиолиз ОВ [22, 108, 188, 245, 251, 276, 345]. Продуктами радиолиза могут быть метан, углеводороды, водород, окись и двуокись углерода, азот. Образующиеся при радиолизе органического вещества углеводородные газы даже при наиболее благоприятных условиях составляют ничтожные доли количества углеводородов, фактически найденных в морских отложениях [345].

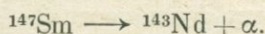
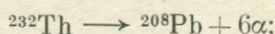
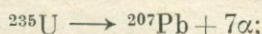
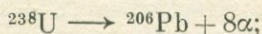
Радиолиз воды является одним из источников свободного водорода в осадочной толще [245, 276, 345].

В соленосных отложениях образование водорода может происходить и другим путем: при радиоактивном распаде элементы первой группы (K, Rb) превращаются в элементы второй (Ca, Sr). Изменение валентности, перестройка молекулы в присутствии воды приводит к образованию свободного водорода [266].

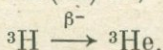
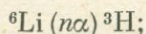
В результате самопроизвольных и индуцированных естественных ядерных реакций в литосфере образуются различные изотопы

благородных газов. Детально эти природные процессы и их влияние рассмотрены в обобщающих работах Ю. А. Шуклюкова, Л. К. Левского, В. П. Якуцепи [337, 338, 348]. Здесь мы коснемся некоторых вопросов происхождения He и Ar — наиболее распространенных благородных газов в составе природных газовых смесей.

Ядра ${}^4\text{He}$ (α -частицы) образуются в минералах главным образом в результате следующих радиоактивных превращений:



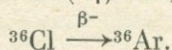
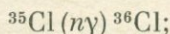
Современная скорость образования ${}^4\text{He}$ в обычных породах 10^{-13} — 10^{-12} см³/(г·год). В прошлом эта величина была значительно больше вследствие экспоненциального закона радиоактивного распада. Взаимодействие α -частиц с веществом, а также спонтанное деление ядер U и Th обуславливают образование нейтронов, которые в свою очередь, воздействуя на ядра Li, приводят к образованию ядер ${}^3\text{He}$:



Как полагают, это основной путь генерации ${}^3\text{He}$ в литосфере [400].

Интересно отметить, что ${}^3\text{He}$ образуется в определенном соотношении с ${}^4\text{He}$ [400]. В обычных породах согласно расчетам и экспериментальным данным отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ составляет примерно $3 \cdot 10^{-8}$ [116, 122, 236]. При повышении содержания Li в породе соответственно вырастает и отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$. В то же время, как будет показано ниже, мантийным газам свойственно, по-видимому, чрезвычайно высокое отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ (более 10^{-5}).

${}^{40}\text{Ar}$ образуется в литосфере главным образом в результате другого вида радиоактивного распада ядер ${}^{40}\text{K}$, а именно, K-захвата. Содержание ${}^{40}\text{K}$ в природной смеси изотопов практически постоянно, поэтому при расчетах количество образовавшегося аргона относят к общему содержанию калия. Современная скорость образования ${}^{40}\text{Ar}$ в обычных породах 10^{-14} — 10^{-13} см³/(г·год). При ядерных превращениях в горных породах образуется, по-видимому, ${}^{36}\text{Ar}$ — в основном при взаимодействии тепловых нейтронов с ядрами Cl:



Но образуется радиогенный ^{36}Ar в столь малых количествах ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \approx 10^7$), что даже при ничтожной примеси воздушного ^{36}Ar , он незаметен. Только в богатых хлором минералах (галит, сильвин) скорость образования ^{36}Ar достаточно велика [около $5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{год})$].

Естественно, количества радиогенных гелия и аргона, образовавшихся в горных породах, зависят от содержания радиоактивных элементов и возраста породы, а отношение $(^4\text{He}/^{40}\text{Ar})_p$ определяется прежде всего соотношением $(U + a \text{ Th})/(bK)$, где a и b — некоторые постоянные. В среднем для пород литосферы отношение радиогенных газов близко к 7 [421]. Детальное рассмотрение различных факторов показало [59], что отношение $(^4\text{He}/^{40}\text{Ar})_p$, образовавшееся в породах верхней мантии, должно составлять 0,5—1, в кристаллическом фундаменте 3—7, в осадочной толще эта величина должна быть наибольшей (6—12) и иметь наибольший коэффициент вариации.

Не надо забывать, что терригенные породы могут содержать обломки гораздо более древних магматических пород и, следовательно, можно обнаружить в терригенных породах большие количества унаследованных радиогенных газов.

Радиогенные газы, находящиеся в породах, диффундируют из кристаллической решетки минералов в свободное поровое пространство. Механизм миграции подробно рассмотрен в монографии И. М. Морозовой и Г. Ш. Ашкинадзе [185]. Пока нет оснований предполагать значительное разделение изотопов при миграции газов из решетки, поэтому будем считать, что изотопный состав газов при этом процессе не меняется. В то же время коэффициенты потерь различных газов могут сильно различаться. Коэффициенты потерь зависят от температуры, длительности прогрева, формы нахождения атомов гелия и аргона в минералах. Гелий успешнее покидает структуру минералов. Коэффициент потерь гелия в изверженных породах составляет 0,6—0,9, аргона около 0,2 [78, 421]. Коэффициенты потерь этих газов осадочными породами практически не известны. Можно предполагать, что в этих породах, не претерпевших значительного прогрева, потери газов очень малы, причем различие коэффициентов потерь гелия и аргона по сравнению с изверженными породами еще большее. По данным А. Я. Крылова и Ю. И. Силина [152, 153], аргон в некоторых случаях осадочными породами почти не теряется.

Потери радиогенных газов зависят и от формы нахождения урана, тория и калия в породе. Так, более плотно упакованные минералы лучше удерживают газы [78]. В глинистых отложениях, богатых ОВ, уран находится в значительной части в сорбированном состоянии, а не в кристаллической решетке минералов, как калий. В этом случае можно ожидать еще большего роста коэффициента потерь гелия относительно аргона.

Сказанное позволяет предположить большие различия в коэффициенте потерь гелия и аргона осадочными породами. Потери

гелия, по-видимому, превышают потери аргона более чем в 5 раз. При глубоком метаморфизме пород эти различия уменьшаются.

Переработка или расплавление минералов приводят, очевидно, к полным потерям и гелия и аргона. При меньших температурах гелий теряется в большей степени, соотношение коэффициентов потерь гелия и аргона, по-видимому, не более 5.

Таким образом, учитывая различия в количествах радиогенных газов, образовавшихся в разных зонах, различие коэффициентов потерь и некоторые другие причины, можно предположить, что для газов, генерированных в осадочной толще, будет характерно высокое отношение $(^4\text{He}/^{40}\text{Ar})_p$ (около 20—30) и большой коэффициент вариации этого параметра в различных объектах. Для газов зон глубокого метаморфизма это отношение будет ниже (3—10), еще ниже оно для газов верхней мантии (менее 1). Соотношение изотопов $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах осадочной толщи около $3 \cdot 10^{-8}$, в газах зон глубокого метаморфизма отношение должно быть примерно таким же *. В магматических флюидах величина $^3\text{He}/^4\text{He}$ должна резко возрастать. Глубинным газам свойственна большая доля радиогенного аргона, так как проникновение воздушного аргона в эти зоны затруднено.

Такова общая схема распределения соотношений радиогенных газов и изотопного состава благородных газов, построенная в основном на общетеоретических положениях. Отметим, что в целом она не находится в противоречии с экспериментальными данными. Отношение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ в газовых залежах древних платформ в основном равно 10—30, на молодых платформах 3—20, в зонах молодой складчатости около 4 [59, 126]. Отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ минимально на древних платформах $[(1-3) \cdot 10^{-8}]$, а в более молодых образованиях гораздо выше [122].

Большое количество факторов, влияющих на рассматриваемые параметры, неопределенность некоторых исходных величин — все это вынуждает проводить определение природы газов конкретных объектов с большой тщательностью. В частности, необходимо иметь представление о распределении урана, тория и калия и о гидрогеологической обстановке в газопроизводящих толщах, необходимо знание коэффициентов потерь и количества унаследованных радиогенных газов. Эти требования еще более усугубляются, когда некоторые исследователи предпринимают попытки количественного определения газопроизводящего объема пород по «сингенетичному» радиогенному аргону или гелию.

Описанными выше процессами преобразования минеральных составляющих осадочной толщи не исчерпываются все случаи, приводящие к образованию газов. Интенсивность процессов преобразования минеральных компонентов осадочной толщи возрастает в области высоких температур и давлений. Эти факторы

* Различия в содержании лития в осадочных, метаморфических и магматических породах невелики.

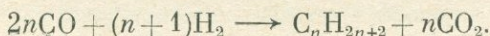
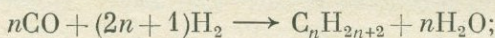
регулируют реакции восстановления окислов, разложения сидерита, диссоциации некоторых соединений. Газообразными продуктами этой зоны могут быть помимо CO_2 также H_2S , H_2 , CO , N_2 . Метаморфическая зона осадочной толщ без четких границ смыкается с зоной интенсивного метаморфизма с участием эндогенных факторов.

Выше были рассмотрены процессы газообразования, происшедшие в осадочной толще при температуре, как правило, не превышавшей 300°C , и давлении до 2—3 кбар. При глубоком метаморфизме пород земной коры, при магматических процессах в условиях высоких температур, достигающих 1200°C , и давлений до 10 кбар и более, явления газообразования по направленности и интенсивности значительно отличаются.

По вполне понятным причинам (сложность получения экспериментальных данных, трудность достаточно корректного воспроизведения природных условий в работах по моделированию, наконец, малое число исследований в этих областях) представление о процессах газообразования в глубинных зонах коры в значительной степени гипотетичны. В еще большей степени это утверждение можно распространить на явления, происходящие в верхней мантии. В то же время, несомненно, глубинные зоны земной коры и верхняя мантия являются источником газов осадочной толщ, особенно в тектонически активных районах.

В условиях высоких температур одним из важнейших агентов в процессах газообразования является вода. Взаимодействие паров воды с минералами, диссоциация молекул воды приводят к образованию H_2 , H_2S , HCl , CO , CO_2 и др.

Образование метана и его гомологов при высокотемпературных условиях происходит, по-видимому, по схеме Фишера — Тропша:



В этих реакциях абиогенного синтеза углеводородов участвует, очевидно, как рассеянный неорганический углерод (углерод карбонатов), так и углерод органического вещества осадочных пород, испытавших значительное изменение — перекристаллизацию, расплавление — при интенсивном метаморфизме и гранитизации.

По-видимому, в высокотемпературных зонах возможно образование практически любого газа из встречающихся в осадочной толще. Поэтому очень важно оценить их соотношение, т. е. определить теоретически химический состав образующейся газовой смеси. Расчеты подобного рода, проведенные исследователями, показали, что сумма кислых компонентов (CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl) составляет около 90, N_2 примерно 10, CH_4 менее 0,1% [282].

Таким образом, следует ожидать, что основным компонентом газов этой зоны будет CO_2 , а также H_2S , HCl , SO_2 , N_2 . Содержа-

ние CO , NH_3 , CH_4 будет незначительным. Можно предполагать, что глубинный метан будет изотопически намного тяжелее прежде всего за счет изотопного обмена в системе CO_2 — CH_4 , интенсивно протекающего в условиях высокой температуры. По-видимому, для газов глубинных зон, как описывалось выше, будет характерно невысокое отношение He/Ar_p (порядка 3—10).

Одним из признаков мантийного гелия может быть очень высокое соотношение изотопов $^3\text{He}/^4\text{He}$ при условии, что в мантии сохранился первичный гелий. Это предположение базируется на данных об изотопном составе первичного галия ($^3\text{He}/^4\text{He} \approx 3 \cdot 10^{-4}$), обнаруженного в некоторых каменных метеоритах [77, 409].

Экспериментальные данные, несущие информацию о процессах газообразования в глубинах земной коры и в мантии, могут быть получены при исследовании:

- свободных и водорастворенных газов магматических и метаморфических пород;
- газов, выделяющихся при нагреве магматических пород;
- газов из газово-жидких включений в минералах и породах, а также газов зон вулканической деятельности.

В приповерхностных зонах в составе свободных газов из изверженных пород и газов термальных источников установлены CO_2 , H_2 , H_2S , N_2 , CH_4 , TU , редкие газы.

Доминирующим компонентом, как правило, является CO_2 , содержание которого изменяется в широких пределах (от нескольких десятков до 100%). В несколько меньших количествах фиксируются H_2 , H_2S , N_2 . Метан и его гомологи нередко отмечаются в составе этой группы газов. Недостаточная осведомленность о путях миграции этих газов, а также возможность примеси к ним газов иных источников осложняет вопрос о генетической взаимосвязи изверженных пород и газов, в том числе и углеводородов.

Исследование газов, выделяющихся при нагреве магматических пород, служило в свое время источником информации о возможном составе и соотношении газовых компонентов, образующихся при магматических процессах. Обычно при этих экспериментах выделяется большое количество паров H_2O , CO_2 , H_2 , N_2 , HCl , HF , H_2S , Cl , F . Однако идентификацию состава газов в этих экспериментах с магматогенными газами следует проводить с большой осторожностью. Большинство подобных опытов были недостаточно корректны в плане воспроизведения природных условий. Этот метод также мало пригоден для изучения газовой составляющей среды минералообразования [322].

Наиболее достоверные данные о газовом составе минералообразующей среды магматогенных пород получают, используя вместо нагрева механическое разрушение минералов, при котором вскрываются газово-жидкие включения — реликты минералообразующих сред.

Немногочисленные и широко варьирующие данные по содержанию газов во включениях не позволяют получить достаточно

ТАБЛИЦА 14

Содержание и состав газов из включений в горных породах и минералах

Объект	Объем, см ³ /кг	Состав, %							
		CO ₂	H ₂ S	H ₂	CO	N ₂	CH ₄	Прочие	
Горные породы									
Гранит	60	20	0	40	3	35	1	1	
Базальт	3,2	37	0	31	22	10	0	0	
Минералы пегматитов									
Кварц	150	20	10	15	1	50	1	1	
Полевой шпат	20	15	0	59	1	25	0	0	
Топаз	15	28		16	—	47	8	0	
Сподумен	55	60	0	15	—	10	15	0	
Минералы гидротермальных образований									
Кварц	400	35	0	14	—	50	1	0	
Флюорит	55	0	0	0	—	87	13	0	

четких характеристик распределения различных компонентов. Табл. 14, составленная по данным Р. Гогуела, В. А. Калюжного, Э. И. Ковалишина, И. Н. Масловой, М. А. Умовой, Н. А. Шугуровой и М. М. Элинсон, позволяет ориентировочно судить о составе газовой среды при формировании пород. Как видно из таблицы, основными компонентами в составе газов являются CO₂, H₂, N₂.

Изотопный состав метана из газовой-жидких включений в изверженных породах резко отличается от такового в газах осадочной толщи. Метан из включений изотопически тяжелее: $\delta^{13}\text{C} \approx \approx -(0,5 \div 1,5)\%$ [72]. Кроме того, этан и пропан, как упоминалось выше, изотопически легче метана, (см. рис. 9).

Соотношение изотопов благородных газов из включений в магматических и метаморфических породах варьирует в широких пределах. Отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в среднем составляет $2 \cdot 10^{-7}$, $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}_p \approx 10$. По изотопному составу аргон заметно отличается от газов осадочной толщи. Во включениях доля радиогенного аргона составляет в среднем 85% ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \approx 2000$) [231—233]. Небезынтересен тот факт, что около 15% аргона во включениях из магматогенных пород все же имеет атмосферное происхождение.

Некоторые исследователи полагают, что газы вулканических эксгаляций образовались в верхней мантии и несут информацию лишь об этом глубинном источнике. Действительно, целый ряд фактов указывает на несомненную связь вулканических процессов с мантией или по крайней мере с глубинными частями земной коры. Однако внедрение магмы в земную кору может повлечь за собой не только высокотемпературную переработку пород, но

и интенсивную циркуляцию подземных вод со всеми вытекающими из этого последствиями. Следовательно, в составе вулканических газов помимо мантийных могут присутствовать и коровые компоненты, в том числе и «поверхностные» — газы осадочной толщи, гидросферы и атмосферы. Поэтому, на наш взгляд, нельзя устанавливать тождество между составом вулканических газов и составом летучих компонентов верхней мантии.

Свидетельства в пользу этого соображения можно обнаружить в результатах исследования изотопного состава газовых компонентов вулканических эксгаляций. Например, соотношения содержаний и изотопный состав Ne, Ar, Kr и Xe в большинстве случаев не отличаются от воздушных [48, 126, 328, 397]. Изучение изотопного состава аргона из газов Курило-Камчатской области показало, что примерно в 2/3 исследуемых образцов аргон целиком воздушного происхождения. В остальных пробах был обнаружен радиогенный аргон (3—10% общего количества аргона). Весьма низкое отношение Ne/Ar_p (примерно 0,7) в этих пробах допускает одновременно и мантийное происхождение части этих газов [59, 126].

Повышенное содержание гелия (относительно других инертных газов) в образцах из Йеллоустонского и Лассенского национальных парков позволило исследователям предположить, что часть гелия имеет глубинное происхождение [397]. Весьма интересные результаты были получены при изучении изотопного состава гелия вулканических газов Курило-Камчатской области и Исландии. Обнаруженное чрезвычайно высокое соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ (примерно 10^{-5}) с большой вероятностью указывает на то, что значительная часть гелия имеет мантийное происхождение [9, 117].

Не останавливаясь подробно на работах по исследованию состава вулканических газов [282], отметим, что основными компонентами, исключая пары H_2O , являются CO_2 , H_2 , SO_2 , H_2S , HF и HCl . В меньших количествах фиксируются CO , N_2 , NH_3 , CH_4 , TU , Ar и He .

Метан вулканогенных газов изотопически сравнительно тяжелый [72, 164]. Однако изотопный обмен в системе $\text{CH}_4\text{—CO}_2$ в условиях высоких температур может привести к значительной трансформации изотопного состава исходного метана. Исследование изотопного состава азота и серы также не дает однозначного ответа на вопрос о непосредственном источнике вулканических газов.

Особо следует подчеркнуть, что как в газах магматических пород, так и в вулканических газах метан не является обязательным компонентом, а встречающееся количество его намного меньше суммы основных компонентов. Резкое отличие химического состава вулканических газов и газов осадочной толщи, очевидно, не может свидетельствовать об их тесной генетической связи. Долевое участие вулканических газов в формировании

газовых месторождений, по-видимому, можно определять только качественно — по изотопному составу инертных компонентов. Надежными критериями являются отношение изотопов гелия и в меньшей степени отношение ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}_p$. Для мантийных газов, по-видимому, характерны значения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \geq 10^{-5}$ и ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}_p \leq 1$.

Было установлено, что в газовых месторождениях различных геоструктурных зон отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ и ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}_p$ различаются. На древних платформах отношение изотопов гелия заметно ниже, чем на молодых; отношение ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}_p$, наоборот, максимально на древних платформах [59].

Краткое рассмотрение состава газов и процессов газообразования различных зон, оценки доли участия газов различных источников в формировании состава газов осадочной толщи показало, что наибольшую роль играют газы, образовавшиеся в осадочной толще. В связи с этим явления газообразования в осадочной толще рассматривались подробнее, причем наибольшее внимание было уделено доступной экспериментальным исследованиям верхней части осадочной толщи. Роль зон глубокого метаморфизма осадочных пород в общем газовом балансе пока неясна. Можно надеяться, что дальнейшие исследования восполнят этот пробел.

IV

ГЛАВА

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОХИМИИ ГАЗОВ ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩИ

Основными компонентами газов осадочной толщи, изученных главным образом в нефтегазоносных районах, являются метан и его газообразные гомологи, азот, углекислый газ, окись углерода, сероводород, водород и группа инертных газов, в состав которой входят гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон и др. Их распространенность крайне неодинакова; наибольшая у метана и азота. В ряде районов преобладающим является углекислый газ, спорадически встречаются зоны сероводородного обогащения совсем редко водородного, иногда обнаруживается окись углерода. Инертные газы в качестве примесей встречаются практически повсеместно, хотя чаще всего в весьма незначительных количествах. В зонах высокотемпературного нагрева осадочной толщи, в районах активного современного вулканизма в составе газов выделяются также летучие соединения хлора, фтора, серы и других, поступающие в осадочную толщу из подкоровых глубин или образующиеся в результате термических реакций.

Объем специальной литературы по геохимии природных газов достаточно велик, особенно по углеводородам, поэтому ниже будет дана сводка только самых основных сведений по вопросам современных представлений о происхождении и распространении главных газовых компонентов осадочной толщи.

§ 6

МЕТАН И ЕГО ГОМОЛОГИ

В природных условиях из газообразных органических соединений наиболее широко распространены метановые (парафиновые) углеводороды или алканы общей формулы $C_n H_{2n+2}$, относящиеся к классу ациклических органических соединений. Гомологические ряды углеводородов, изоэтичных углеводородам ряда

метана, например ряд этиленовых углеводородов C_nH_{2n} и ряды других углеводородов с открытыми цепями, встречаются крайне редко. Это объясняется исключительной устойчивостью и прочностью метановых углеводородов к химическим воздействиям.

Низшие газообразные парафиновые углеводороды способны образовывать с водой, особенно под давлением, молекулярные соединения общей формулы $C_nH_{2n+2} \cdot 6H_2O$ (клатраты или гидраты газов). Для гидратных соединений газов при 1 атм температура разложения и критическая температура соответственно равны, °С: для метана — 29 и +21,5, для этана — 15,8 и +14,5, для пропана 0 и +8,5. Эти соединения часто вымерзают на внутренних стенках газопроводов, снижая их пропускную способность. Велико значение исследований гидратов газов и в геохимии. В частности, этой формой связанного метана можно объяснить механизм захоронения биогенного газа в осадках. В практике гидраты могут быть использованы как удобная форма для хранения газов, а также их разделения.

В особых условиях земных недр могут возникать галогенозамещенные углеводороды. Большинство химических превращений предельных углеводородов начинается с разрыва C—H связи. Так, при термическом хлорировании или бромировании и т. д. могут возникнуть соединения $RC_nH_{2n}X$, $RC_nH_{2n-2}X_2$ и $RC_nH_{2n-4}X_3$, что соответствует постепенному возрастанию степени окисленности исходного углерода. В литературе имеются редкие упоминания об обнаружении галогенозамещенных углеводородов в составе вулканических и рудничных газов.

Окисление предельных углеводородов сопровождается обычно разрывом связей C—C. Однако в термодинамических условиях земных недр окисление их затруднено. Температура воспламенения метана 695—742° С.

Высокой термической устойчивостью метана можно объяснить наличие его спектра в атмосфере планет-великанов — Сатурна, Юпитера и его спутника Титана. Ионизированные соединения углерода с водородом (CH , CH_2) спектральным способом установлены и в наружной оболочке Солнца.

Углеводороды в атмосфере Земли. Предполагается, что первичная атмосфера у поверхности Земли была восстановительной и содержала в основном четыре элемента: углерод, водород, азот и кислород, находящиеся преимущественно в восстановленной форме. Эта атмосфера была полностью потеряна, и из газов земной коры образовалась вторичная атмосфера, в которой углерод присутствует уже не в столь восстановленной форме, как CH_4 , а в виде другой простейшей молекулы CO_2 .

В современной атмосфере содержание метана очень мало: на высоте 44 км его концентрация составляет около 0,25 р. р. т. Источником его поступления в атмосферу служит земная поверхность. Подсчитано, что в секунду с 1 см² в атмосферу поступает в среднем $2 \cdot 10^{11}$ молекул метана. Какие-либо атмосферные источ-

ники метана исключены. Время атмосферной жизни его 3—7 лет. За этот период он подвергается окислению. Интересно отметить, что при этом образуется значительное количество окиси углерода, примерно в 10 раз больше, чем может создать ее антропогенный источник, в частности двигателя внутреннего сгорания. Процесс окисления метана в атмосфере обеспечивает также значительный источник стратосферной воды.

Углеводороды в почвах. Величина современной генерации метана в почвах составляет в среднем $(2,5 \div 3,0) \cdot 10^8$ т в год [76, 389]. Учитывая значительную распространенность бактерий, образующих метан, можно предположить, что их жизнедеятельности достаточно, чтобы насытить почву за сравнительно небольшой период времени. Этого не происходит, так как большая часть метана, образующегося в осадках, например на поверхности дна водоемов либо в других условиях, уходит в атмосферу. Другая часть метана в аэробной зоне свободного газообмена интенсивно окисляется углеводородоокисляющей микрофлорой. Подсчитано, что при содержании метана в осадочной оболочке $43 \cdot 10^{18}$ г и годичном потреблении его бактериями $20 \cdot 10^{13}$ г потребовалось бы 10^5 — 10^6 лет для полного его использования. Однако масштабы генерации метана и поступления его в осадочную толщу превосходят как микробные, так и другие его потери.

Вопрос о возможности образования в почвах и современных осадках гомологов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ долгое время считался дискуссионным. В. А. Соколов [277, 280], Н. Б. Вассоевич [32], Дж. Хант [321] и другие исследователи подтвердили очень незначительное содержание углеводородов C_3 — C_8 в современных осадках.

Опыты Л. Хорвица [384] показали, что 200 г почвы по массе содержат менее 1 р. р. м. насыщенных углеводородов от C_2 до C_3 . Для нефтегазоносных площадей эта величина достигает 25 р. р. м. и выше. Как видно из табл. 15, метан хорошо коррелируется с органическим веществом почвы; органическое же вещество в наибольших количествах находится в поверхностных слоях, с глубиной его содержание резко уменьшается. Так же распределяется и метан. Этан имеет обратную тенденцию. Он появляется на глубине от 1,5 до 3 м и достигает наибольшей величины на глубине 3,6 м.

Наибольшее количество органического вещества было обнаружено в пробе на поверхности (3,59%). Для этой же пробы наблюдается максимальное содержание метана (321 р. р. м. по массе); этан и более тяжелые углеводороды составляют только 4 р. р. м. На глубине 3—3,6 м, где были найдены очень небольшие количества органического вещества (0,12—0,21%), установлены максимальные содержания этана и тяжелых углеводородов (от 91 до 170 р. р. м.). Как следует из табл. 15, по отношению метана к органическому веществу можно судить о происхождении метана в почвах.

ТАБЛИЦА 15

Характер распределения газообразных углеводородов и органического вещества в почвах [384]

Глубина, м	СН ₄ , р. р. м.	ОВ, %	С ₂ Н ₆ +ТУ, р. р. м.	$\frac{СН_4 \cdot 10^6}{ОВ}$	$\frac{С_2Н_6 \cdot 10^6}{ОВ}$	$\frac{СН_4}{С_2Н_6}$
Поверхность	321	3,59	4,0	9,0	0,1	80,2
0,6	75	1,09	15,0	6,8	13,7	5,0
1,2	85	0,75	8,0	11,3	10,7	10,5
1,8	206	0,13	65,0	159,0	50,0	3,2
2,4	259	0,12	170,0	246,0	142,0	1,5
3,0	235	0,17	91,0	138,0	53,5	2,6
3,6	264	0,21	154,0	126,0	73,3	1,7

Таким образом, вышеприведенные и другие многочисленные экспериментальные данные показали, что в почвенных газах из углеводородов содержится в основном метан. В ничтожно малых количествах в почвах обнаружены более тяжелые углеводороды, причем ненасыщенных больше, чем насыщенных. Основная масса углеводородов прочно связана с почвой и не выделяется даже при подогреве. Извлечение их возможно только при разложении почв, например фосфорной кислотой.

Углеводороды в разрезе осадочных пород. Углеводороды-биогазы распространены не только в атмосфере и приповерхностных зонах осадочной толщи, но размещаются гораздо глубже по разрезу осадочной толщи. По В. А. Соколову [281], граница биохимической зоны находится на глубине до 1 км и в зависимости от геологической обстановки смещается вверх или вниз. Вероятно, за нижний предел биохимической зоны можно принять предельную глубину обнаружения жизнеспособной микрофлоры.

Исследования процессов образования газовых скоплений биохимического происхождения были проведены Н. Накаи [404], который обобщил данные по составу газов и органического вещества, растворенных в поверхностных водах, а также в газовых скоплениях четвертичных отложений Японии. Газовые скопления, состоящие преимущественно из метана (98%), залегают на различных глубинах от 10 до 100 м. К газовым залежам биогенного характера, сохранившимся в верхних слоях осадочной толщи, относятся также небольшие месторождения метана в дельте р. По (Северная Италия). В данном случае газ растворен в четвертичных отложениях и добывается с глубины 250 м. Запасы его 39—50 млрд. м³. Подобные месторождения обнаружены и в дельтах других рек в Америке и Канаде. На территории Советского Союза к месторождениям подобного типа может быть отнесена метановая залежь в палеогеновых отложениях Акуловско-Базай-

ской площади. В дельте р. Волги в неоген-четвертичных отложениях также встречены значительные количества метановых газов, биохимическая природа которых подтверждается результатами изотопных исследований.

Залежи захороненного биогенного метана часто обнаруживаются при разбурировании моренных отложений Прибалтики, Северной Америки и Севера европейской части СССР. Некоторые исследователи склонны относить месторождения сеноманских сухих природных газов севера Тюменской области также к захороненным биогенным газам [3]. Такое предположение требует более убедительной научной аргументации, чем только сведения об «относительно легком изотопном составе» углерода метана.

Основная масса углеводородных газов (метана и его гомологов) по органической гипотезе образовалась и накопилась в осадочной толще совместно с нефтью в процессе метаморфизма захороненного органического вещества осадочных пород при погружении осадков на глубины свыше 1,5—2 км. Последние данные по изучению сапропелевого рассеянного ОВ пород, а также теоретические и балансовые расчеты, позволили выдвинуть представление о главной фазе газообразования, которая сменяет главную фазу нефтеобразования при достижении органическим веществом K—T стадий метаморфизма в интервале глубин погружения осадков от 3,6—3,8 до 5 км.

Если рассматривать распределение углеводородных газов в горных породах осадочной толщи в общих чертах, то наиболее универсальной остается известная схема В. А. Соколова — схема зонального распределения газов в осадочной толще, в соответствии с которой в поверхностных слоях осадочной толщи из газообразных углеводородов обнаруживается только метан. Тяжелые углеводороды встречаются здесь в исключительно низких концентрациях. Они могут попасть в поверхностную зону только в результате миграции из более глубоко залегающих осадочных толщ. На глубинах от 1—1,5 до 6 км образуется весь комплекс разнообразных углеводородов нефти и газа, начиная от метана и кончая высокомолекулярными углеводородами. По мере дальнейшего углубления и увеличения температуры свыше 200° С при геотермическом градиенте 30—33° С/км образуется главным образом метан.

Как известно, количество работ по органической геохимии древних осадочных образований очень велико. Вопрос образования углеводородных газов в связи с типом и степенью преобразования захороненного в осадках органического вещества подробно рассмотрен в специальной литературе.

Изотопный состав углерода углеводородных газов. Известны шесть изотопов углерода: ^{10}C , ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C и ^{15}C . Из них два стабильных изотопа ^{12}C и ^{13}C и один радиоактивный изотоп ^{14}C представляют интерес для геохимии. Краткие сведения об этих изотопах углерода приведены в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16
Изотопы углерода

Изотоп углерода		Относительное содержание изотопа, %	Период полураспада, год	Тип распада
стабильный	радиоактивный			
^{12}C	—	98,89	—	—
^{13}C	—	1,11	—	—
	^{14}C	—	5 568	β, γ

Радиоактивный изотоп ^{14}C (радиоуглерод) образуется под действием космических частиц в верхних слоях атмосферы. Одна из ядерных реакций, идущих с образованием ^{14}C , а именно $^{14}_7\text{N} + n'_0 \rightarrow ^{14}_6\text{C} + {}_1p'$, в значительных масштабах протекает в природе. Радиоуглерод используется в геохимии, в частности для определения абсолютного возраста захороненных в четвертичных образованиях органических соединений, а также в археологии. Краткое время жизни радиоуглерода не позволяет использовать его при решении геологических вопросов.

Соотношение стабильных изотопов углерода в природе весьма постоянно. Существенное изменение в изотопный состав углерода могли бы внести только ядерные реакции. Обнаружение в ряде углеродных звезд повышенного содержания ^{13}C по сравнению с атмосферой Солнца, земной корой и метеоритами свидетельствует о протекании в недрах звезд ядерных реакций так называемого углеродного цикла, продукты которых выносятся на поверхность.

Относительно небольшой сдвиг изотопных равновесий в природе может быть вызван серией процессов, связанных с основными свойствами изотопов, не только физическими, но и химическими. Такие «сдвиги» в изотопном равновесии углерода и представляют интерес для геохимии углеродсодержащих газов и для нефтяной геологии в целом.

Углеводородные газы — соединения наиболее восстановленной формы углерода, — как правило, обладают относительно легким изотопным составом углерода по сравнению с нефтями и органическим веществом пород. В этом, по мнению Э. М. Галимова [72], заключается общность газов осадочных пород.

Наиболее изотопически изученным из природных углеводородных газов является метан. Среди всех природных углеродсодержащих соединений он обладает наиболее легким изотопным составом и наибольшим диапазоном его колебаний. Выраженный в процентных значениях величины $\delta^{13}\text{C}$ * изотопный состав углерода метана изменяется в пределах от $-1,0$ до $-8,0\%$.

* Изотопный состав углерода принято выражать в процентах $\delta^{13}\text{C}$ относительно стандарта PDB.

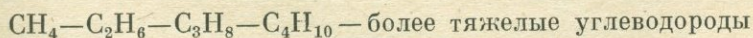
Вопросы формирования того либо иного изотопного состава углерода метана далеко не изучены и являются предметом дискуссий. В настоящее время достоверно установлено закономерное изменение изотопного состава углерода метана с глубиной залегающих осадков. При этом не наблюдается корреляции со стратиграфическим возрастом отложений. Сопоставление одновозрастных газов из различных месторождений показало их различный изотопный состав. Например, величина $\delta^{13}\text{C}$, характеризующая углеводородные газы только юрских отложений (месторождения Акджар, Прорва, Жетыбай, Узень, Кенкьяк), по данным Э. М. Галимова, варьирует в пределах от $-3,81$ до $-6,58\%$. При этом наблюдалась тенденция утяжеления одновозрастных газов с глубиной их залегания.

Такое распределение изотопного состава углерода метана с глубиной согласуется с общепринятыми представлениями о различных механизмах образования метана по разрезу осадочной толщи. Изменение физико-химических условий по мере увеличения глубины погружения осадков вызывает зонально-стадийное изменение осадочных пород и содержащегося в них органического вещества. При этом изотопный состав углерода должен отражать процессы генерации газообразных углеводородов [2].

Можно выделить несколько зон генерации метана и его гомологов в связи с изотопным составом их углерода.

Верхняя зона осадочных пород — биогенная — характеризуется наиболее легким изотопным составом углерода метана ($\delta^{13}\text{C}$ от $-5,5$ до $-7,5\%$). В этой зоне действует механизм биогенного фракционирования в системе $\text{CH}_4\text{—CO}_2$, осуществляемого метангенерирующими бактериями. Мощность этой зоны простирается до 300—500 м, т. е. генерация метана биогенным путем может осуществляться и в стадии диагенеза осадочных пород, хотя интенсивность его генерации уменьшается. По составу это, должно быть, сухие метановые газы без примесей более тяжелых углеводородов.

Ниже находится зона каталитической генерации углеводородов, в которой происходит образование основных масс нефти и углеводородных газов [32]. Механизм биогенного изотопного обмена в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ здесь отключается, так как температуры для бактериальной деятельности очень низки. Главным процессом разделения изотопов при термокаталитическом разложении органического вещества является кинетический изотопный эффект. Расчеты этого эффекта при отщеплении низших углеводородов от высокомолекулярных соединений приведены Э. М. Галимовым [72]. Выявлена зависимость изотопного состава углерода метана и его гомологов от относительной молекулярной массы:



Обогащение изотопом ^{13}C →

В этой зоне происходит значительное обогащение метана изотопом ^{12}C по сравнению с исходным органическим веществом вследствие кинетического изотопного эффекта. Изотопный состав метана термokatалитической зоны, т. е. главной зоны нефтеобразования, в среднем составляет $-(4,4 \div 4,5)\%$, что характерно для большинства попутных газов.

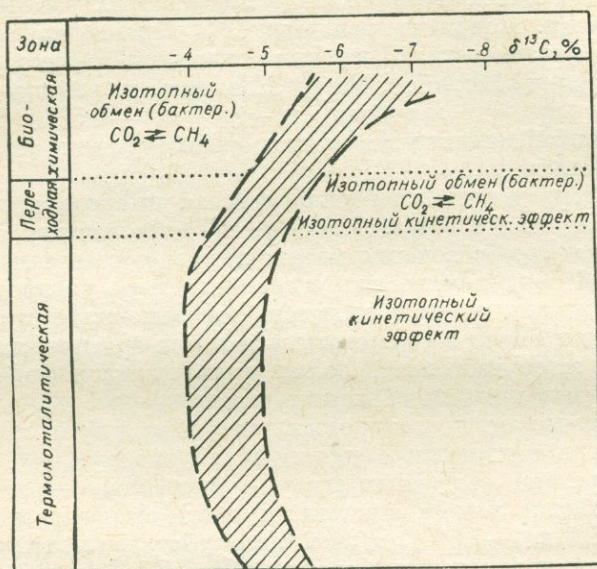


Рис. 11

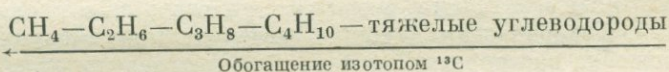
Схема зависимости изотопного состава углерода метана осадочных отложений от степени их преобразования (по Ф. А. Алексееву, Р. П. Готтих, В. С. Лебедеву [2]).

Наконец, на глубине более 5000—6000 м в условиях высоких температур протекают процессы разложения ранее образованных углеводородных соединений. Это может привести вновь к облегчению углерода метана. Однако это предположение в достаточной мере не подтверждено экспериментальными данными.

Взаимосвязь изотопного состава с геохимической зональностью преобразования органического вещества в настоящее время хорошо теоретически разработана [2]. На рис. 11 приводится известная схема зависимости изотопного состава углерода метана осадочных отложений от степени их преобразования. Однако эта схема, естественно, не всегда четко отражает условия генерации углеводородных газов. Сложность заключается в значительных миграционных способностях углеводородов, в особой для каждого района геологической и тектонической обстановке и т. д. Для вос-

создания условий генерации углеводородов приходится прибегать к сложным геохимическим построениям.

Менее изучен изотопный состав углеводородных газов термальных областей и районов тектонической активности. Необходимо отметить, что в таких районах углеводородные соединения обычно находятся в контакте с большими массами углекислого газа. При высоких температурах в этих условиях вновь вступает в действие механизм изотопного обмена в неорганической системе $\text{CH}_4\text{—CO}_2$. При этом в соответствии с величиной термодинамического изотопного эффекта углерод метана может быть обогащен тяжелым изотопом по сравнению с совместно находящимся с ним органическим веществом. В системе газообразных углеводородных соединений наблюдается в этом случае инверсионное распределение изотопов углерода:



Если для газов осадочной толщи распределение изотопов в углеводородных системах объясняется процессами разложения высокомолекулярных соединений, то в гидротермальных условиях за одну из гипотез можно принять синтез тяжелых углеводородных радикалов из легких простейших углеводородов.

Интересно отметить, что для некоторых изверженных пород отмечается высокое содержание легкого изотопа ^{12}C в метане. Так, для газов Урупского медно-колчеданного месторождения Северного Кавказа $\delta^{13}\text{C}$ метана изменяется в пределах от $-5,01$ до $-7,02\%$ [203]. В пробах газов железорудных месторождений Кривого Рога для метана установлено $\delta^{13}\text{C}$, равное $-5,5\%$; для метана метаморфических пород Кольского полуострова эта величина изменяется в пределах от $-4,0$ до $-4,6\%$. Перечень таких аномалий может быть продолжен. Природа формирования столь легкого изотопного состава метана высокотемпературных рудных месторождений недостаточно изучена.

В свете новых экспериментальных и расчетных данных подразделение природных углеводородных соединений по изотопному составу на биогенные и абиогенные может быть поставлено под сомнение. В действительности между ними нельзя провести четкой границы из-за накладывающихся различных природных процессов фракционирования и обменных реакций. Для такого заключения недостаточно иметь только изотопную характеристику углерода газа. Необходимо выяснить и понять причины, лежащие в основе формирования того или иного изотопного состава газа.

Теоретические вопросы формирования изотопного состава углевода с позиций межмолекулярных и внутримолекулярных термодинамических изотопных эффектов рассмотрены и обобщены в работах Э. М. Галимова [72] и других.

УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ

Двуокись углерода (ангидрид угольной кислоты, углекислый газ, CO_2) — в обычных условиях бесцветный газ, обладающий слегка кисловатым запахом и вкусом. Углекислый газ является конечным продуктом окисления углерода. Свободная молекула его построена симметрично. Газообразная двуокись углерода хорошо растворяется в воде (при 0°C и давлении 1 атм в 1 л воды может раствориться 1,71 л CO_2). С водой она может образовывать гидраты $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вода реагирует с углекислым газом с образованием угольной кислоты. Природные воды, насыщенные двуокисью углерода, приобретают особую способность взаимодействовать с горными породами, образовывать стойкие эмульсии с углеводородными газами, возможно, участвовать в процессах их миграции. Газообразная двуокись углерода при высоких давлениях способна растворить большие объемы углеводородных флюидов, что способствует их аккумуляции и переносу. В настоящее время известны газоконденсатные месторождения, состоящие почти нацело из углекислого газа.

Двуокись углерода устойчива термически и диссоциирует на углерод и кислород при очень высоких температурах (2000 — 3000°C). При высоких температурах углекислый газ может реагировать со щелочными и щелочноземельными металлами, отдавая полностью или частично свой кислород. Так, например, с кальцием двуокись углерода дает карбид и окись кальция:



При более низких температурах (200°C) в присутствии катализаторов двуокись углерода реагирует с водородом:



Углекислый газ вступает в реакцию и с органическими соединениями. Процессы карбоксилирования широко распространены в природе. Гетеротрофные организмы способны использовать CO_2 для синтеза органического вещества.

Содержание двуокиси углерода в атмосфере измеряется в сотых долях процента по объему, что в среднем составляет около $2,16 \cdot 10^{12}$ т. Запасы углекислого газа в водах Мирового океана примерно в 30 раз больше, чем в атмосфере, и оцениваются в 64×10^{12} т.

В почвах и других поверхностных отложениях постоянно образуется углекислый газ ($13,5 \cdot 10^{10}$ т CO_2 в год [310]) наряду с метаном и другими биохимическими компонентами. Но в данных условиях углекислый газ как конечный продукт разложения органического вещества не способен образовать сколько-нибудь крупных скоплений, так как он или поступает в атмосферу, или

растворяется в водах, или связывается в бикарбонаты или карбонаты.

Земная кора насыщена двуокисью углерода, содержание которой только за счет метаморфизма докембрийских осадочных пород [177] может быть оценено примерно в $1,4 \cdot 10^{17}$ т, т. е. ее запасы более чем в 1000 раз превышают таковые в атмосфере и океане вместе взятые. О повсеместном распространении двуокиси углерода в осадочном чехле свидетельствует ее присутствие в газово-жидких включениях в гидротермальных минералах, в рудничных газах месторождений, имеющих гидротермальную природу [320, 45], эвапоритовых, калийных [401] и угольных [378].

Широко известны выходы углекислых газов на поверхность Земли. Наиболее часто они встречаются в газах районов вулканической и поствулканической деятельности. В вулканических эксгаляциях, низкотемпературных фумаролах CO_2 является основным (после воды) компонентом. Так, газы океанических вулканов (Килауэла, Гавайские и др.) на 80% состоят из двуокиси углерода. В зонах альпийской складчатости (Алтай, Кавказ, Карпаты, Камчатка, Калифорния и др.) широко распространены углекислые источники. При глубоком бурении в разных частях земного шара были также вскрыты воды, насыщенные двуокисью углерода, причем газовый фактор их достигал 18,8 л/л в Шаимском районе Западной Сибири [303] и 23 л/л в районе Кавказских минеральных вод [142].

В природных газах (свободных и попутных) концентрация CO_2 также нередко достигает 80—100%. В целом среди газовых залежей на долю углекислых (содержание CO_2 не менее 80%) приходится всего 0,2% общего числа залежей. В 55% залежей содержание двуокиси углерода ниже 0,5%, а в 94% ниже 4%.

Углекислые природные газы обнаружены на всех континентах. Наиболее богат ими Северо-Американский материк (Тампико, Скалистые горы, Калифорния, Впадина Делавер-Вал-Верде и другие районы). Дебиты некоторых скважин достигали 2830 тыс. м³/сутки; иногда вместе с газом отмечалось поступление конденсата. Притоки газов, обогащенных двуокисью углерода, были получены также на некоторых месторождениях Новой Зеландии, Австралии, в Южно-Китайском море.

На Евразийском континенте наиболее богата залежами углекислого газа Венгрия (Паннонский нефтегазоносный бассейн), занимающая после Мексики второе место в мире по запасам этого сырья. По данным Г. Кастнера [387], месторождения CO_2 известны в ФРГ, ГДР, Польше, Чехословакии. В Румынии (Трансильванский бассейн) открыт ряд залежей, содержащих до 98% CO_2 [364]. А. Лоэн [385] приводит сведения об углекислых газах на территории Индостанской платформы.

В Советском Союзе небольшие по запасам залежи углекислого газа обнаружены на территории Западно-Сибирской платформы

(Веселовская, Семивидовская, Самутнельская структуры) [206]. В остальных районах концентрация двуокиси углерода в свободных газах обычно не превышает 4—5%.

Таким образом, можно отметить, что повышенные концентрации двуокиси углерода установлены в разных районах Земли, в различных по тектоническому строению районах (на молодых

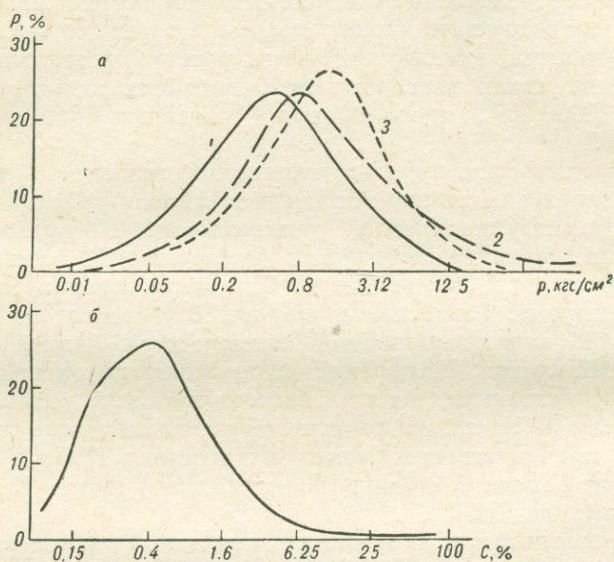


Рис. 12

Распределение упругостей p (а) и концентрации C (б) двуокиси углерода в залежах свободных газов на древних (1) и молодых (2) платформах и в областях глубокого прогибания земной коры (3).

и древних платформах, в краевых прогибах и межгорных впадинах), в различных по составу (карбонатных и терригенных) и возрасту (от палео- до кайнозойских) отложениях. Можно лишь отметить, что при близкой картине распределения концентраций двуокиси углерода в свободных газах молодых и древних платформ максимальные концентрации несколько чаще встречаются на молодых платформах. Аналогично распределяются и упругости углекислоты в природных газах (рис. 12). Высокие концентрации ее, как правило, обнаружены или в районах, находящихся в непосредственной близости от районов вулканической деятельности, или в зонах глубинных разломов. Отмечается связь углекислых газов с геотермическими аномалиями. Сравнительно часто повышенные концентрации углекислого газа сопровождаются повышенными содержаниями азота и сероводорода. Последний факт рас-

ценивается часто как признак современного окисления газов и нефтей. Однако этот вопрос изучен недостаточно.

Имеется много оснований считать, что двуокись углерода в литосфере не только не уступает, но и превосходит метан в количественном отношении [97]. Между тем в составе растворяющей газовой фазы конденсатных залежей метан является основным компонентом, и содержание двуокиси углерода в общем случае незначительно. Возможно, что смесь CH_4 и CO_2 с растворенными в ней углеводородами, мигрируя, улавливается в ловушку, теряя по пути основную массу углекислоты, растворяющейся в воде. При этом, естественно, конденсат выпадает в жидкую фазу. По-видимому, этим явлением можно объяснить, что содержание CO_2 в газоконденсатных залежах Ейско-Березанского вала уменьшается по мере уменьшения глубины их залегания (с юга на север).

Но есть примеры и обратного соотношения CH_4 и CO_2 , где в составе газа газоконденсатных залежей преобладает CO_2 ; по-видимому, углеводороды здесь оказались растворенными в CO_2 . Примером таких залежей могут служить месторождения Южный Маккалум (штат Колорадо) [97].

Изотопный состав углерода углекислого газа. Двуокись углерода, часто сопутствующая в природных условиях углеводородам, существенно обеднена изотопом ^{12}C по сравнению с углеродом метана и других углеводородных соединений. Изотопный состав ее колеблется от $+0,17$ до $-2,99\%$ при среднем значении $\delta^{13}\text{C}$ PDB, равном $-0,7\%$. Г. Крейг [363] рассчитал в условиях термодинамического равновесия распределение изотопов углерода в углеродсодержащих соединениях и выявил тенденцию повышения содержания тяжелого изотопа ^{13}C в соединениях по мере повышения степени окисления углерода: CH_4 , C , CO_2 , CO_3 .

Очень похожая картина наблюдается и в продуктах жизнедеятельности метангенерирующих бактерий. Проведенные опыты [3, 404] показывают наличие изотопного биохимического обмена в системе CO_2 — CH_4 . Возможно, что бактериальный механизм является не единственным процессом, обуславливающим распределение изотопов углерода между CO_2 и CH_4 . Однако вопрос об изотопном обмене в неорганической системе CH_4 — CO_2 является недостаточно изученным. Достоверно установлено, что он имеет место в газах камчатских терм, горячих источников Йеллоустонского парка [363], термальной площади Вайракей (Новая Зеландия) и т. д. Во всех этих случаях облегчение метана объясняется изотопным обменом между CO_2 и CH_4 . При этом если метан находится в контакте с большими массами углекислого газа, то вследствие изотопного обмена он может облегчиться, в то время как изотопный состав углерода CO_2 останется постоянным.

Интересная зависимость изотопного состава углерода метана от содержания в газе двуокиси углерода получена для газов грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Изотопный состав

углерода углекислого газа претерпевал существенные изменения в зависимости от концентрации CO_2 в составе газовой смеси [119].

Соотношение изотопов в природных углеродсодержащих системах во многом зависит от термодинамических условий, в которых находятся углеродсодержащие соединения. Зная зависимость константы изотопного обмена от температуры, можно количественно предсказать распределение изотопов среди равновесных систем компонентов [363, 344, 358].

В тех случаях, когда углекислый газ представлен в больших объемах и относительно чистом виде, его изотопный состав обычно близок величине $\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$. Примером может служить уже упоминавшаяся уникальная залежь углекислого газа в Тампико (Мексика), изотопный состав углерода углекислого газа которой равен $-0,68\%$ [72]. Близкие к этому значения имеет изотопный состав углекислого газа атмосферы и мантийной CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$).

Таким образом, в качестве «нормального» значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ следует принять $-0,7\%$. Отклонение от этой величины в сторону утяжеления или облегчения в частном случае может зависеть от основного источника пополнения газа. Так, при окислении углеводородных флюидов может образоваться относительно легкая двуокись углерода ($-2,6\%$), при деструкции органического вещества или гидролизе карбонатов она относительно утяжеляется ($+0,5\%$). На отклонение от нормальной величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, как было показано выше, также могут влиять и реакции изотопного обмена.

Происхождение углекислого газа в недрах. Как отмечает Р. Фамер [375], все процессы образования CO_2 можно разделить на две группы: органические и неорганические.

К органическим процессам можно отнести образование двуокиси углерода в результате декарбоксилизации липоидов, бактериального разрушения органического вещества и растворенных углеводородов, окисления углеводородов минерализованными водами, метаморфизма органического вещества под воздействием высоких температур.

К неорганическим процессам, приводящим к образованию двуокиси углерода в осадочной толще, относятся: разрушение карбонатов под воздействием регионального, контактного метаморфизма, разрушение их под воздействием кислот, растворение подземными водами (гидролиз), глубинное, магматическое происхождение CO_2 и поступление ее по разломам.

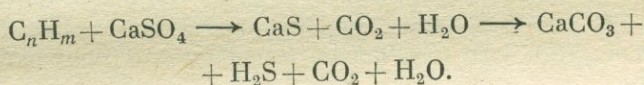
Также существует точка зрения об образовании CO_2 за счет атмосферной и почвенной двуокиси углерода, поступающей в осадочную толщу вместе с инфильтрационными водами.

Превращение липоидов в углеводороды в результате процессов декарбоксилирования, т. е. отщепления от молекулы CO_2 при

определенных термokatалитических процессах, приводит наряду с образованием нефтей к образованию двуокиси углерода.

Бактериальное разрушение захороненного органического вещества может происходить только при температурах 70—100° С и хорошей циркуляции воды через породу, чтобы выносились продукты жизнедеятельности бактерий [375]. Такими процессами объясняется образование двуокиси углерода в газах быстро погружающихся флишевых бассейнов, где органическое вещество захороняется, не успев окислиться (бассейн Делавер-Вал-Верде).

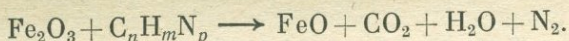
На окисление углеводородов на контакте с минерализованными водами еще в 1921 г. указывал Дж. Роджерс, отмечая, что «большая часть CO_2 в газах Калифорнии сформировалась путем окисления углеводородов». Р. Фамер [375] предполагает, что образование CO_2 может идти по реакции



Так же идет реакция с Na_2SO_4 . Остающаяся в залежи нефть обогащается смолами. Связь смолистых нефтей с углекислыми газами наблюдается на месторождениях Мексики, Калифорнии и других районов.

На образование двуокиси углерода при контактном метаморфизме органического вещества еще в 1933 г. указывал И. Миллер [399]. Дж. Вассербург и др. [422] с помощью данных по изотопии углерода показали, что источником CO_2 на Гавайях послужил лес, поглощенный лавой.

Таким образом, окисление органического вещества любым способом приводит к образованию двуокиси углерода, причем оно может сопровождаться образованием сероводорода, если в реакции участвуют сульфаты, или азота, если окислы железа вступают в реакции с азотсодержащими органическими соединениями:



При окислении органических веществ образуется наиболее легкая двуокись углерода ($\delta^{13}\text{C} = -2,5\%$).

Неорганические процессы, приводящие к образованию CO_2 , связаны главным образом с разрушением карбонатных пород и с магматическими процессами. Еще в 1905 г. Фуллер указывал на разрушение карбонатов на контакте с магматическими интрузиями с образованием углекислого газа. Эта точка зрения разделяется многими исследователями и привлекается для объяснения многих месторождений (в частности, Тампико). Но метаморфизм известняков сопровождается образованием больших количеств волластонита, который не известен в районе Тампико. Двуокись

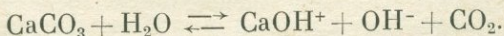
углерода, образовавшаяся из известняков, должна быть изотопно более тяжелой, чем мы имеем в действительности.

Кроме того, чисто термальный, контактный метаморфизм не может создавать большие упругости CO_2 . Следует учитывать также, что тепла внедрившейся интрузии вряд ли хватит на то, чтобы прогреть значительную по мощности толщу известняков. В природе мы чаще всего имеем дело с загрязненными карбонатами, что делает реакцию образования CO_2 более низкотемпературной.

Действие регионального глубинного метаморфизма отличается от контактного прежде всего масштабами. Преобразование известняков, доломитов, мергелей, карбонатных глин происходит при этом под воздействием высоких температур, давлений в присутствии подземных вод или их паров и сопровождается выделением больших количеств CO_2 . А. В. Сидоренко и др. [177] произвели подсчеты количеств двуокиси углерода, которая могла выделиться при метаморфизме первичноосадочных докембрийских комплексов. Как уже отмечалось выше, цифры получились внушительные.

Образование CO_2 может происходить за счет разрушения карбонатных пород под воздействием кислот, как органических, так и кремнистой или сернистой (из сульфидов). В частности, окисление сульфидных руд приводит к образованию борной кислоты, которая растворяет карбонаты с высвобождением CO_2 , но все эти процессы, по-видимому, имеют местное значение и не играют существенной роли в формировании залежей углекислого газа.

Высвобождение двуокиси углерода происходит также при растворении карбонатных пород углекислыми водами. Ф. Германн [378] так рисует картину формирования углекислых газов для района Скалистых гор, характеризующегося многочисленными следами вулканической деятельности, известняковыми карстами, углекислыми скважинами. После отложения мощных известковых толщ началась вулканическая деятельность, сопровождающаяся образованием сбросов и интрузий. Интрузии вызвали термическое разрушение известняковых и доломитовых пород и высвобождение CO_2 , CaO и MgO . Часть двуокиси углерода выходила на поверхность при извержениях вулканов, а часть растворялась в подземных водах и уносилась ими. Эти кислые воды растворяли на своем пути карбонаты, образуя карстовые пещеры. По мере приближения к поверхности пластовые давления снижаются и часть растворенной двуокиси углерода выделяется в свободную фазу, которая при наличии ловушки образует газовую залежь. Самой низкотемпературной реакцией карбонатных минералов, приводящей к образованию CO_2 , является гидролиз карбонатов по реакции



Эта реакция начинается при температуре 100°C и протекает в породах с невысоким содержанием карбонатов. Несомненно, что реакция образования двуокиси углерода при растворении или гидролизе карбонатных пород имеет место в природе, но промышленные скопления CO_2 таким путем вряд ли все же образуются.

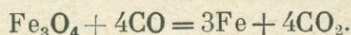
Наибольшее число сторонников имеет, пожалуй, теория магматического, глубинного происхождения CO_2 , включающая в себя как выделение двуокиси углерода из магматических пород, так и поступление ее с больших глубин по зонам дробления и разломам. Выше уже упоминалось об обнаружении жидкой CO_2 в кварце в окклюдированном состоянии. Известно также, что CO_2 выделяется из расплавленной магмы и что лавовые потоки долгое время выделяют углекислый газ. Содержание радиогенного аргона, имеющего глубинное происхождение, в некоторых углекислых струях достигает $92,7-99,3\%$ [93]. Как уже отмечалось, в составе газов вулканов, фумарол, минеральных источников значительную роль играет CO_2 . Изотопный состав глубинной двуокиси углерода (газы Камчатки) составляет $-0,8\%$, т. е. это значение ближе к изотопному составу CO_2 крупных месторождений ($-0,7\%$). В пользу теории о глубинном, магматическом происхождении CO_2 свидетельствует и приуроченность залежей с высоким содержанием двуокиси углерода в газах и водах, находящихся в непосредственной близости от глубинных разломов, которая отмечается во всех районах земного шара.

Существует также мнение, разделяемое небольшим числом исследователей, об атмосферном происхождении двуокиси углерода в подземных водах и газах. Миллер [387] в 1933 г. выдвинул гипотезу о том, что в меловое и палеогеновое время климат Америки был теплым, поэтому содержание CO_2 в атмосфере и воде было высоким; это и привело к формированию свободных углекислых залежей. Гюнтер и Музгрейв [355] предположили, что двуокись углерода в газах Йеллоустонского парка образовалась из атмосферной и почвенной CO_2 ; это подтверждается воздушным составом азота, аргона и гелия. Они также приводят данные о присутствии в углекислых газах Новой Зеландии изотопа ^{14}C , который имеет воздушное происхождение. Но несомненно, что этот источник, если и имеет место в природе, то не оказывает существенного влияния на баланс CO_2 в земной коре.

В целом, по-видимому, наиболее правильным будет вывод, что источники CO_2 в недрах многочисленны. Это подтверждается и широким диапазоном изменения $\delta^{13}\text{C}$ (от $-2,19$ до $+1,28$) [421], но в формировании крупных скоплений двуокиси углерода первостепенная роль принадлежит глубинному, магматическому источнику CO_2 . Об этом свидетельствует и изотопный состав углерода углекислого газа и приуроченность наиболее крупных скоплений CO_2 к районам постмагматической деятельности и крупным нарушениям в земной коре.

ОКИСЬ УГЛЕРОДА

Оксись углерода (угарный газ, CO) — газ без цвета, без запаха, очень ядовитый. Содержание ее в атмосфере составляет 0,0005%, а в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания 2—10%. В воде CO растворяется плохо. При 20° С в 1 л воды может раствориться 23,2 мл угарного газа. При низких температурах окись углерода мало активна, а при высоких восстанавливает металлы:



Спектроскопически окись углерода обнаружена в атмосфере Солнца и комет. В природных газах Земли она встречается редко. В наиболее заметных количествах, измеряемых обычно единицами процента, CO присутствует в газах из магматических пород, щелочных массивов. Так в газах нефелиновых сиенитов Кольского полуострова ее содержание составило 6,7%. При нагревании магматических пород до 700—1000° С содержание CO в выделившемся газе, за вычетом воды, составило, %: в гранитах 3,6, базальтах 6,0, андезитах 7,8, обсидианах 1,6 [282].

В вулканических газах содержание CO₂ и CO может изменяться в зависимости от окислительно-восстановительных условий. Для каждой окислительно-восстановительной пары — H₂S и SO₂, CO и CO₂, H₂ и H₂O — имеется область, где восстановленный газ доминирует, а также и область, где доминирует окислительный газ.

Присутствие CO обнаружено в газах, выделяющихся из лавовых озер на Гавайских островах (Килауэа), в Африке (Нирагонго). В фумарольных газах также обнаружена окись углерода, содержание которой достигает иногда 8,9—17%.

О содержании CO в природных газах имеются лишь единичные сведения. Концентрация ее обычно не превышает десятых долей процента, а чаще всего она или не обнаруживается вовсе, или проявляется в виде следов.

В водорастворенных газах окись углерода обнаружена в Восточно-Чуйской впадине Тянь-Шаня [293], в нижнекембрийских газах Иркутского амфитеатра [230], причем газы Восточно-Чуйской впадины помимо CO (20,0—35,4%) содержат большие количества азота (25,12—46,45%) и водорода (16,6—20,0%).

В осадочной оболочке CO образуется преимущественно только в высокотемпературных условиях. Так, она может образоваться при воздействии водяного пара на метан:



Также возможно образование окиси углерода за счет отщепления группы CO при деструкции органического вещества и нефтей в процессе пиролиза и т. д. В условиях пиролиза двойная

связь устойчивее одинарной, поэтому у высокомолекулярных олефинов преобладает распад по связи С—С. При пиролизе группа СО отщепляется от альдегидов и кетонов; наряду с этим образуются олефины и водород.

§ 9

ВОДОРОД

Водород H_2 — газ без вкуса, цвета и запаха. Он в 14,32 раза легче воздуха, его плотность при нормальных условиях равна 0,089870 г/л. В обычных условиях элементарный водород, как и другие газы, существует в виде двухатомных молекул с ковалентным типом связи. Однако от газов и всех других элементов водород резко отличается строением своей атомной модели, ядро которой представлено одним протоном, а электронное облако — единственным электроном. Эта исключительная особенность водорода наделяет его многими необычными свойствами. В химических соединениях водород всегда одновалентен и является в основном электроположительным элементом. Водород — хороший восстановитель. Находясь в соединениях, он склонен образовывать со многими легкими электроотрицательными элементами (Fe, O, N, C) других соединений так называемую водородную связь. Способностью взаимодействовать с водородом обладают практически все металлы. Взаимодействие идет следующим порядком: активированная адсорбция на поверхности → растворение в объеме металла (окклюзия) → химическое взаимодействие (образование гидридов). В частности, железо и никель способны поглощать десятки и сотни объемов водорода на один объем и при этом окклюзия не приводит к образованию гидридов.

Это свойство водорода В. И. Вернадский имел в виду при рассмотрении вопросов строения и развития Земли. По его представлениям, термодинамические и химические условия глубин нашей планеты являются благоприятными для устойчивости и существования водородистых тел. «Здесь активность химических реакций уменьшается, кислород быстро сходит на нет, начинают все более и более преобладать металлы типа железа и, по-видимому, растет количество водорода. В то же самое время температура и давление повышаются. Все это должно привести к сохранению в этих глубинах водородистых соединений, в том числе растворов водорода в металлах» [37].

Наша Земля является космическим телом, поэтому естественно предположить, что при своем становлении она должна была получить прежде всего значительную долю водорода из космоса. В космосе же водород является самым распространенным элементом. Он составляет до половины массы Солнца и большинства звезд, присутствует в атмосферах ряда планет, кометах, газовых туманностях, межзвездном газе и т. д.

В земных условиях водород является одним из наиболее распространенных элементов (содержание его в земной коре — литосфере и гидросфере — составляет по весу 1, а в морской воде 10%). В свободном состоянии водород встречается редко и в основном в рассеянном виде. В атмосфере Земли он присутствует в количестве 10⁻⁴%. Источником его являются главным образом вулканические эгсгалиации. Атмосфера Земли постоянно теряет водород в космическое пространство благодаря очень высокой скорости теплового движения молекул водорода. Постоянная диссипация водорода за пределы притяжения Земли, которая в прошлом могла быть на много порядков выше современной, позволяет допустить, что общая масса водорода, дегазированного из недр планеты, значительно превышала его запасы в современной гидросфере [158]. Одновременно Земля получает водород из космоса в виде потоков протонов или так называемого «солнечного ветра». Таким образом осуществляется постоянный водородный обмен Земли и космоса.

Изотопы водорода. Водород имеет три изотопа: протий ¹H, дейтерий D или ²H и тритий T или ³H с массовыми числами соответственно 1, 2 и 3. Протий и дейтерий — стабильные изотопы. Нормальный изотопный состав природных соединений водорода соответствует в среднем отношению D : H = 1 : 6800 (по числу атомов). Тритий — радиоактивный изотоп с мягким β-излучением. Период его полураспада равен 12,265 лет. Тритий присутствует в атмосферном водороде в количестве около 4 × 10⁻¹⁵%. Распад трития в атмосфере компенсируется его образованием при естественных воздействиях космических лучей на атомы азота и других процессах, в том числе и за счет техногенных поступлений.

Интересно отметить, что изотопы водорода отличаются не только по своим физическим свойствам, но и по химическим, что является существенным при изучении природных процессов и их геохимических закономерностей.

Изотопный состав водорода в природных соединениях, за исключением воды, изучен очень слабо; это объясняется сложностью и малой чувствительностью методов его исследования, а также «ненадежностью» водорода как геохимического показателя в силу его необычайной подвижности и химической активности. По данным И. В. Гринберга и М. Э. Петриковской [88], содержание дейтерия в нефтях и в природном метановом газе выше, чем в стандартной воде.

Водород в природных газах. Как уже было отмечено, благодаря своей химической активности и миграционной способности водород очень редко обнаруживается в природных газах в значительных концентрациях. Еще в 1936 г. А. А. Черепенников [330] описал факты обнаружения высоких концентраций водорода в природных газах, а именно: а) в газах калийных солей Соликамского и Стассфуртского месторождений; б) в Ниж-

негагильском дунитовом массиве на Урале; в) в нефтяных месторождениях Грозного; г) в комбинированных месторождениях нефти, серы и озокеритов (Шорсу); д) в газах Ириклинского Ущелья (Урал).

В настоящее время этот список может быть продолжен многочисленными обнаружениями водорода в природных газах различного состава. Однако чаще всего он присутствует в них в незначительных количествах. С введением в практику газового анализа высокочувствительных хроматографических методов малые содержания (0,001—0,1%) водорода в составе газов фиксируются систематически. Это свидетельствует о значительных парциальных давлениях водорода в недрах, способных обеспечить его диффузию в поровое пространство пород, а также к земной поверхности. Природные реакции, идущие с поглощением водорода (восстановление трехвалентного железа, сульфатов, органического вещества пород и т. д.), ослабляют его диффузионный поток. Высокие коэффициенты диффузии водорода не позволяют ему накапливаться в значительных количествах в залежах углеводородных газов. Водород способен мигрировать через толщи, непроницаемые для углеводородов. Поэтому скопления молекулярного водорода в осадочной толще возможны только при наличии исключительно малопроницаемых покрышек, таких как соли, аморфная сера, изверженные рудные породы и т. д. Этим и объясняется наличие водородных скоплений в соляных копиях, рудниках и прочих, хорошо изолированных замкнутых системах.

В последние годы в литературе часто обсуждались вопросы геологии и геохимии природных газов, генетически связанных с рудными образованиями [44, 45, 154, 266, 148, 145]. В составе рудничных газов водород, как правило, присутствует. Иногда его содержание достигает нескольких десятков процентов. Информация о проявлениях газов в рудниках с каждым годом нарастает. Появились специальные обобщающие работы в этой области [320]. В табл. 17 приведены данные о составе типичных рудничных газов, содержащих водород.

Водород наряду с двуокисью углерода является обычным, а иногда и основным компонентом газовой фазы метаморфических и изверженных пород. Как известно, водород — непрременный компонент вулканических газов. Некоторыми исследователями водороду в вулканах отводится особая роль, вызывающая активность вулканов, таких как Стромболи, Этна и др. Вопросу о присутствии водорода в вулканических, фумарольных и высокотемпературных газах посвящена обширная литература [175, 341].

Водород обнаруживается не только в вулканических и метаморфических породах, но и в породах осадочного чехла. Иногда водородсодержащие газы оказываются вскрытыми скважинами (табл. 18). Так, например, в межгорных впадинах Тянь-Шаня при опробовании скважин, пробуренных в южной части Предкиргизского прогиба, в плиоцене был встречен спонтанный газ с высоким

ТАБЛИЦА 17
Содержание водорода в составе

Месторождение	Соста		
	H ₂	CO ₂	CH ₄
Нижнетагильский дунитовый массив (Урал)	79,4	—	11,3
Верхнекамское, карналлитовый горизонт	19,0	0,3	31,6
Шорсу (Узбекистан)	12,7	0,3	21,0
Худесское медно-колчеданное	80,55—82,60	1,15—4,50	0—0,5
Расвумчорр, Хибины	3,0	1,0	84,7
Алмазное, Якутия	22,0	1,2	64,6
Кривой Рог, шахта им. В. И. Ленина, горизонт 825 м	13,07	0	71,40

ТАБЛИЦА 18
Содержание водорода в со

Месторождение, глубина	Соста		
	H ₂	N ₂	CO
Тянь-Шань, Серафимовская антиклиналь, 2954—2980 м	20,00	46,45	20,00
Тянь-Шань, Фрунзенская площадь, 1135—1170 м	16,60	25,12	35,40
Юго-восточный Устюрт, Аламбек, 2888—2849 м	21,2	6,0	—
Прикаспийская низменность, Аралсор, 5424—5487 м	13,81—28,06	39,90—70,36	—

содержанием водорода [293]. По данным авторов, газ образовался в условиях сильно метаморфизованных пород, подвергавшихся воздействию высоких температур. Н. П. Бетелев [25] сообщает о наличии водорода в составе природного газа на Юго-Восточном Устюрте. Условия отбора и достаточно продолжительное газирование скважины позволило автору предположить глубинное происхождение водорода в скважине Аламбек. Водород встречен

газов рудных месторождений

газа, %			Автор
C ₂ H ₆ +TV	N ₂	Ne+He	
—	9,3	0,001	А. А. Черепенников [330]
0,8	53,2	0,004	З. Н. Несмелова [200]
3,3	62,7	0,007	А. А. Черепенников [330]
0	12,4—15,45	0,003	А. И. Фридман [320]
	11,3	—	А. И. Фридман [320]
3,3	8,9	0,045	ВНИГРИ, коллекция К. К. Макарова
1,82	12,40	1,12	Г. И. Войтов [45]

стае природных газов

Состав газа, %				Автор
CH ₄	C ₂ H ₆ +TV	CO ₂	O ₂	
12,00	0,25	0,50	0,60	М. И. Суббота, Н. М. Сардонников [293]
17,8	0,40	3,90	0,40	То же
65,20	7,6	0,0	0,0	Н. П. Бетелев [25]
0,0	0,0	5,36 46,19	0,0	В. А. Соколов [282]

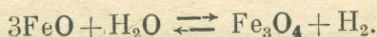
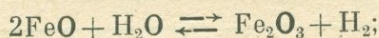
при испытании сверхглубокой скважины Аралсор в концентрациях от 13,83 до 28,06%.

Приведенные примеры иллюстрируют достоверное наличие водорода в газах. Необходимо заметить, что многочисленные обнаружения водорода при бурении не всегда могут быть квалифицированы как достоверные. Часто в таких случаях может быть зафиксирован вторичный, техногенный водород.

Тщательное изучение особенностей распространения водорода в нефтеносных районах Западной Сибири позволило сделать вывод о том, что он проникает в осадочный чехол вместе с углекислыми газами из фундамента по разломам и трещинам [212].

Водород часто обнаруживается при разработке каменноугольных месторождений как в свободных рудничных газах, так и в сорбированном состоянии. По данным М. М. Элинсон [343], во вмещающих породах Кузбасса и Караганды водорода оказалось больше, чем в самих углях. Такая закономерность наблюдалась на участках сильно метаморфизованного угля, обычно на контакте с интрузией, в зоне глубоких физико-химических и структурных изменений угля, в результате которых он характеризуется пониженной сорбционной способностью [13]. Повышение степени углефикации приводит к увеличению содержания водорода относительно метана в угленосной толще [229].

Вопрос о генезисе водорода в земной коре сложен и мало изучен. Основным источником водорода, по-видимому, является вода. В больших количествах этот газ образуется вследствие термokatалитического разложения воды при высоких температурах, что обуславливает появление водорода в газах вулканов и изверженных пород. Возникновение водорода при этих реакциях может происходить при взаимодействии молекул воды с железом или его соединениями при температурах порядка 300—500° С и более:



По мнению С. О. Мацуо [175], наиболее благоприятные условия для образования водорода имеются в магматических расплавах, температура которых достигает 1200° С. Содержание водорода в магмах, а следовательно, и в изверженных породах и лавах, определяется содержанием железистых минералов, которое увеличивается от кислых пород к основным. Поэтому в основных магмах и породах следует ожидать более высокого содержания водорода. Согласно гипотезе Л. В. Хмелевской [324], наиболее благоприятные условия для экзотермического образования магматического водорода создаются при поднятии расплавленных масс в верхние более холодные участки литосферы.

Водород образуется и при радиолизе воды под действием радиоактивных излучений. По подсчетам В. А. Соколова [282], в 1 км³ породы при кларковом содержании радиоактивных элементов за 200 млн. лет образовалось около 2—3 млн. т водорода, который в основном рассеялся в процессе образования. Большая часть водорода, образовавшегося при разложении воды, снова окисляется и превращается в воду. Таким образом, наблюдается своеобразный циклический процесс круговорота водорода.

В. П. Савченко [266] связывает возникновение водорода в земной коре с восстановительным действием продуктов радиоактив-

ного превращения изотопов. Таким образом можно объяснить возникновение и скопление больших количеств водорода в отложениях древних калийных солей [200].

В природе широко продуцируется водород за счет метаморфизма органического вещества под воздействием биогенных, термокаталитических, радиоактивных и других факторов. Известны десятки видов бактерий, способных сбрасывать органическое вещество с образованием водорода в почвах, болотах, морских илах, нефтяных водах. Повышенные концентрации водорода в буровых растворах могут быть объяснены геохимической обстановкой в пласте и литологическим составом пород [334].

Иногда при бурении скважин обнаруживается вторичный водород, возникающий в процессе взаимодействия сероводородсодержащих или кислых вод с металлами обсадных колонн, т. е. при явлениях электрохимической коррозии.

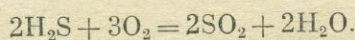
Некоторые исследователи отводят водороду значительную роль в процессах преобразования органического вещества. Свободный водород участвует в реакциях восстановления органического вещества. Эти реакции могут быть существенными при формировании нефтяных углеводородов [184].

§ 10

СЕРОВОДОРОД

Простейшее соединение серы с водородом H_2S представляет собой бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц. Он отлично растворяется в воде (больше чем любой другой природный газ). В 1 объеме воды при нормальных условиях ($t \approx 20^\circ C$) растворяется 2,58 объема сероводорода.

Сгорая, сероводород образует сернистый газ (сернистый ангидрид) и воду:



Поскольку сероводород является сильным восстановителем, он рассматривается как вредная примесь к природным газам. Предельно допустимые концентрации его в бытовом газе не должны превышать 2 г/100 м³ газа. При значительных количествах H_2S в составе природных газов (примерно 5% и выше) последние могут рассматриваться как источник промышленного получения элементарной серы.

Специфический резкий запах сероводорода позволяет легко индексировать его присутствие в природных газах даже в небольших количествах, но не долго, в связи с быстрым привыканием к его запаху. Это опасное физиологическое свойство сероводорода необходимо учитывать при испытании и опробовании скважин с сероводородсодержащим газом, так как H_2S — это сильнодействующий яд. Он поражает нервную систему. При концентрации

сероводорода выше 1 мг/л возможна мгновенная смерть при явлениях паралича дыхательного центра.

Распространенность сероводорода в составе природных газов достаточно велика, хотя и не повсеместна. Наиболее часто он встречается в нефтегазоносных зонах с преобладанием карбонатов в разрезе продуктивных толщ, причем особенно возрастает его содержание на участках разреза, обогащенных сульфатными минералами — гипсами, ангидритами. Газовые залежи, приуроченные к терригенным породам, обычно не содержат сероводорода, что объясняется осаждением его катионами тяжелых металлов, содержащимися в терригенных породах в больших количествах, чем в карбонатных [134].

Концентрация сероводорода в составе природных газов чаще всего невелика. Обычно даже в районах, для которых присутствие его в составе газов достаточно характерно, содержание меняется в основном в пределах 0,5—1,0, реже достигает 5—10%. Предельные концентрации сероводорода в природных газах, достигающие 80—97%, встречаются главным образом на больших глубинах в зонах с высокими температурами, превышающими 100° С.

Промышленная значимость сероводородных газов обусловила повышенный к ним интерес, что способствовало интенсификации изучения зон их распространения. К настоящему времени наиболее изученными среди залежей высокосернистых газов являются газовые месторождения провинций Альберта и Саскачеван в Канаде. Газоносны здесь карбонатные породы верхнего девона, переслаивающиеся с ангидритами, солями и сланцами. Содержание сероводорода в составе газов меняется в пределах 5—52%. Наиболее крупные запасы серы в этом районе сосредоточены в месторождении Ледюк (8,5 млн. т при концентрации сероводорода в составе газа 52%). Существенны также запасы серы (2,05 млн. т) и в месторождении Берланд Ривер, хотя концентрация сероводорода в составе его газов существенно ниже (15,4%) [7].

В США наиболее высокие концентрации сероводорода, являющиеся, по-видимому, предельными (до 80—97%), обнаружены в составе газов, приуроченных к верхнеюрским известнякам Смаквер Примексиканской впадины. Практически повсеместно все газопроявления из этой толщи на юге США характеризуются присутствием сероводорода в составе газов. Наиболее высокие концентрации его встречены в газах южных и западных районов впадины, к востоку содержание снижается [8].

В природных газах Западной Европы максимальные содержания сероводорода, достигающие 15—16%, выявлены в составе газов карбонатных отложений мезозоя Аквитанского бассейна во Франции (месторождение Лак) и доломитов пехштейна в ФРГ (месторождение Баранбург).

В СССР повышенные и высокие содержания сероводорода встречены в природных газах Амударьинской и Ферганской впа-

дин в Средней Азии, в Ангаро-Ленской моноклинали Восточной Сибири, Волго-Уральской области и в других районах.

Повсеместно для всех выявленных зон распространения сероводородсодержащих газов как в свободном состоянии, так и в растворенном в нефтях и пластовых водах характерной особенностью разреза является наличие карбонатных толщ, переслаивающихся с ангидритами и нередко с солями, т. е. их связь с эвапоритовыми формациями — достаточно закономерное явление. Однако обратная связь не обязательна, о чем свидетельствуют многочисленные месторождения бессернистых природных газов, встреченных в карбонатно-ангидритовых и даже чисто ангидритовых толщах. Таковы газовые залежи штата Онтарио (Западная Канада), Алжирской Сахары, Днепровско-Донецкой впадины.

Образование сероводорода в составе природных газов может быть обусловлено целым рядом факторов. В зоне гипергенеза H_2S накапливается главным образом при биохимических процессах за счет взаимодействия сульфатов с органическим веществом под влиянием сульфатвосстанавливающих бактерий. Особенно активно образуется при этом сероводород в гидродинамически раскрытых структурах на контактах восстановительной и окислительной обстановок в пластовых водах.

В более глубоких частях разреза при температурах выше $70^\circ C$ условия для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий становятся неблагоприятными. Поэтому объяснить образование сероводорода современными окислительно-восстановительными процессами в таких условиях не приходится, хотя считать его остаточным продуктом древних процессов гипергенеза вполне допустимо при наличии для этого палеогеохимических предположений.

Сероводород больших глубин связан с термокаталитическими процессами разложения сероорганических соединений и активного химического восстановления сульфатов. Это высокотемпературный сероводород, ему в большей степени, чем низкотемпературному свойственны высокие концентрации. Происхождение высокосернистых природных газов в Канаде, США, Франции и других районах связывают в основном именно с термокаталитическими процессами образования сероводорода и в ряде случаев с глубинными поступлениями.

Особое место занимает сероводород в составе вулканических газопроявлений и термальных источников, в которых он наряду с двуокисью углерода является нередко основной составляющей газового баланса. Наиболее часто обнаруживают сероводород в эруптивных и фумарольных газопроявлениях с температурой не выше $250^\circ C$. При более высоких температурах преобладает кислородное соединение серы — сернистый газ SO_2 . Много сероводорода в газах отдельных фумарол Японии, Аляски и ряда других районов с активной вулканической деятельностью. Следует подчеркнуть, что хотя сероводород является частой примесью

фумарольных и вулканических газов, но вовсе не обязательной. Иным районам свойственны более высокие содержания H_2S в составе газов, другим, даже соседним, — менее высокие. Так, если в газах источников Японии среднее содержание H_2S составляет 25, достигая 71,6% (Манза), то в источниках расположенных рядом с ней Камчатской вулканической области сероводород либо не обнаруживается вовсе, либо присутствует в небольших количествах [282].

В природных газах кроме сероводорода могут присутствовать и другие серосодержащие соединения: меркаптаны (тиоспирты), серосоединения углерода, сероуглерод, тиоэфиры (органические сульфиды), дисульфиды и т. п. Определяются в составе газов обычно только меркаптаны и сероокись углерода, наличие остальных дискусионно в связи с малыми их количествами. Меркаптаны присутствуют практически во всех сероводородсодержащих газах, иногда даже в значительных количествах (до 10 мг/м^3), но определяются они в составе газов редко, хотя это и неправильно. Их выявление совершенно необходимо при решении вопросов транспорта и технологии очистки серосодержащих природных газов в связи с крайней агрессивностью этих соединений.

Широких исследований изотопного состава серы и особенно водорода, входящих в состав сероводорода, не производилось, хотя отдельные данные, безусловно, имеются. Среди 4 стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S наиболее распространенными в земной коре являются ^{32}S (95,1), затем ^{34}S (4,2), ^{33}S (0,74) и ^{36}S (0,016%). Двум из них — ^{32}S и ^{34}S — свойственны наибольшие колебания в распространенности, т. е. процессы разделения изотопов серы в природе сравнительно активны.

Особенно отчетливо фракционирование изотопов серы наблюдается при биологических процессах. Сульфатредуцирующие бактерии отдают предпочтение при своей жизнедеятельности изотопно облегченному сульфатным ионам, т. е. $^{32}\text{SO}_4^{2-}$. В результате сера в образующемся в процессе их жизнедеятельности сероводороде изотопически существенно легче, чем в остающихся в пластовой воде сульфатах.

В качестве показателя изменения изотопного состава серы применяется обычно величина отклонения в частях на тысячу отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ от стандарта. Нулем на шкале $\delta^{34}\text{S}$ служит величина 0,0450045, измеренная в троилите.

Сульфаты современных океанических вод характеризуются $\delta^{34}\text{S}$, равным +21, дождевых — от +5 до $+10^{0/100}$. Сульфаты пластовых вод в эвапоритовых отложениях нефтегазоносных бассейнов близки к ним по изотопному составу серы, хотя нередко отмечаются и случаи резкого отклонения в величинах $\delta^{34}\text{S}$ в породах-коллекторах и насыщающих их водах, связанные с местными процессами изотопного фракционирования [396].

Серя в сероводородсодержащих газах Амударьинской синеклизы характеризуется широким диапазоном $\delta^{34}\text{S}$ (от —3,5 до

+25,2⁰/₀₀); здесь же в сере нефтей $\delta^{34}\text{S}$ меняется от -11,5 до +9,8⁰/₀₀. Близкий к нему диапазон изменений $\delta^{34}\text{S}$ (от -8,0 до +15,5⁰/₀₀) характерен и для серы нефтей бассейна Уинга в штате Юта, США [396]. Широкие изменения изотопного состава серы в различных природных объектах позволяют использовать эти данные при решении многих вопросов происхождения и формирования газовых скоплений, поэтому целесообразность развития комплексных исследований изотопного состава серы в серо-содержащих соединениях газов, нефтей и вмещающих их водах и породах совершенно очевидна.

§ 11

КИСЛОРОД

Свободный молекулярный кислород O_2 представляет собой газ без цвета и запаха. Образование его в природе связывают главным образом с биохимическими процессами и в меньшей степени с радиолизом пластовых вод. Свободный кислород вследствие своей химической активности крайне неустойчив в природных условиях и легко переходит в связанное состояние.

Наибольшая концентрация кислорода (около 21%) наблюдается в атмосфере, где его образование связано с процессами фотосинтеза. При проникновении воздуха с пластовыми водами в горные породы молекулярный кислород быстро расходуется на окислительные реакции. Согласно И. В. Высоцкому [60], содержание кислорода в составе природных газов на глубинах порядка 20 м не превышает единиц процента, а на глубинах свыше 100 м он практически отсутствует вследствие восстановительной обстановки недр.

Эта точка зрения на поведение молекулярного кислорода оказала большое влияние на процесс изучения его геохимии. Долгое время наличие кислорода в составе природных газов больших глубин связывалось с методическими ошибками. Путем несложных пересчетов кислород обычно исключался из состава газа вместе с другими атмосферными компонентами. Лишь в последнее время появился ряд работ, авторы которых пытаются доказать присутствие значительных концентраций кислорода в пластовых водах [96] и газовых залежах [210]. Однако эти авторы впадают в другую крайность и недоучитывают значение методических ошибок при определении содержания кислорода в природных газах (см. гл. VII). Поэтому их выводы требуют дополнительного обоснования.

Прецизионные методы определения кислорода в свободных природных газах к настоящему времени отсутствуют. Наиболее достоверные данные о содержании кислорода в пластовых водах, по-видимому, получили А. И. Германов [79] и Ю. А. Спевак [284], так как они определяли кислород непосредственно в воде методом Винклера. А. И. Германов пришел к выводу, что глубина

проникновения этого компонента с инфильтрационными водами варьирует в большом диапазоне, зависит от ряда гидродинамических и гидрохимических факторов и может достигать 1 км. Согласно его данным, на глубинах первых сотен метров содержание кислорода измеряется единицами миллилитров на литр воды, достигая в отдельных случаях 3,6 мл/л. На глубине порядка 600 м содержание свободного кислорода не превышает 0,2 мл/л. Согласно данным Ю. А. Спевака [284], содержание кислорода в законтурных водах месторождения Газли также падает с глубиной. В IX продуктивном горизонте этого месторождения на глубине порядка 1 км его содержится около 0,3 мл/л. На больших глубинах кислород не обнаружен.

Эти исследования показывают, что на глубинах более 1 км в 1 л пластовой воды содержится не более 0,005 мл свободного кислорода. Если допустить, что газовые залежи обладают теми же упругостями кислорода, что и пластовые воды, то концентрация этого компонента в них не должна превышать 0,02 на глубинах первых сотен метров и 0,0005% на глубинах более 1 км. Эти концентрации кислорода находятся фактически за пределами чувствительности принятых методов газового анализа.

Имеются сообщения о присутствии свободного кислорода в природных газах пород. Это касается только солей. Так, А. И. Гончаров [84] еще в 1949 г. обратил внимание на наличие избыточного относительно азота кислорода в солях Прикарпатья. Он связывал его образование с разложением воды под действием излучения ^{40}K . В 1973 г. появились сразу два сообщения [127, 377] о присутствии кислорода в солях. Г. Фрейер [377] высказал предположение, что кислород вместе с другими атмосферными компонентами попал в соли в момент их кристаллизации. Тем не менее реальность существования свободного кислорода в породах, в частности в солях, еще требует доказательств.

§ 12

АЗОТ

При обычных температуре и давлении азот N_2 — это газ без цвета, запаха и вкуса. Химически азот мало активен, при комнатной температуре он непосредственно соединяется только с литием. С другими элементами азот или совсем не реагирует, или вступает во взаимодействие при высоких температурах и давлениях в присутствии катализаторов.

Азот в космосе. Азот — это один из восьми наиболее распространенных элементов Солнечной системы. В космическом пространстве он встречается в виде нейтральных и ионизированных атомов в хвостах комет, в туманностях и атмосфере Солнца. Содержание азота в космосе составляет $5,25 \cdot 10^6$ атомов на 10^6 атомов кремния [412].

В каменных метеоритах содержание азота составляет $(20 \div \div 100) \cdot 10^{-4}\%$; наиболее высокое содержание, в среднем $1850 \times \times 10^{-4}\%$, отмечено в карбонатных хондритах. В железных метеоритах содержание азота изменяется в среднем от $2 \cdot 10^{-4}$ до $46 \times \times 10^{-4}\%$, а в лунном материале составляет $(30-153) \cdot 10^{-4}\%$ [353].

Азот в атмосфере. Основная масса азота в свободном состоянии на Земле встречается в атмосфере, где он составляет 75,5% по массе. По данным Дж. Хатчинсона [416], содержание азота в атмосфере составляет 755 г на 1 см² земной коры. В нижних слоях атмосферы содержание N₂ в сухом воздухе без CO₂ составляет в среднем 78,111% по объему. С увеличением расстояния от земли содержание азота до высоты 50 км увеличивается до 86,78, а затем падает до 61,83% на высоте 70 км от земной поверхности. В воздухе содержится в свободном состоянии $3,86 \times \times 10^{15}$ т азота. В дождевой воде азот содержится главным образом в виде аммония в количестве от 0,01 до 1 мг/л, в среднем 0,1—0,2 мг/л. В газах придонных океанических вод с глубины 500—1300 м, по данным К. Эмери и Д. Хоггена, основными компонентами являются CO₂ и NH₃, концентрация которых достигает 60—80 мл на 1 л воды, содержание азота составляет 10—13 мл/л [281]. По данным В. Бауэра и Ф. Влотцка [353], азот в океанической воде встречается главным образом в форме N₂ и отношение молекулярного азота ко всему азоту в среднем составляет 25.

Азот в земной коре. Общее содержание азота в земной коре, по данным А. Е. Ферсмана, 0,04%. В горных породах основная масса азота находится в связанном состоянии в виде иона аммония NH₄⁺, при этом аммиачный азот составляет 50—90% всего азота изверженной породы [39].

ТАБЛИЦА 19
Среднее содержание азота в интрузивных породах и породообразующих минералах [353]

Порода или минерал	Количество анализов	Содержание азота, 10 ⁻⁴ %	
		Интервал значений	Среднее значение
Граниты и гранодиориты	54		21
Габбро и диориты	24		11
Все интрузивные породы	103		16
Пироксен	6	9—20	11
Кварц	12	0—27	13
Роговая обманка	5	4—42	18
Плагиоклаз	12	3—48	22
Калиевый полевой шпат	20	3—125	23
Биотит	19	10—266	55
Мусковит	7	25—130	68

Среднее содержание азота в изверженных породах по массе составляет $10^{-3}\%$ [49] или $0,04 \text{ см}^3$ азота на 1 г породы. Содержание азота в основных породах — базальтах, габбро, андезитах, диабазе — от 10^{-2} до $10^{-3}\%$, в гранитах, по данным А. П. Виноградова и др. [39], около $2,7 \cdot 10^{-3}\%$. В табл. 19 и на рис. 13 приведены сведения о среднем содержании азота в интрузивных породах и породообразующих минералах.

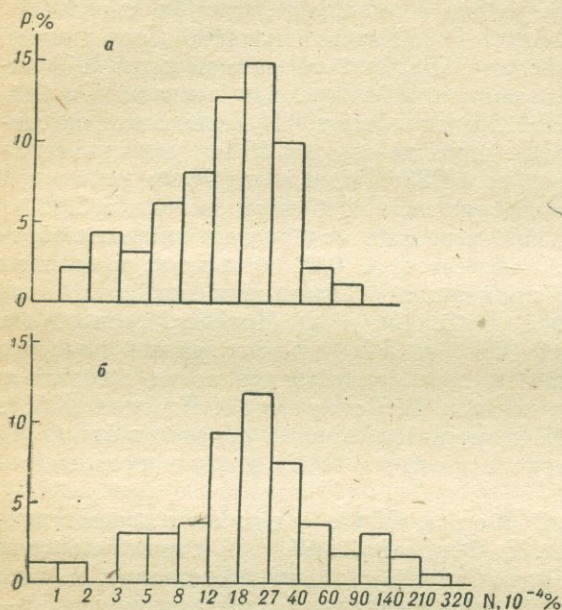


Рис. 13

Гистограммы содержания азота в интрузивных (а) и вулканических (б) породах (по В. Бауэру и Ф. Влотцка [353]).

При вулканических процессах азот выделяется в связанном состоянии в форме нашатыря NH_4Cl и обнаруживается в лавах, вулканических бомбах, пепле и газах поствулканических эксгаляций. Во время извержения Везувия в 1906 г. было выброшено около 50 000 т связанного азота. Лава многих вулканов Камчатки содержит 10^{-1} — $10^{-3}\%$ NH_4^+ . Общее количество азота, выделяемого вулканами Земли в год, составляет 10^5 т. Вулканические породы содержат примерно такое же количество азота, как и интрузивные. Однако некоторые образцы содержат более $100 \cdot 10^{-4}\%$, поэтому среднее содержание азота по данным измерений в 53 образцах составляет $37 \cdot 10^{-4}\%$.

Содержание связанного азота в породе зависит от степени ее метаморфизма: чем больше метаморфизована порода, тем меньше в ней азота. При метаморфизме породы связанный азот разрушается до молекулярного и уходит в газовую фазу. Так, например, при метаморфизме филлитовидных сланцев до гранито-гнейсов теряется до 90% связанного азота. Этот процесс может происходить только при достаточно высоких температурах, причем

азот удаляется из породы труднее, чем инертные газы. В то время как основная масса инертных удаляется при температуре 400—800° С, бóльшая часть азота — при 800—1000° С [178]. Исследования в разной степени метаморфизованных пород Мугоджар показали, что в процессе метаморфизма содержание N_2 — NH_3 уменьшается примерно в 10 раз.

В осадочных породах абсолютное содержание азота примерно в 10 раз выше, чем в изверженных (табл. 20).

ТАБЛИЦА 20
Среднее содержание азота, в осадочных породах [353]

Породы	Количество анализов	Содержание аммония и азота, 10^{-4} %	
		Интервал значений	Среднее значение
Отложения Северной Америки	10 423	200—8650	600
Сланцы	13	640—4800	1870
Морские сланцы, олигоцен	6	190—450	325
Сланцы	61	300—1200	580
Сланцы, палеозой	6	510—4000	1900
Глинистые сланцы	9	900—3000	1500
Граувакки	30	46—240	180
Песчаники	69	23—300	120
Известняки и доломиты	115	4—200	73
Кремнистые сланцы	5	170—350	210

В процессе диагенеза осадков большая часть органических составляющих разрушается, в результате чего образуется аммоний. Глинистые минералы адсорбируют аммоний, поэтому наиболее высокое содержание азота наблюдается в сланцах. Концентрация азота в песчаниках и известняках изменяется пропорционально содержанию в них глинистых минералов.

Азот в природных газах и нефтях. Большое количество азота выделяется в составе газов угольных месторождений. Уголь содержит 0,2—3% происходящего из протеинов животных и растений азота, который во время дистилляции угля выделяется в виде аммония. Общее количество азота в угольных отложениях мира [353] составляет $2 \cdot 10^{11}$ т. Газы угольных месторождений содержат до нескольких десятков процентов азота. Так, например, в угольных шахтах Нижнего Рейна (ФРГ) концентрация азота в газе достигает 20—30%, в угольных газах Донбасса содержится от 1—2 до 13% азота.

Азот присутствует и в газах соляных копей. В свободно выделяющихся газах Березниковского месторождения калийных солей, по данным З. Н. Несмеловой, содержится от 47 до 74% азота [200]. Концентрация азота в газах соляных копей Леопольдс-

холла (ГДР) достигает 12%. В области распространения калийных солей на р. Верра (ФРГ) в выделяемом газе содержится до 3,4% азота.

Азот встречается в газах, выделяющихся из шахт и рудников, разрабатывающих металлические руды. Например, в газах медно-колчеданного Урупского месторождения содержание азота составляет 48%, в газах медно-никелевого месторождения Норильска до 46% азота, газы Кызылкольского медноколчеданного месторождения содержат до 29% азота [261]. В составе газов золото-уранового месторождения Витватерсранд в Южной Африке его содержится до 27%.

Наиболее высокое содержание азота свойственно природным газовым скоплениям, концентрация азота в которых достигает максимально возможной величины — почти 100%. Областью распространения газовых месторождений с наиболее высоким содержанием азота (до 80—90%) является плато Колорадо (США). Так, газы месторождения Пинта Доум содержат в отложениях перми и триаса до 94% азота. Газ юрских отложений месторождения Харлей Доум состоит на 92% из азота. Верхнедевонские отложения месторождения Бьютифул Маунтин содержат до 93% азота. На месторождении Модель Доум содержание азота в газах из отложений перми составляет 85%. В Западной Канаде, в провинции Саскачеван, газ, состоящий почти целиком из азота (до 97,5%) выделяется из отложений кембрийского — раннеордовикского возраста. Глубина залегания этих месторождений от 200—400 (месторождения Пинта Доум и Харлей Доум) до 2000 м. Характерной особенностью этих месторождений является высокое содержание гелия (свыше 1%) и тесная их связь с кристаллическими породами фундамента и интрузивными массивами.

На Русской платформе пояс азотных газовых залежей протягивается по западной окраине Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, по территории Татарии и Удмуртии. Газовые залежи приурочены к отложениям девона и карбона, и, по мнению Ю. И. Яковлева [346], Е. И. Синявского и Г. Ф. Бусела [274], их формирование объясняется дегазацией насыщенных биогенным азотом вод при миграции из нижележащих горизонтов. Глубина залегания азотных залежей в среднем 500—800 м. Содержание азота превышает 99% в таких залежах, как Булдырская, Кокарская, Назарская и др.

На территории Польской Народной Республики азотные залежи связаны с отложениями трещиноватых коллекторов главного доломита цехштейна; концентрация азота достигает, например, на месторождении Отынь 60%. Среднее содержание азота в нефтях составляет 0,01—2% [353].

Г. В. Рудаков [261] отмечает, что содержание азота в нефтяном газе изменяется в зависимости от глубины залегания по закону нормального распределения с максимумом в средней части разреза. По данным Т. А. Ботневой, Р. Т. Панкиной и В. А. Со-

колова [26], концентрация азота по стратиграфическому разрезу распределяется следующим образом, %: кайнозой — 1,7, мезозой — 3,0, верхний палеозой — 14,0, и нижний палеозой — 3,1.

Высокие концентрации азота весьма характерны для спонтанных газов. Так, газы термальных источников Танзании (Африка) состоят на 81—93% из азота. Газы, выделяющиеся из источников Центрального массива Франции, содержат до 98% азота. Концентрация азота в газах фумарол и термальных источников Новой Зеландии составляет до 50%. Спонтанные газы источников Болгарии состоят на 95—100% из азота.

Поведение азота в свободных газовых скоплениях и в растворенном виде в воде рассматривается в гл. VI. Распределение азота на Земле приведено в табл. 21.

ТАБЛИЦА 21
Содержание азота на Земле [353]

Объект	Форма нахождения азота	Содержание азота		
		10 ¹⁰ т	г/см ²	%
Атмосфера	N ₂	386 000	755	73,1
	N ₂ O	0,2	4 · 10 ⁻⁴	
Изверженные породы в земной коре	NH ₃	58 000	110	10,6
Древние осадки	N ₂	7 000	14	1,4
Биосфера	NH ₃ и N _{орг}	75 000	150	14,5
Океан	N _{орг}	3	7 · 10 ⁻³	
	N ₂	2 200	4,3	0,4
	NO ₃ ⁻	57	0,11	
Уголь	N _{орг}	34	0,067	
Отложения селитры	NH ₃	20	0,04	
Всего	NO ₃ ⁻	0,01	2 · 10 ⁻⁵	
Мантия Земли		528 300	1033	100
		5 600 000		

Изотопный состав азота. В природе встречается два стабильных изотопа азота ¹⁴N и ¹⁵N. В качестве эталона применяют воздушный азот, распространенность изотопов в котором следующая, %: ¹⁴N — 99,635, ¹⁵N — 0,365. Отношение ¹⁴N/¹⁵N равно 273. Искусственно было получено четыре короткоживущих изотопа с массовыми числами 12, 13, 16 и 17. Изотоп ¹⁴N образуется за счет радиоуглерода ¹⁴C и радиоактивного трития ³H в верхних слоях атмосферы под действием нейтронов космического излучения [248].

Изотопный состав воздушного азота остается постоянным в атмосфере на высоте до 51,6 км, а азот, растворенный в морской воде, сохраняет свой изотопный состав до глубины нескольких километров.

Изотопное отношение азота в лунной породе, доставленной американским космическим кораблем, оказалось таким же, как в атмосфере Земли. В минералах и породах в среднем наблюдается обогащение изотопом ^{15}N по сравнению с атмосферой.

Для определения изменения изотопного отношения азота по сравнению с атмосферным азотом, который принимается за стандарт, применяется величина изотопного сдвига $\delta^{15}\text{N} = \frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ образца} - ^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ стандарта}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ стандарта}} \cdot 1000$. В изверженных породах изотопные сдвиги $\delta^{15}\text{N}$, по данным В. Ф. Волынца, И. К. Задорожного

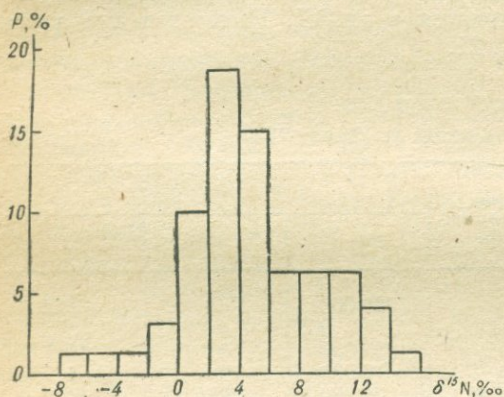


Рис. 14

Гистограмма значений $\delta^{15}\text{N}$ в минералах и породах (по В. Бауэру и Ф. Влотцка [353]).

рожного и К. П. Флоренского [47], изменяются в пределах от $-15,6$ в образце риолита до $+30,9$ ‰ в обсидиане. По данным Р. С. Скалана, изотопное отношение, измеренное в 12 минералах, в среднем составляет $+1,9$ ‰; для 21 образца изверженных пород среднее изотопное отношение составляет $+4,7$ ‰. К. И. Майн получил для 11 изверженных пород средний изотопный сдвиг $+4,0$ ‰. Какой-либо корреляции с составом и генезисом магматической породы изотопного сдвига азота исследования В. Ф. Волынца, И. К. Задорожного и К. П. Флоренского не показали. Однако они подтвердили вывод К. И. Майна, что с уменьшением содержания азота в породах увеличивается концентрация тяжелого изотопа ^{15}N . Интересно отметить, что $\delta^{15}\text{N}$, измеренное в 2 метеоритах (в Техасе и Нью-Мексико, США), равнялось $+4,2$ и $+2,1$ ‰ соответственно, что весьма близко к значениям изотопного сдвига в изверженных горных породах (рис. 14).⁹

Изучение изотопных соотношений азота в нефти и газе показало, что количество тяжелого изотопа ^{15}N в природном газе ниже, чем в нефти [383]. Так, изотопный сдвиг $\delta^{15}\text{N}$, измеренный в газах Оклахомы, Миссисипи и Техаса (24 образца), варьировал в пределах от $-2,1$ до $-10,5$ ‰, в то время как в пробах нефти из тех же скважин эта величина находилась в пределах от $+1,0$

до +6,7 ‰. Те природные газы, которые обогащены изотопом ^{15}N , как правило, не связаны с нефтью [47]. Так, например, в свободном газе месторождения Слохтерен (Нидерланды), состоящем из 82% метана и 15% азота, $\delta^{15}\text{N}$ составляет +18 ‰.

Т. Хоеринг и Г. Мур [383] показали, что разделение изотопов может быть результатом потока и миграции азота через пористую структуру, подобную песчанику. Результаты, полученные этими исследователями, были подтверждены исследованиями Эйхмана и других на севере Германии, которые также обнаружили отрицательные значения $\delta^{15}\text{N}$ в нефтяном газе и положительные значения в нефти. В образцах сухого газа из различных горизонтов газового месторождения было отмечено постоянство изотопного состава азота [353].

Результаты исследований изотопных отношений азота в природных газах и нефтях Ю. В. Мухин [187] предложил использовать для оценки перспектив нефтеносности ловушек: если азот содержит большее количество легкого изотопа по сравнению со стандартом ($\delta^{15}\text{N}$ изменяется от 0 до $-1,4$ ‰), то можно утверждать, что он не связан с залежами нефти; если же азот обогащен тяжелым изотопом ($\delta^{15}\text{N}$ от 0 до $+1,5$ ‰), то под скоплением газа возможно присутствие нефти.

В 7 высокогелиеносных газах Северной Америки (табл. 22) Л. Струдом, Т. Мейером и Д. Эмерсоном [417] были исследованы изотопные отношения $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$. Как видно из таблицы, в 4 образцах газа изотопное отношение мало отличается от атмосферного; в газе месторождений Тейбл-Меза, Пинта Доум и Свифт-Каррент изотопное отношение выше, чем в атмосферном воздухе. Эти месторождения характеризуются наиболее высоким содержанием азота в газе. Данные таблицы соответствуют полученному для магматических пород выводу К. И. Майна об увеличении концентрации тяжелого изотопа ^{15}N с уменьшением содержания азота в породе.

ТАБЛИЦА 22
Изотопное отношение $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ в гелиеносных газах
Северной Америки [417]

Месторождение	Концентрация в газе, %		$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$
	He	N ₂	
Клиффсайд, штат Техас, США	1,9	24,3	273,0
Панхэвдл, штат Техас, США	1,1	15,4	271,2
Кейес, штат Оклахома, США	2,2	26,0	274,1
Отис, штат Канзас, США	1,6	15,8	273,0
Тейбл-Меза, штат Нью-Мексико, США	5,4	68,4	287,0
Пинта Доум, штат Аризона, США	8,4	89,6	285,3
Свифт-Каррент, провинция Саскачеван, Канада	2,0	97,5	280,2
Атмосферный воздух			$273,0 \pm 2,0$

В газе угольных шахт $\delta^{15}\text{N}$ варьирует в интервале от $-3,3$ до $+2,8\text{‰}$, причем преобладают отрицательные значения порядка от -1 до $-1,4\text{‰}$.

Изотопные отношения азота в возгонах со дна кратера действующих вулканов (Везувия, Этны, Парикутина и Камчатки), которые, как полагают, связаны с азотом глубинного происхождения, наиболее высокие (от $+11,0$ до $+13,0\text{‰}$). Самое низкое содержание изотопа ^{15}N наблюдается в низкотемпературных фумаролах Южной Камчатки, где $\delta^{15}\text{N}$ колеблется от $-25,0$ до $-31,0\text{‰}$, причем с увеличением степени окисленности вод уменьшается концентрация изотопа ^{15}N [47].

Происхождение азота. Вопрос о происхождении азота в природных газах является проблематичным. Исследователями рассматривается несколько гипотез генезиса азота. Одна из наиболее ранних гипотез принадлежит Ш. Муре, который полагал, что азот — это первичный газ, захваченный из космоса во время образования Земли. Однако в настоящее время наиболее признанными являются гипотезы биохимического происхождения азота за счет разложения азотных соединений бактериями и глубинного происхождения из глубокозалегающих частей земной коры и мантии.

В недрах Земли существует несколько источников азота [91]. Какая-то часть его может происходить из атмосферного воздуха, захваченного во время осадконакопления, или поступившего в осадочную толщу в виде растворенного в воде. Для того чтобы определить долю азота воздушного происхождения, Ш. Муре применяет отношения Ar/N_2 , полагая, что весь аргон воздушного происхождения.

$$a = \left(\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2} \right)_{\text{газ}} : \left(\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2} \right)_{\text{возд}}$$

Если $a = 1$, то азот воздушного происхождения, если $a < 1$, то иного происхождения. Однако, поскольку в газе содержится радиогенный аргон, и порой в весьма значительном количестве, например до $98,6\%$ в газе гелиево-азотного месторождения Тейбл-Меа в штате Нью-Мексико, США, применять это соотношение можно только в том случае, когда из общего количества аргона исключен аргон радиогенный. Тогда, по методике М. С. Гуревича [91], та часть азота, которая не компенсируется воздушным аргоном, должна иметь неатмосферное происхождение.

По данным Р. Цартмана и Дж. Вассербурга [421], доля неатмосферного азота увеличивается с возрастом вмещающих отложений. Так, в отложениях палеогена доля неатмосферного азота составляет $73,7$, в мезозойских отложениях $87,2$, в отложениях палеозойского возраста $91,2\%$.

Основным источником азота в осадочной толще является органическое вещество, из которого он может быть выделен биохимическим и химическим путями. При разложении микроорганиз-

мами белковых веществ растительного и животного происхождения образуются аминокислоты, аммиак и соли азотной и азотистой кислот. Свободный азот выделяется при восстановлении нитратов денитрифицирующими бактериями.

При метаморфизме органическое вещество пород разрушается, что приводит к выделению азота главным образом в виде аммония. Последний может накапливаться в глинах и слюдах, но под действием высокой температуры он вместе с другими летучими компонентами теряется породой.

Небольшое количество азота присутствует в некоторых радиоактивных минералах, из которых он может выделяться путем диффузии. С. К. Линд считал, что α -частицы вызывают радиоактивный распад азотных соединений. В последнее время теория С. К. Линда была поддержана работами Н. А. Еременко, В. Ф. Волынца и др. [219], которые полагают, что радиоактивное излучение благоприятствует кинетике высвобождения молекулярного азота из связанного состояния.

Возможность поступления азота из глубокозалегающих слоев Земли в настоящее время признается большей частью исследователей. Еще в 1921 г. поступление в недра глубинного азота рассматривал Дж. Роджерс. В. И. Вернадский полагал, что воды, связанные с вулканической деятельностью, содержат азот глубинного происхождения. Большую роль поствулканических эксталяций в образовании азота атмосферы признавал А. П. Виноградов [91]. Югстер и Муноз показали [261], что аммониевые силикаты (слюды) в результате термического разложения или катионного обмена выделяют аммиак и азот и могут быть их источником в атмосфере.

В пользу возможности поступления в недра глубинного азота свидетельствует общее высокое содержание его в мантии; по данным В. Бауэра и Ф. Влотцка [353], оно равно $5,6 \cdot 10^{16}$ т. Азот и азотсодержащие соединения выделяются при вулканической деятельности. По данным Крейчи-Графа, газы вулкана Килауэа содержали до 94% азота. В кимберлитовых трубках взрыва было обнаружено до 85% азота в газах [261].

Азот в значительных количествах содержится в газах закрытых пор изверженных пород. Так, по данным В. А. Соколова [281], в газах, выделяемых из кварцевых порфиров Северного Кавказа при их измельчении, содержится до 75% азота, в пегматитах Западного Тянь-Шаня — около 66, в кварцевых альбитофирах Урупского медноколчеданного месторождения — 58,4. Характерно, что высокое содержание азота в газах закрытых пор изверженных пород часто сопровождается высоким содержанием водорода и двуокиси углерода.

Возможно, в решении вопроса о глубинном генезисе азота поможет дальнейшее изучение его изотопии. Как уже отмечалось, с увеличением общего содержания азота в изверженных породах и некоторых свободных газовых скоплениях наблюдается

уменьшение концентрации тяжелого изотопа ^{15}N . Интересны в этом отношении газы месторождений Тейбл-Меца и Свифт-Каррент. Эти газы, характеризуясь аномальной изотопией азота (см. табл. 22), в то же время обладают весьма высокими содержаниями азота, гелия и радиогенного аргона: содержание Ar_p в газе месторождения Тейбл-Меца составляет 98,6, месторождения Свифт-Каррент — 93,2%. Оба месторождения залегают в отложениях нижнего палеозоя на большой глубине (свыше 2000 м); причем продуктивный горизонт месторождения Свифт-Каррент залегает непосредственно на докембрийском кристаллическом фундаменте; продуктивные отложения месторождения Тейбл-Меца удалены от фундамента на расстояние не более 150 м, при этом месторождения приурочены к районам интрузивной деятельности. Поэтому в данных случаях есть основания предполагать глубинное происхождение азота.

§ 13

ГРУППА ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Гелий He , неон Ne , аргон Ar , криптон Kr , ксенон Xe и радон Rn — инертные газы, входящие в нулевую группу Периодической системы. Химических соединений в естественных условиях они практически не дают, поэтому получили название недействительных, безвалентных, благородных. Радон — радиоактивный газ, распадающийся с периодом полураспада 3,823 суток. В природных газовых смесях инертные газы присутствуют повсеместно, но наиболее тяжелые из них в крайне незначительном количестве.

История открытия инертных газов любопытна. Первым из них в 1868 г. был обнаружен гелий по ярко-желтой линии D_3 в спектре солнечной короны. Жансен и Локьер наблюдали ее одновременно, но Жансен считал, что это модификация водорода, а Локьер, — что это новое вещество, которому он предложил имя гелий (от греческого слова гелиос — солнечный). Аргон был открыт Рэлеем и Рамзаем при исследовании азота, полученного из воздуха химическим путем. Несовпадение плотности этого газа при различных способах получения натолкнуло этих ученых на идею о присутствии в воздухе какого-то тяжелого инертного газа, который и был выделен ими в 1894 г. и назван аргоном, что означает по гречески «ленивый», «недействительный». В следующем же 1895 г. Рамзай, изучая газ, выделенный из урансодержащего минерала клевета, обнаружил в его спектре линию гелия. Так впервые этот газ был выявлен и изучен на Земле.

В 1898 г., исследуя спектр летучих фракций жидкого воздуха, Рамзай обнаружил новые спектральные линии неона, т. е. «нового», по гречески, криптона — «скрытного» и ксенона — «незнакомого». Позже все они были выделены и изучены.

Последний из инертных газов — радон — был открыт Дорном и Дебьерном в 1900 г. при исследовании продуктов радиоактивного распада радия.

Истины ради следует отметить, что аргон впервые был выделен Кавэндишем почти на столетие раньше даты его открытия, а именно в 1785 г. При воздействии электрическими разрядами на воздух и поглощении щелочами азота постоянно оставался газовый пузырь объемом около 1/120 первоначального объема воздуха. Но Кавэндиш не объяснил и не опубликовал результатов своих исследований. А Гиллебрант значительно раньше Рамзая обнаружил спектр гелия в газе, выделенном из уранинита, но не поверил этому, отнеся результат к экспериментальной ошибке.

Распространенность инертных газов крайне неравномерна. В воздухе наиболее распространен аргон, а в природных газах — гелий. В табл. 23 приведен состав сухого воздуха. Количество инертных газов в атмосфере оценивается в тоннах примерно следующим образом: He $4 \cdot 10^{10}$, Ne $7 \cdot 10^{11}$, Ar $4 \cdot 10^{14}$, Kr $2 \cdot 10^{10}$, Xe $1 \cdot 10^9$, Rn $5 \cdot 10^2$. Сведения об относительной распространенности инертных газов в земной коре и во Вселенной приведены в табл. 24.

ТАБЛИЦА 23
Состав сухого воздуха

Компонент	Содержание, %		Компонент	Содержание, %	
	по объему	по массе		по объему	по массе
O ₂	20,946	23,139	He	$5,239 \cdot 10^{-4}$	$0,724 \cdot 10^{-4}$
N ₂	78,084	75,521	Kr	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,934	1,288	Xe	$0,86 \cdot 10^{-5}$	$0,39 \cdot 10^{-4}$
CO ₂	0,033	0,050	Rn	$0,60 \cdot 10^{-19}$	$0,70 \cdot 10^{-18}$
Ne	$1,818 \cdot 10^{-3}$	$1,267 \cdot 10^{-3}$			

ТАБЛИЦА 24
Распространенность инертных газов [362]

Элемент	В земной коре, включая океан и атмосферу, в атомах элемента на 10^4 атомов Si	Во Вселенной, в атомах элемента на 10^4 атомов Si	Отношения
He	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^{-11}$
Ne	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^{-9}$
⁴⁰ Ar	$9,42 \cdot 10^{-2}$	~ 0	—
³⁶⁺³⁸ Ar	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^3$	$2,52 \cdot 10^{-7}$
Kr	$2,45 \cdot 10^{-6}$	0,513	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Xe	$2,39 \cdot 10^{-7}$	0,040	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Si	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	1

Большая часть инертных газов на земле радиогенного происхождения. Это либо дочерние продукты распада радиоактивных элементов, либо продукты ядерных реакций.

Происхождение ряда изотопов инертных газов остается неясным. Часть инертных газов, первозданных по своему происхождению относительно планетарного вещества, сохранилась в глубинных недрах Земли и постепенно выделяется в атмосферу при различных процессах дегазации.

Наибольшее практическое значение из всей группы инертных газов, встречающихся в составе природных газов, имеют лишь гелий и радон: гелий как весьма ценная в промышленном отношении примесь к природным газам, присутствующая в них иногда в достаточно большом количестве (до 7—8%), а радон главным образом как высокоактивный, естественный бальнеологический фактор в курортологии. Неон, аргон, криптон и ксенон извлекаются в промышленных масштабах из воздуха, в котором эти газы содержатся в более высоких концентрациях, чем в природных газах осадочной толщи.

Именно этим определилось и состояние изученности геологии этих газовых компонентов: наиболее высокое для гелия, сравнительно высокое для аргона в связи с его использованием как геохимического показателя геологических процессов и крайне низкое для неона, криптона и ксенона, исследование закономерностей распространения которых начато лишь совсем недавно, да и то ведется спорадически.

Гелий

Космическая распространенность гелия очень высока: 23% общей массы звезд, планетарных туманностей и межзвездного газа. Он по распространенности занимает второе место после водорода. В табл. 25 приведены сведения о распространенности гелия во Вселенной и на Солнце в сравнении с другими элементами.

ТАБЛИЦА 25

Распространенность гелия во Вселенной и на Солнце [338]

Элемент	Распространенность		Спектр излучения	
	Вселенная	Солнце	солнечного	галактического
${}^2\text{He}$	150	—	107 ± 14	48
${}^6\text{C}$	0,17	0,6	$0,59 \pm 0,07$	1,8
${}^7\text{N}$	0,31	0,1	$0,19 \pm 0,04$	He более 0,8
${}^8\text{O}$	1,0	1,0	1,0	1,0
${}^{10}\text{Ne}$	0,40	—	$0,13 \pm 0,02$	0,30
${}^{11}\text{Na}$	0,001	0,002	—	0,19
${}^{12}\text{Mg}$	0,042	0,027	$0,043 \pm 0,011$	0,32
${}^{13}\text{Al}$	0,002	0,002	—	0,06
${}^{14}\text{Si}$	0,046	0,035	$0,033 \pm 0,011$	0,12

На Земле распространённость гелия ниже, чем во Вселенной, примерно на 10 порядков. Его дефицит объясняется утратой вместе с другими летучими элементами ещё в начальном периоде формирования планеты.

Известно два стабильных изотопа гелия ^3He и ^4He с крайне неравномерной распространённостью: высокой для ^4He и значительно более низкой для ^3He . В гелии Земли величина отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет для атмосферного воздуха $1,4 \cdot 10^{-6}$, для литосферы, в том числе и залежей природного газа, $10^{-9} - 10^{-6}$, для более глубоких геосфер $10^{-5} - 10^{-4}$. В космических объектах относительное содержание ^3He несколько больше, чем в земных, особенно в железных метеоритах, для которых отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет нередко 10^{-1} , в хондритах и образцах лунных пород оно несколько ближе к земному ($10^{-3} - 10^{-4}$) [122].

На рис. 15 приведена схема изменения изотопного состава гелия в природе. Широкие колебания изотопного состава гелия Земли обусловлены наличием нескольких различных источников его образования.

Основным в земной коре является ^4He , образующийся при α -распаде естественных радиоактивных элементов. Главные генераторы гелия — это ^{238}U , ^{235}U и ^{235}Th . При распаде одного ядра каждого из этих элементов образуется соответственно 8; 7 и 6 ядер гелия. Помимо урана и тория ответствен за образование ^4He также и ещё целый ряд α -распадающихся радиоизотопов, но среди них только самарий генерирует сравнительно заметное его количество, а именно $4 \cdot 10^5$ г/год (табл. 26), тогда как уран и торий

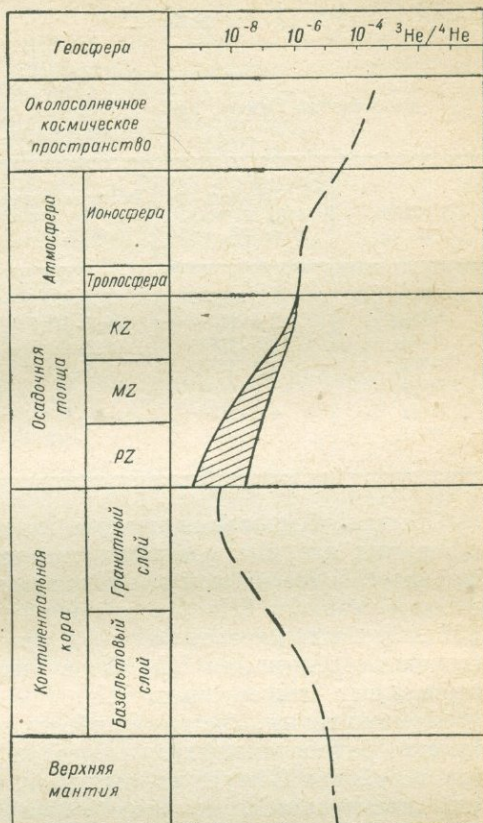


Рис. 15

Схема изменения отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в континентальной литосфере.

Протяжённость геосфер дана вне масштаба. Штриховой линией показаны предполагаемые значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ [122].

при современном их распространении в земной коре генерируют около $2,6 \cdot 10^9$ г/год, а в целом по Земле $5,25 \cdot 10^9$ г/год [349]. Масштабы генерации тяжелого изотопа гелия в прошлые эпохи были примерно в 2,5—3,5 раза выше благодаря экспоненциальному закону радиораспада.

ТАБЛИЦА 26

Количество гелия, генерируемого одиночными радиоизотопами в земной коре [338]

Изотоп	Период полураспада, год	Распространенность в земной коре, г/г	Количество ${}^4\text{He}$	
			за 1 год, г	за $4,5 \cdot 10^9$ лет, м^3
${}^{142}\text{Ce}$	$5 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	40	$9 \cdot 10^8$
${}^{144}\text{Nd}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	130	$3 \cdot 10^9$
${}^{147}\text{Sm}$	$1,25 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{13}$
${}^{152}\text{Cd}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8	$2 \cdot 10^8$
${}^{156}\text{Dy}$	$2 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-10}$	0,8	$2 \cdot 10^7$
${}^{174}\text{H}$	$4,3 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{-10}$	1,2	$3 \cdot 10^7$
${}^{190}\text{Pt}$	$7 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{-13}$	0,4	$1 \cdot 10^7$

Объемы образования легкого изотопа гелия ${}^3\text{He}$ при самопроизвольных ядерных реакциях значительно меньше, чем ${}^4\text{He}$, что связано с более низкой проницаемостью энергетического барьера по отношению к ${}^3\text{He}$ (по сравнению с ${}^4\text{He}$ на 9—11 порядков) [338]. Это находит свое подтверждение в фактически наблюдаемых величинах отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ в земном гелии, резко дискриминированных относительно ${}^3\text{He}$.

Помимо гелия, постоянно образующегося на Земле в процессе распада радиоактивных элементов и ядерных реакций в глубинных геосферах Земли, по-видимому, присутствует еще и первичный космогенный, сохранившийся со времени формирования планеты. Каждому из источников гелия свойственно резко различное соотношение изотопов. В гелии, связанном с процессами радиоактивного распада, абсолютно преобладает ${}^4\text{He}$. Поэтому именно в урановых минералах замерена самая низкая величина ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, равная 10^{-10} — 10^{-9} . В гелии, содержащем заметную примесь глубинного компонента, например в газах эруптивных источников, существенно повышается доля ${}^3\text{He}$ в его составе, величина отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ достигает при этом 10^{-5} .

Измеряемые в различных земных геологических объектах необычно широкие по сравнению с другими элементами вариации изотопного состава гелия объясняются неравнозначностью вклада того или иного его источника в общий баланс He в каждом из отдельных объектов.

Отражением комплекса действия всех источников и процессов гелиякопления в трещинно-поровом пространстве земной коры

является гелиевый фон недр, а местное преобладание какого-либо из источников поступления гелия, сопровождающееся возникновением градиента концентраций относительно окружающего фона, является локальной гелиевой аномалией.

В своей основе гелиевый фон какого-либо объема пористого пространства пород — это функция трех основных переменных: возраста пород, их радиометрической характеристики и проницаемости. Рассмотрим влияние отдельных этих факторов на формирование величины напряженности гелиевого поля.

С использованием схемы основных типов строения земной коры и ее главных структурных элементов были подсчитаны удельные гелиегенерирующие возможности пород на различных участках коры с учетом их радиометрической характеристики. Они оказались весьма неодинаковыми (табл. 27). Для столба породы площадью 1 м^2 и протяженностью 30 км от дневной поверхности они составляют, $\text{см}^3 \text{ He/год}$:

0,006 для океанической впадины;

0,018 для передового прогиба в геосинклинальной области;

0,034 для молодых платформ;

0,053 для древних платформ,

т. е. гелиегенерационные потенциалы этих различных геоструктур соотносятся друг с другом только в зависимости от состава слагающих их пород примерно как 9 : 6 : 3 : 1 от древних участков континентов к океаническим впадинам.

Величина гелиевого потенциала или напряженность гелиевого поля коры определяется, естественно, не только гелиегенерационными возможностями пород, но также длительностью этого процесса, т. е. практически возрастом пород, который также весьма неодинаков. Для тех же участков коры, для которых был рассчитан гелиегенерационный потенциал, но на меньшую глубину (10 км), был рассчитан суммарный сингенетичный гелиевый потенциал, сформировавшийся за время существования пород. При расчете, носящем ориентировочный характер в связи с проблематичностью целого ряда параметров, учтены различия в возрасте пород фундамента и осадочной толщи. Под возрастом фундамента при этом принято время, прошедшее после последнего интенсивного термодинамометаморфизма, в результате которого произошла существенная дегазация пород и потеря гелия, накопленного породами ранее. Возраст пород осадочной толщи принят тем же, что и пород фундамента, но они отличаются от последних значительным объемом потерь гелия при процессах выветривания и дезинтеграции. Рассчитанный суммарный гелиевый потенциал верхней зоны коры мощностью 10 км составляет в геосинклинальной области 0,26, на территории молодой платформы 3,31 и древней — 25,37 м^3 (табл. 28). Исследование величин фактической гелиеизности пластовых вод в различных геоструктурных регионах показало столь же четкое различие в содержаниях гелия, что и в рассчитанной выше схеме. Если принять

Сингенетичные гелиегенерационные возможности различных уча

Участок разреза коры	Состав слоя	Средняя плотность, г/см ³	Мощность слоя, 10 ³ м	Масса столба породы (воды) площадью 1 м ² , 10 ⁹ г	Среднее радиоактив	
					U	
Океаническая платформа	Вода	1,0	5	5	3,0 · 10 ⁻⁹	
	Осадки	2,0	2	4	1,3 · 10 ⁻⁶	
	Базальты	2,8	4	11,2	1,0 · 10 ⁻⁶	
	Перидотиты	3,2	19	60,8	0,1 · 10 ⁻⁶	
Геосинклинальный пояс, крайнее море	Вода	1,0	3	3	3,0 · 10 ⁻⁹	
	Осадки	2,0	8	16	2,8 · 10 ⁻⁶	
	Базальты	2,8	11	30,8	1,0 · 10 ⁻⁶	
	Перидотиты	3,2	8	25,6	0,1 · 10 ⁻⁶	
Континентальная платформа молодая	Осадки	2,2	2	4,4	3,0 · 10 ⁻⁶	
	Граниты	2,6	10	26	3,2 · 10 ⁻⁶	
	Базальты	2,8	17	47,6	0,9 · 10 ⁻⁶	
	Эклогиты	3,3	1	3,3	0,07 · 10 ⁻⁶	
Континентальная платформа, древняя	Осадки	2,3	2	4,6	3,2 · 10 ⁻⁶	
	Граниты	2,7	18	48,6	3,5 · 10 ⁻⁶	
	Базальты	2,8	10	28	0,9 · 10 ⁻⁶	

за основу для сопоставления зону среза на глубине 1000 м от земной поверхности, с тем чтобы уменьшить влияние вторичных как поверхностных, так и глубинных факторов, то гелиеносность вод, насыщающих поровое пространство осадочных пород на территории древних и молодых платформ и геосинклинальных областей составит в среднем 0,045; 0,18 и 0,05 см³/л, т. е. будет находиться в том же отношении 9 : 3, 6 : 1, что и величины отношений возраста вмещающих отложений — 10 : 3, 3 : 1 (пермь-карбон — 300, нижний мел — 100 и олигоцен — 30 млн. лет). Примерно в том же отношении находятся и данные фактической средней по осадочной толще гелиеносности пластовых вод древних и молодых платформ: 0,64 и 0,24 см³/л (по данным соответственно 592 и 1193 определений).

Степень проницаемости отражает масштабы действия внешних факторов на величину напряженности гелиевого поля. Это могут

стгов земной коры (для 30-километрового столба сечением 1 м²)

содержание ных элементов, г/т	Удельная гелиегенерация слоев, см ³ / (г · год)			Суммарная удельная гелиегенерация столбом породы (вода) сечением 1 м ² , см ³ /год
	Th	U	Th + U	
2,0 · 10 ⁻¹¹	3,6 · 10 ⁻¹⁶	5,42 · 10 ⁻¹⁹	3,6 · 10 ⁻¹⁶	18 · 10 ⁻⁷
0,5 · 10 ⁻⁵	1,56 · 10 ⁻¹³	1,36 · 10 ⁻¹³	2,92 · 10 ⁻¹³	11,7 · 10 ⁻⁴
0,4 · 10 ⁻⁵	1,20 · 10 ⁻¹³	1,08 · 10 ⁻¹³	2,28 · 10 ⁻¹³	25,3 · 10 ⁻⁴
0,1 · 10 ⁻⁵	0,12 · 10 ⁻¹³	0,27 · 10 ⁻¹³	0,39 · 10 ⁻¹³	23,7 · 10 ⁻⁴
			Итого	60,7 · 10 ⁻⁴
2,0 · 10 ⁻¹¹	3,6 · 10 ⁻¹⁶	5,42 · 10 ⁻¹⁹	3,6 · 10 ⁻¹⁶	10,8 · 10 ⁻⁷
1,0 · 10 ⁻⁵	3,36 · 10 ⁻¹³	2,71 · 10 ⁻¹³	6,07 · 10 ⁻¹³	97 · 10 ⁻⁴
0,4 · 10 ⁻⁵	1,20 · 10 ⁻¹³	1,08 · 10 ⁻¹³	2,28 · 10 ⁻¹³	70 · 10 ⁻⁴
0,1 · 10 ⁻⁵	0,12 · 10 ⁻¹³	0,27 · 10 ⁻¹³	0,39 · 10 ⁻¹³	10 · 10 ⁻⁴
			Итого	177,0 · 10 ⁻⁴
1,0 · 10 ⁻⁵	3,6 · 10 ⁻¹³	2,71 · 10 ⁻¹³	6,31 · 10 ⁻¹³	27,8 · 10 ⁻⁴
1,6 · 10 ⁻⁵	3,84 · 10 ⁻¹³	4,34 · 10 ⁻¹³	8,18 · 10 ⁻¹³	213 · 10 ⁻⁴
0,4 · 10 ⁻⁵	1,08 · 10 ⁻¹³	1,08 · 10 ⁻¹³	2,16 · 10 ⁻¹³	103 · 10 ⁻⁴
0,07 · 10 ⁻⁵	0,08 · 10 ⁻¹³	0,02 · 10 ⁻¹³	0,10 · 10 ⁻¹³	0,33 · 10 ⁻⁴
			Итого	344 · 10 ⁻⁴
1,1 · 10 ⁻⁵	3,84 · 10 ⁻¹³	2,98 · 10 ⁻¹³	6,82 · 10 ⁻¹³	31,4 · 10 ⁻⁴
1,8 · 10 ⁻⁵	4,2 · 10 ⁻¹³	4,87 · 10 ⁻¹³	9,07 · 10 ⁻¹³	441 · 10 ⁻⁴
0,4 · 10 ⁻⁵	1,08 · 10 ⁻¹³	1,08 · 10 ⁻¹³	2,16 · 10 ⁻¹³	60,4 · 10 ⁻⁴
			Итого	535,8 · 10 ⁻⁴

быть экзогенные поступления атмосферного гелия вместе с инфильтрующимися водами, но могут быть и эндогенные поступления ювенильного или корового гелия из пород фундамента.

Проницаемость вместе с другими физическими параметрами отражает условия высвобождения гелия в поровое пространство и его миграцию, выражающуюся не только в субвертикальном оттоке гелия вверх, но и его притоке из других зон.

В результате проявления активных процессов преобразования вещества как в пограничных с мантией участках нижней части коры, так и внутри мантии возникают динамические зоны с повышенной проницаемостью коры. Магма сквозь магматические растворы, парогазовые эманации и другой глубинный материал проникает по глубинным разломам в земную кору и на ее поверхность, вызывая к действию различные вторичные процессы в коре типа гранитизации, базификации и т. п.

ТАБЛИ
Ориентировочная оценка сингенетического гелиевого по-
(для 10-километрового стол

Участок разреза коры	Состав слоя	Мощность слоя, км	Плотность, г/см ³	Масса слоя, 10 ⁹ г	Удельная гелиегенерация слоем, см ³ /г·год (по табл. 27)
Геосинклинальный пояс, окраинное море	Вода Осадки	3	1,0	3	$3,6 \cdot 10^{-16}$
		7	2,0	14	$6,07 \cdot 10^{-12}$
Континентальная молодая платформа	Осадки Граниты	2	2,2	4,4	$6,31 \cdot 10^{-13}$
		8	2,6	20,8	$8,18 \cdot 10^{-13}$
Континентальная древняя платформа	Осадки Граниты	2	2,3	4,6	$6,82 \cdot 10^{-13}$
		8	2,7	21,6	$9,07 \cdot 10^{-13}$

Основным следствием всех этих процессов с точки зрения динамики гелия будет не только привнос дополнительных его количеств вместе с глубинным материалом, что легко фиксируется по изотопным аномалиям, но также и массовое его высвобождение из нарушенных объемов коры вследствие термодинамометаморфизма.

Корреляция между проницаемостью коры и гелиевым потенциалом в ее осадочной оболочке носит достаточно жесткий прямой линейный характер.

Геоструктурное многообразие в строении литосферы предопределяет собой и множественность различий в реальных условиях формирования гелиевого потенциала трещинно-порового пространства осадочной оболочки. Как показало изучение гелиеносности флюидов, все основные геоструктурные элементы коры четко отличаются друг от друга по величине гелиевых концентраций. Эти отличия заметны при исследовании как площадной, так и вертикальной гелиевой зональности. Величина гелиеносности флюидов резко изменяется в зависимости от того, приурочен ли объект исследования к океанической или континентальной части коры, находится он на древнем или молодом щите или в геосинклинальной области, велика ли мощность осадочной толщи, какова проницаемость коры и т. п.

Практически наиболее изученной частью коры являются осадочные бассейны. К ним приурочен основной объем фактического материала по исследованию гелиеносности природных газов.

тенциала в континентальном поверхностном слое Земли
ба пород сечением 1 м²)

Средний возраст слоя, 10 ⁹ лет	Суммарная удельная гелиегенерация слоя за время его существования, см ³ /г	Потери гелия, %	Остаточная удельная гелиегенерация в слое, 10 ⁻⁴ см ³ /г	Общее количество гелия в столбе пород, см ³
—	—	—	—	$1,5 \cdot 10^2$
0,1	$6,07 \cdot 10^{-5}$	70	0,183	$2,56 \cdot 10^5$
			Итого	$2,56 \cdot 10^5$
0,3	$1,89 \cdot 10^{-4}$	70	0,567	$2,48 \cdot 10^5$
0,3	$2,45 \cdot 10^{-4}$	40	1,47	$30,6 \cdot 10^5$
			Итого	$33,08 \cdot 10^5$
3,0	$20,4 \cdot 10^{-4}$	80	4,08	$18,7 \cdot 10^5$
3,0	$27,2 \cdot 10^{-4}$	60	10,9	$235 \cdot 10^5$
			Итого	$253,7 \cdot 10^5$

Одновременно с этим закономерности распределения гелия по разрезу осадочной толщи наиболее наглядно и достоверно отражают условия миграции его во всем их многообразии. Здесь сравнительно четко прослеживается и фронт внедрения глубинного диффузного гелиевого потока в осадочную толщу от поверхности фундамента, и поступление инфильтрующихся вод с атмосферным гелием, и перемещение его по разломам, различным дислокациям и гидрогеологическим окнам.

Вертикальная гелиевая зональность изучена наиболее четко в осадочных отложениях, хотя в общих чертах распространена повсеместно. В основе вертикальной гелиевой зональности подземных флюидов лежит подразделение поверхностной части коры на зоны с различным гидродинамическим режимом.

В верхней зоне активного гидрогеологического режима заметно влияние поверхностных факторов. В балансе гелия здесь преобладает атмосферный, поступающий с инфильтрующимися водами. Его немного, около $0,04 \cdot 10^{-3}$ см³/л, по изотопному составу он близок к атмосферному ($^3\text{He}/^4\text{He} = 1,4 \cdot 10^{-6}$). В зависимости от рельефа местности и гидрогеологической обстановки глубина распространения заметного влияния атмосферного гелия меняется в основном в пределах 50—100 м.

Следует отметить, что выделение зоны интенсивного поверхностного водообмена по данным концентрации гелия незатруднительно на территориях древних и даже молодых платформ, где различия в гелиеносности сингенетической и инфильтрационной

достаточно контрастны. Но в геосинклинальных областях, где седиментационная гелиеносность и гелиеносность, связанная с внедрением инфильтрационных вод с атмосферным гелием, практически неотличимы, гелиевый метод для выявления зоны активной гидросферы пригоден только в случае выполнения изотопных исследований.

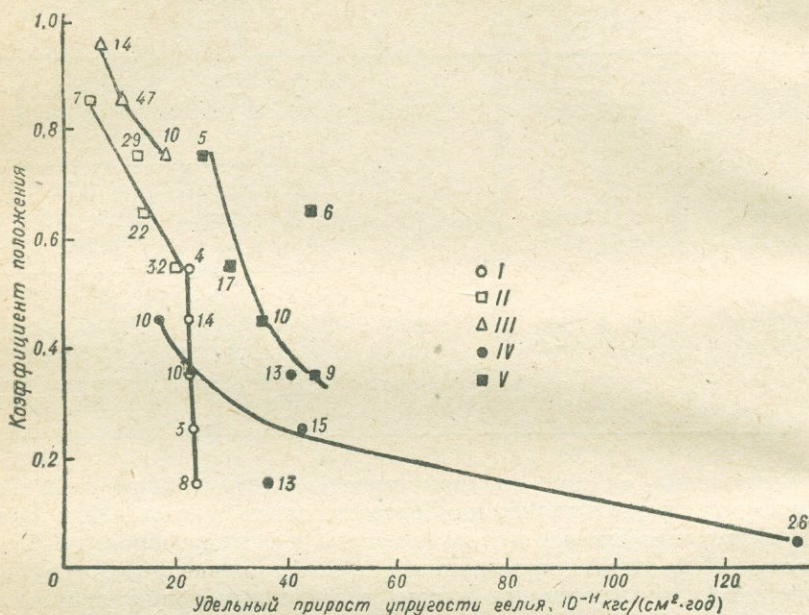


Рис. 16

Изменение удельного прироста упругости гелия в подземных флюидах одно-возрастных отложений палеозоя Русской платформы в зависимости от коэффициента их положения [348]).

Средний удельный прирост упругости гелия: I — в газовых залежах девона; II — в газовых залежах карбона; III — в газовых залежах перми; IV — в пластовых водах девона; V — в пластовых водах карбона.

Цифрами указано число точек, принятых при расчете удельного прироста упругости гелия.

Глубже зоны активного водообмена во всех изученных районах концентрация и упругость гелия с глубиной растет. Это может происходить и вследствие уменьшения подвижности вод, и увеличения времени их пребывания в осадочной толще, и увеличения возраста пород с глубиной и соответственно роста потенциального времени накопления гелия, и, наконец, поступления из фундамента. Реальность действия каждого из этих факторов несомненна; различия состоят лишь в превалирующем действии отдельных из них в различных зонах.

В срединной зоне осадочной оболочки, равноудаленной как от поверхностного влияния, так и от внедрения глубинного гелия,

преобладающим становится сингенетичный гелий. Его количество определяется гелиегенерационными возможностями толщи, т. е. ее возрастом и радиоактивностью. Количество гелия расчетное и фактическое с учетом диффузных потерь в этой зоне практически совпадают. Действительно, в соответствии с расчетами масштабы удельной гелиегенерации в поровом пространстве осадочной толщи

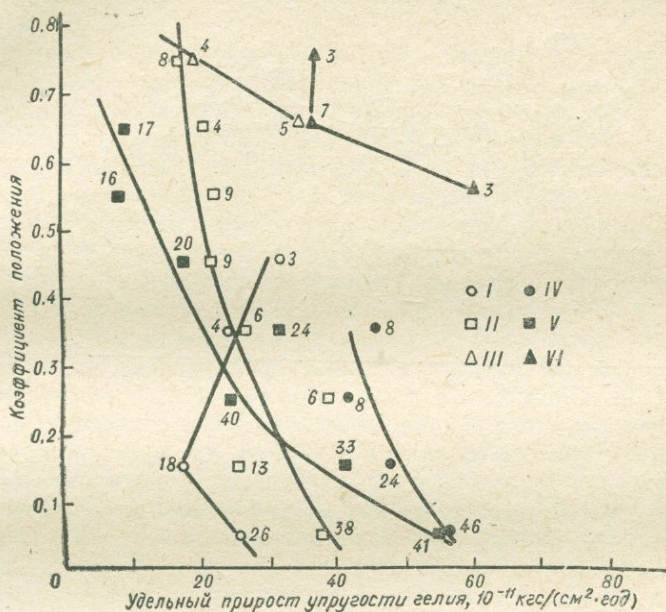


Рис. 17

Изменение удельного прироста упругости гелия в подземных флюидах разновозрастных отложений мезо-кайнозоя в зависимости от коэффициента их положения в осадочной толще [348].

Средний удельный прирост упругости гелия: I — в газовых залежах юры; II — в газовых залежах мела; III — в газовых залежах палеогена; IV — в пластовых водах юры; V — в пластовых водах мела; VI — в пластовых водах палеогена.

Цифрами указано число точек, принятых при расчете удельного прироста упругости гелия.

составляют $3 \cdot 10^{-9}$ см³/(л · год). Так, для осадочной толщи древней платформы расчетное удельное содержание гелия равно 0,88 см³/л, а фактическое, замеренное в 592 залежах Русской платформы, составило 0,64 см³/л. В мезозое Западно-Сибирской, Скифской и Туранской плит по данным 1193 залежей средняя гелиеносность равна 0,24, а расчетная — 0,30 см³/л.

На рис. 16 и 17 приведены данные о распределении фактических цифр удельных приростов содержания гелия в разновозрастных пластовых флюидах. В целом они близки к расчетной величине $3 \cdot 10^{-9}$ см³/(л · год) [53], хотя и отклоняются от нее, превышая ее в отложениях юры за счет внедрения из фундамента

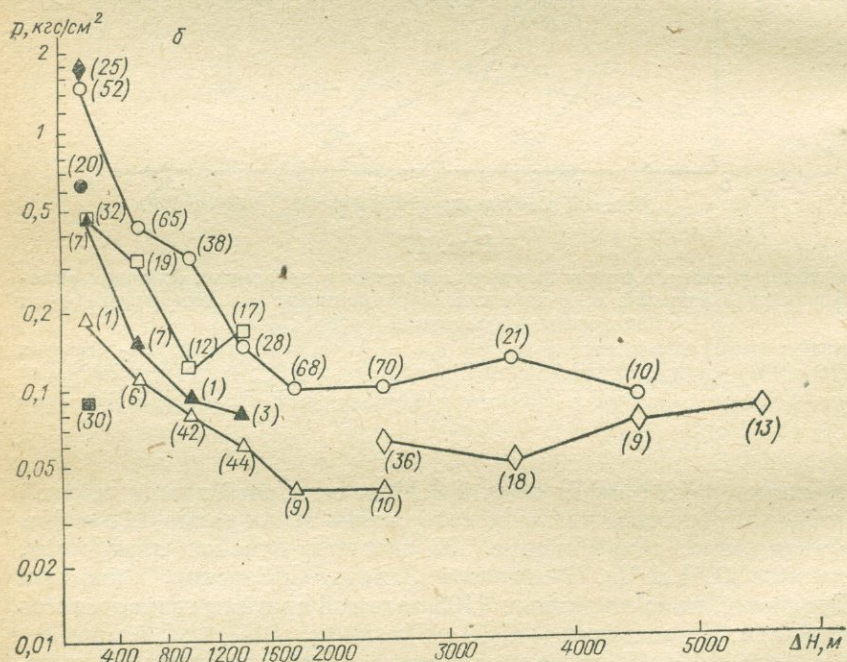
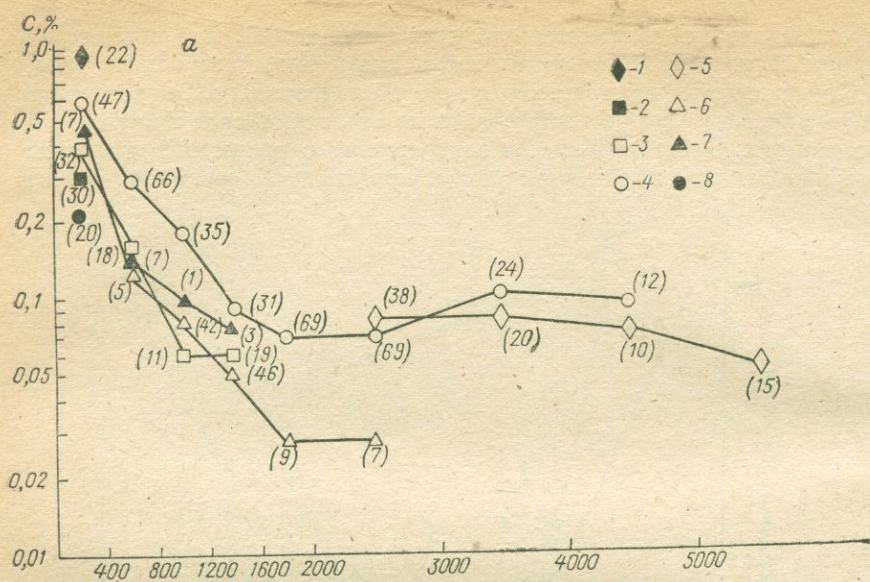


Рис. 18

Изменение средних концентраций (а) и упругостей (б) гелия в газовых залежах в зависимости от их удаления ΔH от докембрийского фундамента.

Отложения Северо-Американской платформы: 1 — ордовика, 2 — силура; отложения Северо-Американской и Русской платформ: 3 — девона, 4 — карбона, 5 — перми, 6 — мела; 7 — юра Северо-Американской платформы; 8 — нижний палеозой Сибирской и Африканской платформ.

Цифрами указано количество залежей.

эпигерцинских плит, и существенно снижаются в пермо-триасе за счет повышенных потерь гелия из этого самого верхнего, покровного, плаща отложений древних платформ.

В низах осадочной оболочки, вблизи пород кристаллического фундамента, гелиеносность определяется уже не только сингенетичным, но и коровым гелием, поступающим из пород кристаллического фундамента.

По данным Н. Л. Петровской [227], высота распространения фронта фонового стационарного гелиевого потока, внедряющегося в осадки палеозоя древних платформ из пород кристаллического фундамента меняется в пределах 800—1400 м (рис. 18). Особенно четкое влияние корового гелия на его баланс в осадочном чехле отмечается на высотах до 400 м от поверхности фундамента, но, конечно, при условии отсутствия возмущающего влияния внешних экзогенных факторов на формирующийся диффузный поток. Выше 1200 м над кристаллическими породами докембрийского фундамента его влияние на гелиевый баланс осадочной толщи вне зон развития дислокаций, как правило, не отмечается. Еще одним показателем внедрения глубинного гелиевого потока в осадки палеозоя из пород фундамента является закономерное возрастание величины удельного дебита гелия в поровое пространство осадочных пород по мере их приближения к фундаменту, вплоть до размеров, значительно превышающих расчетную величину, обусловленную его поступлением из осадочных пород (рис. 19).

Интересны с этой точки зрения также и данные о распределении величин коэффициента обогащения газовых залежей гелием. Под коэффициентом обогащения $K_{об}$ понимается отношение фактической концентрации гелия в газовой залежи к расчетной, обусловленной только радиоактивным распадом пород, поровое пространство которых заполнено газом [171]. На рис. 20 приведено распределение коэффициентов обогащения залежей гелием по данным большого числа газовых месторождений. Если принять, что процессы вторичного обогащения залежи гелием за счет различных процессов фазовых взаимодействий могут повысить коэффициент обогащения в наиболее оптимальных условиях до 300—400, то сравнительно большое количество залежей обогащены гелием еще больше, чем это реально за счет распада в осадочных породах и фазовых взаимодействий на контакте газ — вода. Многие залежи характеризуются коэффициентом обогащения гелием свыше 500. Причем большая часть из них связана с залежами, расположенными над гранитными и погребенными сводами и выступами. Практически все залежи с $K_{об}$ свыше 1000 расположены в непосредственной близости от докембрийского фундамента.

Естественно, что в районах выступов (подъемов) фундамента соответственно поднимается и зона влияния корового гелия на его баланс в осадочной оболочке. На рис. 21 приведена достаточно стандартная схема формирования гелиевого поля на уровне среза

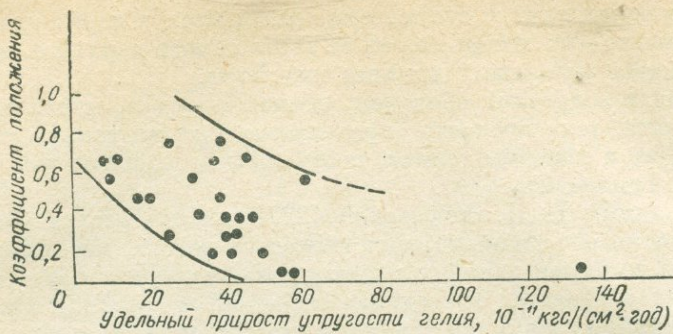


Рис. 19

Зависимость фактического удельного прироста упругости гелия в пластовых водах от коэффициента положения.

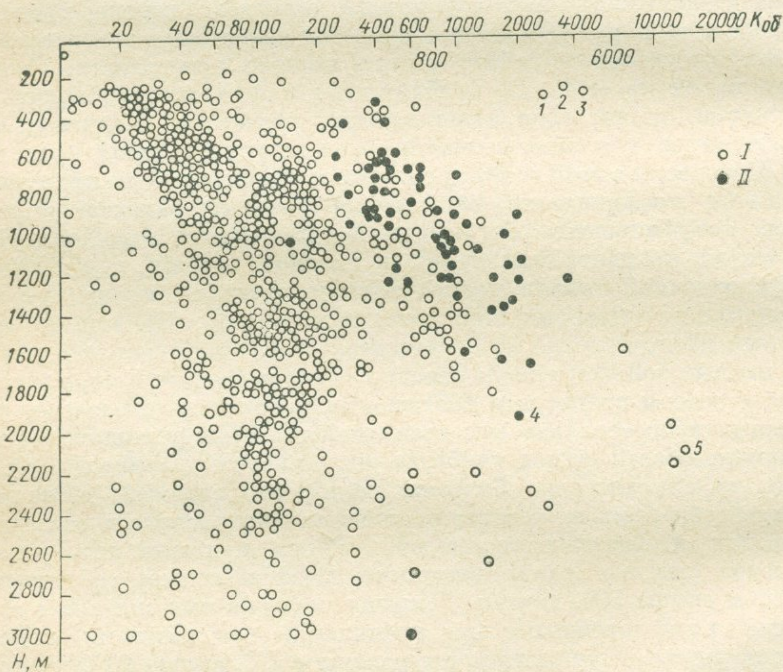


Рис. 20

Значения коэффициентов обогащения газовых залежей гелием.

I — газовые залежи вне выступовых гранитных сводов; II — газовые залежи, территориально приуроченные к погребенным гранитным хребтам и сводам.
 Месторождение: 1 — Модель Доум; 2 — Харлей Доум; 3 — Пинта Доум; 4 — Свифт-Каррент; 5 — Раттиснейк.

1000 м в условиях докембрийской платформы. Как видно на схеме, совокупное действие сингенетичного и корового гелия в районе выступа фундамента создает крупную положительную площадную аномалию в гелиевом поле на уровне среза. Эта аномалия при благоприятных условиях может прослеживаться и на поверхности.

Примеры, иллюстрирующие это влияние, весьма многочисленны. Особенно контрастны они в районах погребенных гранит-

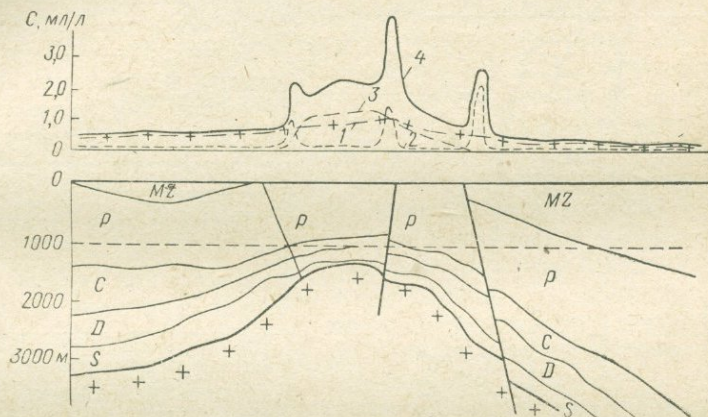


Рис. 21

Схема формирования результирующей гелиевого поля в трещинно-поровом пространстве осадочной толщи на уровне среза 1000 м.

1 — накопление сингенетичного гелия; 2 — поступление гелия, мигрирующего по разломам; 3 — воздействие восходящего гелиевого потока из пород фундамента; 4 — суммарное содержание гелия в поровом пространстве на уровне среза.

ных сводов фундамента. К примеру, в газах карбона Мидконтинента (Канзас, США) концентрация гелия свыше 0,4% отмечается в 87% случаев над погребенными поднятиями и только в 14% в остальных районах. В Западной Канаде больше 0,2% гелия отмечается в 53% залежей над погребенными сводами (Пис-Ривер, Свифт-Каррент, Суитграсс) и только в 6% залежах — вне их. На молодых плитах, где меньше не только продолжительность процесса диффузного внедрения корового гелия в породы осадочной толщи, но также и величина гелиевого градиента, высота фронта диффузионного гелиевого потока в осадочную толщу не превышает 200—300 м.

В геосинклинальных районах диффузное влияние глубинного гелия (корового и ювенильного) еще меньше, но зато расширяется его воздействие за счет конвекции и миграции.

В общем виде вертикальная гелиевая зональность, наблюдаемая в осадочной толще в платформенных бассейнах, близка к той, что дана на рис. 22. На ней четко выделяются 3 участка:

1) верхний — в переходной зоне от активного водообмена к затрудненному; содержание гелия здесь сравнительно резко возрастает от весьма низких величин, свойственных поверхностным и грунтовым водам, до средней сингенетичной гелиености;

2) средний — область сравнительно плавного нарастания содержания гелия с глубиной в соответствии с гелиегенерационными возможностями осадочной толщи;

3) нижний — область более резкого возрастания гелиености, обусловленного внедрением в осадочную толщу корового гелия из пород фундамента.

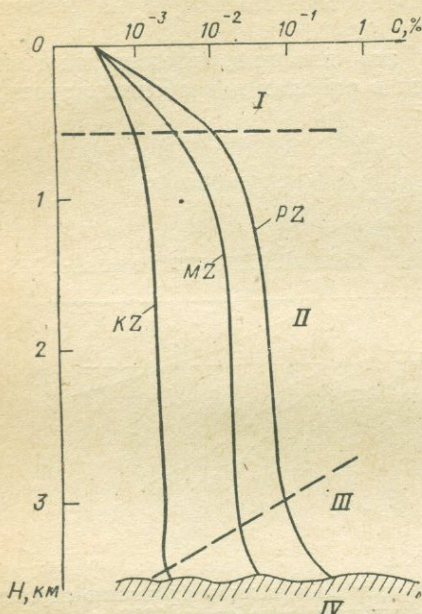


Рис. 22

Схема вертикальной гелиевой зональности в осадочной толще палеозоя, мезозоя и кайнозоя.

I — зона активного и повышенного водообмена в осадочных породах с гелием преимущественно атмосферного происхождения; II — зона затрудненного водообмена с преимущественно сингенетичным гелием радиогенного происхождения; III — зона затрудненного водообмена с гелием сингенетичным осадочным породам и поступающим из пород фундамента; IV — зона распространения пород кристаллического фундамента с гелием преимущественно радиогенного происхождения.

на более высокая концентрация, чем в окружающем зону дислокаций гелиевом фоне. Таковы приразломные гелиепроявления на территории щитов, платформ и прогибов. Связаны они обычно с поступлением гелия с больших глубин, но преимущественно из зоны коры. В случаях же поступления по раскрытым глубинным разломам гелия из мантии ожидать его повышенных концентраций в среденосителе (газ, парогазовая смесь, пароводяная смесь и т. п.) не приходится, хотя бы в связи с интенсивностью процессов газогенерации в глубинных реакторах и соответственно с действием

Нередко эта закономерная картина вертикального распределения гелия нарушается при наличии каких-либо возмущающих нормальное поле концентраций гелия. Наиболее действенны из них разломы. Транспортирующая роль разломов для гелия, мигрирующего из глубин, дренируемых этими разломами, достаточно известна и изучена. Примеры столь многочисленны, что нет необходимости приводить их. Хотя можно остановиться на одном из распространенных, но трудно индексируемых случаях поступления глубинного, и в частности ювенильного, гелия в осадочную оболочку.

Гелию, поступающему по разломам, обычно свойствен-

процесса разбавления. Глубинный гелий в таких случаях поступает по каналам планетарных разломов, но не индексируется повышенными концентрациями. Одним из примеров такого рода может быть названо газовое месторождение Тунгор, расположенное вблизи крупного планетарного разлома на о. Сахалин. Это месторождение, так же как и многие прочие газопроявления района, не отличается повышенными концентрациями гелия, его содержание в газах месторождения не превышает 0,002%, но отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет в нем $(580 \div 690) \cdot 10^{-8}$ (7 определений), что существенно выше атмосферного ($140 \cdot 10^{-8}$) и близко к этому отношению в эруптивных гелиепроявлениях Камчатки и Курильских островов $[(600 \div 1200) \cdot 10^{-8}]$. Попутно следует отметить, что другим газовым скоплениям Сахалина, и в частности соседнему, но более удаленному от разлома месторождению Колендо, при тех же содержаниях гелия свойственна более стандартная для молодых отложений величина $^3\text{He}/^4\text{He}$, составляющая $(41 \div 78) \cdot 10^{-8}$ (5 определений). Следовательно, можно сделать вывод, что в Тунгоре мы имеем дело с достаточно заметной примесью поступившего в залежь по разломам ювенильного гелия (около 6%), не индексируемого повышенной концентрацией, и такие случаи в областях современных интенсивных погружений, сопровождающихся активной эруптивной деятельностью, безусловно, не единичны.

Более стандартны все же случаи высокой концентрации гелия в приразломных зонах. Приведем один из возможных многочисленных примеров. Для давно известной газогелиевой провинции плато Колорадо характерным является практическое отсутствие гелия в газах молодых осадков межгорных бассейнов, удаленных от кристаллического фундамента плато на расстояние более 1200 м. Гелия в таких газовых скоплениях обычно не больше 0,04—0,07%.

Но вот месторождение Дуглас-Крик, удаленное от фундамента на 1500 м, обладает тем не менее высокой концентрацией (0,7%), что объясняется его расположением непосредственно на сбросе, рассекающем осадочную толщу до фундамента.

Таким образом, факторов, формирующих величину напряженности гелиевого фона в трещинно-поровом пространстве осадочных пород много. Выше были оценены лишь основные из них. Именно из этой множественности и вытекает то широкое меняющееся в пределах 3 порядков разнообразие концентраций гелия в залежах природных газов, которое фиксируется при изучении их гелиеносности.

Обширный фактический материал по гелиеносности залежей природных газов, накопленный при газоаналитических исследованиях во всем мире, свидетельствует о том, что промышленные запасы гелия в природных газах формируются преимущественно в палеозойских отложениях древних платформ. В них преобладают газы с концентрацией гелия 0,05—0,20%. В природных

газах мезозоя преобладает концентрация гелия 0,01—0,05%, а в третичных отложениях обычно ниже 0,01%.

Высокая промышленная ценность гелия как компонента-примеси в составе залежей природных газов обусловила и сравнительно высокую изученность его распределения в осадочной оболочке [348, 237]. Но одновременно с этим выявилась ограниченная в мировом масштабе возможность прироста запасов этого элемента в месторождениях с высоким качеством гелиевого сырья и крупными запасами. Если ориентироваться на классификацию промышленных месторождений гелия, приведенную в табл. 29, то можно подчеркнуть, что к настоящему времени выявлено сравнительно небольшое число крупных гелиевых месторождений, газы которых содержат более 0,1% гелия и одновременно характеризуются крупными запасами, превышающими 50 млн. м³ гелия или, в минимуме, 50 млрд. м³ газа. Все они расположены в пределах древних платформ, в частности в нефтегазоносных толщах Русской, Сибирской, Африканской и Северо-Американской платформ.

ТАБЛИЦА 29

Классификация промышленных месторождений гелия

По масштабу запасов		По качеству сырья	
Запасы гелия, млн. м ³	Название	Содержание гелия, %	Название
Не менее 100	Уникальные	Не менее 1,00	Весьма высококачественные
50—99	Крупные	0,50—0,99	Высококачественные
25—49	Средние	0,10—0,49	Качественные
5—24	Мелкие	0,05—0,09	Низкокачественные
До 5	Очень мелкие	До 0,05	Весьма низкокачественные

Неон

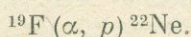
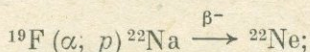
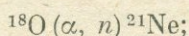
Космическая распространенность неона — около 10^7 атомов на 10^6 кремния. На Земле отмечается резкий дефицит его (как и других благородных газов): здесь распространенность на 10—11 порядков ниже космической. Концентрация неона в атмосфере составляет $(1,821 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}\%$ [338].

Из 3 известных стабильных изотопов неона наиболее распространен ^{20}Ne (90,514% в атмосфере Земли). Относительные содержания изотопов ^{21}Ne и ^{22}Ne составляют соответственно 0,266 и 9,22% [338]. Искусственным путем было получено еще 5 радиоактивных короткоживущих изотопов.

Большая часть неона на Земле представлена первичным, захваченным при образовании планеты. Неон сосредоточен в основном в атмосфере Земли (более 80% [339]). Полагают, что отсутствует заметная доля радиогенного изотопа ^{20}Ne ; этот изо-

топ, обнаруженный в породах и газах Земли, целиком атмосферного происхождения [338].

Изотопы ^{21}Ne и ^{22}Ne могут возникать в породах Земли в результате индуцированных ядерных превращений, и прежде всего в (α, n) - и (α, p) -реакциях на кислороде и фторе:



Вклад других реакций меньше. Возможно, изотопы Ne могут образовываться и при спонтанном делении тяжелых ядер. Исследование урановых минералов показало значительные аномальные смещения и соответственно избыточные количества ^{21}Ne и ^{22}Ne (относительно воздушного неона) [4, 333]. По расчетам скорость генерации ^{21}Ne в литосфере на 1 г урана составляет около 15×10^{-15} см³/год [4]. По-видимому, из имеющегося на Земле ^{21}Ne менее 5% образовалось при индуцированных ядерных процессах; ^{22}Ne такого же происхождения меньше 4% [339].

Немногочисленные экспериментальные данные не позволяют получить достаточно обоснованных представлений о распределении неона и его изотопов в недрах Земли. В изверженных и осадочных породах количество неона, по-видимому, не превышает 10^{-9} — 10^{-7} см³/г [339].

Изучение неона в газах термальных источников Болгарии и США [407, 408, 397] показало, что его содержание, и особенно соотношения с аргоном, криптоном и ксеноном (с учетом различия коэффициентов растворимости), очень близки к атмосферным. В водорастворенном газе из района уранового месторождения содержание неона, судя по данным работы [339], достигало $5 \cdot 10^{-4}\%$, что было связано, по-видимому, с высоким содержанием воздушных газов в воде.

В нескольких пробах свободных газов из магматических, метаморфических пород и соленосных толщ содержание неона составляло $10^{-6}\%$ (до $1,2 \cdot 10^{-5}\%$) [339].

В месторождениях гелиеносных газов США исследователями были зафиксированы содержания неона от $7 \cdot 10^{-6}$ до $2,9 \cdot 10^{-5}\%$ и в одной пробе $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ [373, 374].

Из данных американских исследователей, изучавших изотопный состав в 4 пробах из газовых месторождений, следует, что содержание неона составляет от $4 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-5}\%$ [356]. В работе [361] приведены данные о содержании неона в некоторых газах в пределах $3 \cdot 10^{-6}$ — $2,8 \cdot 10^{-5}\%$.

Необходимо подчеркнуть, что достоверную информацию о содержании неона и его изотопном составе в газах осадочной толщи

можно получать лишь при совершенной методике отбора проб и анализа, исключая загрязнение проб воздухом, так как содержание неона в воздухе почти на 3 порядка выше, чем в газах. В тех случаях, когда авторы не описывают методику отбора проб и анализа, трудно установить истинное содержание неона в пластовых флюидах. Например, часто применяемая методика отбора проб в стеклянные бутылки приводит к попаданию 50—100 р. п. м. воздушного аргона [64], что соответствует примеси около $(1 \div 2) \times 10^{-5}\%$ неона из воздуха.

В свете этого данные по содержанию неона в 34 газовых, нефтяных и газоконденсатных месторождениях СССР, приведенные в работе [102], возможно, завышены. Содержание неона в упомянутых месторождениях составляло $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}\%$.

При исследовании благородных газов ряда месторождений США [325] было замечено, что соотношения между неоном, криптоном и аргоном (с поправкой на радиогенный аргон) находятся в диапазоне свободный воздух — воздух, растворенный в воде. Учитывая, что содержание воздушного аргона в газовых месторождениях (при совершенной методике отбора проб) в 80% случаев не превышают 50 р. п. м. ($5 \cdot 10^{-3}\%$), следует ожидать, что содержание неона в месторождениях будет менее $10^{-5}\%$.

Изучение изотопного состава неона из газов осадочной толщи показало избыток изотопов ^{21}Ne и ^{22}Ne , корреляционную связь их с ^4Ne и между собой [339, 356, 373], что позволяет предполагать радиогенную природу избыточных количеств этих изотопов.

Исследование изотопов неона в комплексе с другими благородными газами может быть полезным и необходимым для достоверного определения количества воздушных газов (в частности, «воздушного азота») в пластовых флюидах; выяснения гидрогеологической обстановки в недрах и, наконец, для суждения о происхождении природных газов в тех или иных породах, о происхождении природных вод.

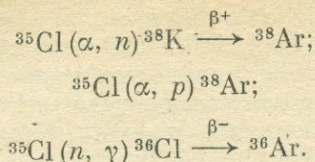
Аргон

Космическая распространенность аргона — около $2 \cdot 10^5$ атомов на 10^6 атомов кремния, на Земле на 9 порядков ниже. Содержание аргона в атмосфере $(0,934 \pm 0,001)\%$ [338].

Известно 3 стабильных изотопа аргона: ^{36}Ar , ^{38}Ar и ^{40}Ar . Их относительная распространенность в атмосфере Земли соответственно составляет 0,337, 0,063 и 99,600% [338]. Из 5 известных радиоактивных изотопов наиболее долгоживущий ^{39}Ar ; период полураспада его 269 лет.

Большая часть изотопов ^{36}Ar и ^{38}Ar имеет первичное происхождение. Они были захвачены Землей при ее консолидации и ныне сконцентрированы главным образом в атмосфере. В противоположность этому лишь небольшая часть «земного» ^{40}Ar первичная; его космическая распространенность ниже, чем у ^{36}Ar .

Изотопы ^{38}Ar и ^{36}Ar генерируются в породах Земли при взаимодействии α -частиц и нейтронов с веществом пород. Наибольшее значение имеют реакции на хлоре [338]:



Возможно, некоторое количество изотопов аргона образуется и при спонтанном делении ядер тяжелых элементов. Изучение изотопного состава аргона в урановых минералах и других объектах подтверждает возможность образования изотопов в указанных реакциях; отмечаются значительные аномалии в изотопном составе аргона [338]. В гранитах и некоторых осадочных породах скорость генерации ^{38}Ar (по расчетам) может составлять примерно 10^{-21} см³/(г·год) [338]. Расчеты показывают, что скорость образования ^{36}Ar в гранитах составляет около 10^{-20} см³/(г·год); особенно велика она в богатых хлором породах [$5 \cdot 10^{-17}$ см³/(г·год)]. В целом количества радиогенных изотопов ^{36}Ar и ^{38}Ar весьма малы по сравнению с первичными. Доля радиогенного ^{38}Ar не превышает 4%, а ^{36}Ar и того меньше [365]. Обычно при изучении изотопного состава «земных» объектов полагают, что ^{36}Ar нацело первичный и оказался в образцах в результате проникновения атмосферных газов в недра Земли.

Изотоп ^{40}Ar на Земле в противоположность ^{36}Ar и ^{38}Ar почти целиком радиогенный. Он образуется из ядер ^{40}K путем E -захвата (константа скорости $\lambda_K = 0,577 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹) [338]. Содержание ^{40}K в естественной смеси изотопов калия весьма постоянно (около 0,012%). Современная скорость генерации радиогенного ^{40}Ar в породах Земли составляет 10^{-14} — 10^{-13} см³/(г·год). Соотношение радиогенных $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ очень велико (10^7), и поэтому при изотопном анализе природного аргона радиогенный ^{36}Ar «не заметен» на фоне воздушного ^{36}Ar . Радиогенный аргон за геологическое время выделялся из пород Земли в атмосферу, чем и объясняется столь высокое содержание ^{40}Ar в атмосфере (0,93%). Считают, что в атмосферу выделилось не более 15% от всего радиогенного аргона, образовавшегося на Земле [365, 419]. При изотопных исследованиях земных образцов обычно разделяют весь аргон на «воздушный» и «радиогенный». Под воздушным подразумевают аргон, попавший из атмосферы и определяемый как $^{40}\text{Ar}_v = {}^{36}\text{Ar} \cdot 295,6$ (последнее число — отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в современной атмосфере). Оставшееся количество ^{40}Ar считается радиогенным ($^{40}\text{Ar}_p = {}^{40}\text{Ar} - {}^{40}\text{Ar}_v$). Такой подход к выделению генетических компонентов справедлив для образцов фанерозойского возраста, так как в это время изотопный состав аргона атмосферы практически не менялся [365, 419].

Для неизменных древних пород этот способ, возможно, недостаточно корректен.

Содержание радиогенного ^{40}Ar в минералах, естественно, зависит от их возраста и содержания калия. Зафиксированы содержания до $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ [338]. В некоторых минералах были обнаружены избыточные количества радиогенного аргона [78, 338 и др.]. Содержания воздушного аргона, обнаруженного в некоторых магматических породах, обычно не превышают $10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ [372, 376, 380, 390, 403]. В газовой-жидких включениях и закрытых порах горных пород содержание воздушного аргона обычно составляет 10^{-7} — $10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ [231, 233, 234, 393]. В нескольких образцах глинистых сланцев было обнаружено весьма высокое содержание ^3Ar (до $106 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$) [361].

В газах термальных источников содержание и изотопный состав аргона близки к воздушным [41, 48, 120, 328, 397, 407, 408]. При изучении 90 проб газов термальных источников Курило-Камчатской области в 1/3 случаев изотопный состав аргона значимо отличался от воздушного. Доля радиогенного аргона в этих пробах составляла 3—10% [126].

Изучению распределения аргона в газах осадочной толщи посвящено сравнительно много работ. Наиболее хорошо изучены газовые и нефтяные месторождения. Имеет смысл рассмотреть распределение радиогенного и воздушного аргона отдельно в связи с их различным генезисом, а также и из-за разной достоверности аналитических данных. Изучение воздушного аргона возможно лишь при методике отбора проб и анализа, исключаяющей заметную примесь воздуха, так как содержание воздушного аргона в залежах обычно на 2—3 порядка ниже, чем в атмосфере. Отбор проб в стеклянные бутылки под атмосферным давлением приводит к попаданию 50—100 р. р. т. аргона из воздуха [64]. При такой методике отбора возможно определение лишь радиогенного аргона, правда отягченное большими случайными погрешностями [55].

Распределение радиогенного аргона в нефтяных и газовых месторождениях изучалось многими исследователями [59, 64, 91, 121, 156, 203, 325, 327, 335, 357, 421]. Авторы отмечали повышенное содержание $^{40}\text{Ar}_p$ в попутных газах по сравнению со свободными [64, 203]. Рассмотрение распределения радиогенного аргона в 350 залежах свободного газа [59] показало весьма широкий диапазон изменения (рис. 23). В большинстве случаев концентрация $^{40}\text{Ar}_p$ составляла 6—102 р. р. т. Отмечалось влияние возраста геоструктур; так, на древних платформах концентрация обычно находилась в пределах 7—170, на молодых 7—67, а в зонах альпийской и молодой складчатости 3—18 р. р. т. Фиксировалось также снижение концентрации радиогенного аргона при погружении фундамента. Наиболее высокие концентрации отмечены на древних платформах. На Северо-Американской платформе в ряде залежей плато Колорадо в районе Четырех Углов концентрация

$^{40}\text{Ar}_p$ превышает 5000 р. р. м. В пределах Советского Союза самые высокие концентрации (до 300—450 р. р. м.) отмечены на Сибирской платформе, в Иркутском амфитеатре; на Русской платформе — более 200 р. р. м. (кыласовская зона Пермско-Башкирского свода). На молодых платформах также отмечаются участки с высокими концентрациями $^{40}\text{Ar}_p$, приуроченные к орогенным зонам. Так, в Афгано-Таджикской депрессии в месторождении Андыген содержание $^{40}\text{Ar}_p$ достигает 472 р. р. м. Высокими концентрациями (100—200 р. р. м.) характеризуются многие залежи Ферганской впадины. Однако чаще концентрация $^{40}\text{Ar}_p$ на

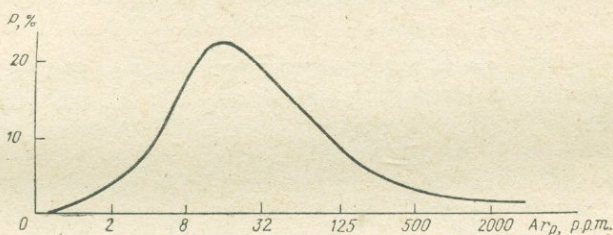


Рис. 23

Распределение радиогенного аргона в газовых залежах [59].

молодых платформ не превышает 50 р. р. м. Газовые залежи Западно-Сибирской платформы имеют пониженную концентрацию $^{40}\text{Ar}_p$ (3—8 р. р. м.).

Источником радиогенного аргона могут быть породы, теряющие радиогенные газы как в самой осадочной толще, так и в глубинных зонах земной коры и в мантии. Отмечалась корреляционная связь между содержаниями радиогенных газов ^{40}Ar и ^4He [59, 121, 421]. Отношение ($^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$)_p близко к 10.

Доля радиогенного аргона изменяется в широком диапазоне для большинства образцов от 10 до 70, в среднем же 30—40% [64, 421]. В платформенных условиях отмечалось увеличение доли $^{40}\text{Ar}_p$ с глубиной [64].

Содержание воздушного аргона в газовых залежах также широко варьирует. Из кривой распределения (рис. 24), построенной по данным работ [64, 421], видно, что в большинстве случаев концентрация $^{40}\text{Ar}_v$ изменяется в пределах от 5 до 70 р. р. м. Минимальные содержания воздушного аргона, зафиксированные в месторождениях США, составляли 0,2—0,4 р. р. м. На небольших глубинах (до 500 м), где сильно сказывается влияние инфильтрационных вод, приносящих атмосферные газы, его содержание может достигать нескольких сотен р. р. м. [64]. Другими источниками воздушного аргона могут быть атмосферные газы, растворенные в седиментационных водах или сорбированные

осадками и высвободившиеся затем при преобразовании пород. Не следует забывать, что и в магматогенных породах может присутствовать воздушный аргон. Процессы миграции газов приводят к перераспределению воздушного аргона в пространстве, углеводородное газообразование — к уменьшению его концентрации в свободной газовой фазе, так как «запасы» воздушного аргона не пополняются, в то время как радиогенный образуется постоянно [64].

Изучение распределения аргона и его изотопов совместно с другими благородными газами в газах осадочной толщи может

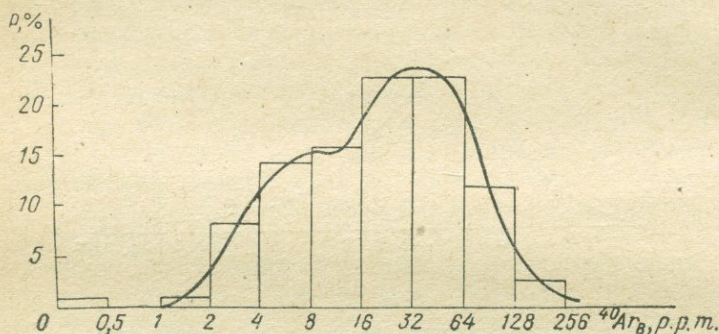


Рис. 24

Распределение воздушного аргона в газовых залежах.

использоваться для суждения об источнике газов: выделение глубинных компонентов, атмосферных газов, определенных пород осадочной толщи (с использованием соотношений радиогенных газов в качестве «метки») [59, 64, 91, 121, 126, 203, 327]; можно получать сведения о процессах газообразования и гидрогеологических условиях [64, 124], выяснять условия миграции газа и формирования газовых залежей [58, 62, 63, 118, 124], определять возраст пластовых вод.

Криптон

Космическая распространенность криптона — 51,3 атома на 10^6 атомов кремния, на Земле на 7 порядков ниже. Концентрация криптона в атмосфере Земли составляет $(1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}\%$ [338].

Известно 6 стабильных изотопов криптона (табл. 30). Наиболее распространен изотоп ^{84}Kr . В атмосфере Земли его относительное содержание около 57%.

Искусственным путем получено 18 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 74 до 97. Наиболее долгоживущим является ^{81}Kr с периодом полураспада $2,1 \cdot 10^5$ лет.

Распространенность изотопов криптона

Массовое число изотопа	Распространен- ность, %	Массовое число изотопа	Распространенность, %
78	0,354	83	11,55
80	2,27	84	56,90
82	11,56	86	17,37

Большая часть криптона — первичная и находится в основном в атмосфере Земли. В литосфере криптон может появляться при спонтанном делении ^{238}U и ^{235}U . Изотопный состав криптона — продукта спонтанного деления ^{238}U — значительно отличается от состава атмосферного криптона, %: ^{86}Kr 85,2; ^{84}Kr 11,9; ^{83}Kr 2,85%. Количество радиогенного криптона в породах может достигать $3 \cdot 10^{-14}$ см³/г [338]. Изотоп ^{82}Kr может образовываться при двойном β -распаде ^{82}Se [338]. Криптон образуется также и при нейтронно-индуцированном делении ^{235}U ; его количество в породах может достигать 10^{-14} — 10^{-13} см³/г. Изотопный состав криптона индуцированного деления отличается от состава криптона — продукта спонтанного деления [338]. Количество криптона, возникающего в результате других ядерных процессов, пренебрежимо мало по сравнению с криптоном деления.

Количество криптона радиогенного происхождения, сосредоточенного в породах земной коры, намного ниже по сравнению с криптоном воздушного изотопного состава; содержание последнего не более 10^{-10} см³/г [338]. Отмечались высокие содержания ^{84}Kr в глинистом сланце и угле (до 10^{-7} см³/г) [361].

Криптон в водах термальных источников имеет атмосферное происхождение [48, 397]. Такое же происхождение криптона установлено и в нескольких образцах природных газов, в которых были зафиксированы соотношения между благородными газами, соответствующие воздушным (для системы свободный воздух — воздух, растворенный в воде при 20° С) [325]. Учитывая, что в газовых месторождениях содержание воздушного аргона не превышает 50 р. р. м., следует ожидать, что концентрация криптона такого происхождения не будет превышать 0,015 р. р. м. В 4 образцах газов США были зафиксированы содержания криптона от $1,6 \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ [356].

Изучение распределения содержаний криптона и его изотопного состава дает возможность достоверно определять атмосферные компоненты в составе природных газов осадочной толщи, выяснять гидрогеологические условия в недрах Земли, получать сведения об источнике газов.

Ксенон

Космическая распространенность ксенона — около 4 атомов на 10^6 атомов кремния, распространенность на Земле на 7 порядков ниже. Концентрация ксенона в атмосфере Земли составляет $(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}\%$ [338].

Из 9 стабильных изотопов ксенона (табл. 31) наиболее распространены ^{129}Xe , ^{131}Xe и ^{132}Xe (21—27%).

ТАБЛИЦА 31
Распространенность изотопов ксенона [338]

Массовое число изотопа	Распространен- ность, %	Массовое число изотопа	Распространен- ность, %
124	0,096	131	21,18
126	0,090	132	26,89
128	1,92	134	10,44
129	26,44	136	8,87
130	4,08		

Известно 18 радиоактивных изотопов, в основном продуктов деления тяжелых ядер, с массовыми числами от 121 до 145; период полураспада наиболее долгоживущего ^{127}Xe около 35 дней.

Большая часть ксенона на Земле — первичная, захваченная при формировании планеты. В литосфере ксенон образуется при спонтанном делении ^{235}U , и главным образом (более 98%) ^{238}U . Ксенон — продукт спонтанного деления — имеет изотопный состав, отличающийся от атмосферного, а именно, %: ^{136}Xe 40,16, ^{134}Xe 33,15, ^{132}Xe 23,26, ^{131}Xe 3,30, ^{129}Xe 0,08. В гранитах количество ксенона такого происхождения составляет около 10^{-11} см³/г, в основных породах — до 10^{-13} см³/г [338]. Источником изотопа ^{130}Xe может являться двойной β -распад ^{130}Te .

В результате нейтронно-индуцированного деления ядер ^{235}U и ^{238}U в литосфере также образуется ксенон, но несколько отличающегося изотопного состава (^{136}Xe — 30,28; ^{134}Xe — 34,23; ^{132}Xe — 21,77; ^{131}Xe — 13,72%) [338]. Содержание ксенона такого происхождения в породах составляет примерно 10^{-13} см³/г. В земной коре ксенон — продукт деления ^{235}U — не составляет большой доли. Его общее количество 10^7 м³, в то время как ксенона спонтанного деления 10^9 м³ (в атмосфере сосредоточено $3,5 \cdot 10^{11}$ м³ ксенона).

В магматических породах были обнаружены содержания ксенона $(5 \div 41) \cdot 10^{-11}$ см³/г [336]. В глинистых сланцах содержание ^{130}Xe значительно выше и достигает $7 \cdot 10^{-9}$ см³/г (соответствует примерно $1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/г ксенона), что возможно связано с сорбцией атмосферного ксенона глинистым веществом [361].

Содержание и изотопный состав ксенона в газах термальных источников приближаются к атмосферным [48, 397].

Концентрация ксенона, определенная в 20 образцах газов из скважин составила 10^{-9} — 10^{-7} [359, 360, 356].

Учитывая, что в газовых залежах содержание воздушного аргона обычно не превышает 50 р. р. м., следует ожидать концентрацию ксенона такого происхождения менее $1,7 \cdot 10^{-3}$ р. р. м. Изотопный состав ксенона из природных газов близок к воздушному [338]. В некоторых образцах природных газов был зафиксирован в небольшом количестве радиогенный ксенон [304, 338, 356, 359, 360].

Изучение содержания и изотопного состава ксенона в природных газах позволяет получать информацию об источнике газов, о содержании газов атмосферного происхождения, о возрасте природных вод и газов.

Радон

Все изотопы радона радиоактивны. Торон Tn — изотоп радона ^{220}Rn — член природного радиоактивного ряда тория открыт в 1899 г. Овенсом. Он α -активен, период полураспада 54,5 сек [66]. Изотоп ^{222}Rn (радон) открыт в 1900 г. Резерфордом, он также α -активен ($\tau = 3,823$ суток), входит в состав уранового радиоактивного ряда. Актинон Ap — изотоп ^{219}Rn — обнаружен Дебьерном и Гизелем в 1902 г.; α -активен ($\tau = 3,92$ сек), входит в актиноурановый ряд.

Известны еще 20 полученных искусственным путем радиоактивных изотопов с массовыми числами от 201 до 224 [66].

Радон непосредственно образуется при α -распаде радия, и, естественно, его содержание в горных породах определяется концентрацией последнего. Содержание радона в водах осадочных пород составляет 6—15, кислых магматических пород около 100 и в водах урановых месторождений 500—1000 эман * [213]. В почвенном воздухе содержание радона колеблется от 1 до 10 эман, в атмосферном воздухе над сушей оно составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$, над океаном 10^{-5} эман [213].

Изучение распределения радона обычно проводится при поисках и разведке месторождений радиоактивных элементов, а также в курортологической практике.

* 1 эман = $3,7 \cdot 10^3$ м⁻³·сек⁻¹.

V

ГЛАВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ В НЕДРАХ

Изучение газовых залежей с точки зрения их «выживаемости» в недрах Земли показывает, что несмотря на относительную химическую инертность большинства газовых компонентов в условиях изученных пластовых температур и давлений скопления природного газа можно считать сравнительно уязвимыми геологическими объектами. Основными причинами этого являются следующие.

1. Чрезвычайная мобильность природного газа. Многие покрышки, непроницаемые для пластовых жидкостей, пропускают газ, который легко рассеивается в осадочной толще и в конечном счете теряется в атмосферу.

2. Недонасыщенность подземных вод газом. Даже в случае абсолютно надежной покрышки, как правило, происходит потеря газа из залежи в воду за счет диффузии. Если подземные воды неподвижны, этот процесс конечный, если подвижны, — непрерывный.

Таким образом, анализ физико-химических условий существования природных газовых залежей, который производится в настоящей главе, должен сопровождаться рассмотрением процессов миграции газа в недрах Земли, процессов фазовых взаимодействий на границах сред и изменений фазового состояния пластовых флюидов.

Простейшим случаем существования газов в недрах является газовая фаза. Сюда относятся залежи свободного газа (в том числе газоконденсатные залежи), газовые шапки над нефтяными залежами, пузырьки спонтанного газа в источниках, в стволах и на устье нефтяных и водяных скважин, газовые включения в кристаллах и т. д. Задачи о поведении свободного газа в пластовых условиях очень часто встречаются и решаются наиболее просто. Не случайно, такой широкий термин, как «природные газы» часто трактуется в более узком смысле: имеется в виду только газовая фаза, а иногда даже только залежи свободного газа.

Природные газовые смеси могут находиться также и в растворенном состоянии в жидкой фазе. Сюда относятся газы, растворенные в подземных водах («водорастворенные газы») и в нефтях («нефтяные» или «попутные» газы). Однако здесь необходимо сделать существенную оговорку. Нельзя смешивать газ, находящийся в жидкой фазе в растворенном состоянии в нефти или в воде, со сжиженным газом. Как видно из табл. 4, где приводятся критические параметры всех основных газовых компонентов, у метана и азота нет возможности оказаться в условиях земных недр в сжиженном состоянии. Исключение составляют углекислый газ и сероводород. Этот особый случай рассмотрен ниже. Часто встречаются, например, задачи о распределении компонентов природных газовых смесей между газовой и жидкой фазами как в пластовых, так и в поверхностных условиях при добыче или естественной вертикальной миграции пластовых жидкостей на поверхность Земли.

Наконец, в последнее время в литературе появились многочисленные сообщения о широком распространении газовых гидратов в недрах Земли [215, 270]. Здесь речь идет о природных газовых смесях, находящихся в твердой фазе, и о задачах по распределению компонентов природных газовых смесей между твердой, жидкой и газовой фазами в пластовых условиях.

§ 14

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ГАЗОВ В ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩЕ

Поведение газов и их свойства могут существенно меняться в зависимости от термобарической и физико-химической обстановки в среде, вмещающей газовые скопления. Меняются их абсолютная и относительная растворимость, а следовательно, и условия выделения в газовую фазу или их растворения во вмещающих флюидах. Это в свою очередь оказывает влияние как на условия формирования самой газовой фазы и ее состава, так и на дальнейшую ее судьбу в недрах. Поэтому учет физико-химической обстановки, существующей в продуктивной толще, необходим при решении целого ряда вопросов газовой геологии и геохимии.

Природная газовая смесь в пластовых условиях может находиться в газовой (свободной) фазе, в жидкой фазе (растворенный в воде или в нефти газ, для CO_2 и H_2S возможно образование собственной жидкой фазы) и в твердой фазе (кристаллогидрат).

Современный уровень знаний о свойствах природных флюидов в различных термобарических условиях часто не позволяет давать точные прогнозы их поведения при изменении обстановки в пласте. Поэтому дальнейшее расширение работ в области газовой термодинамики для условий глубинных недр представляется очень важным.

Температура и давление в нефтегазоносных пластах в значительной мере определяются глубиной их залегания. Предельные

глубины, на которых обнаружены промышленные газовые скопления, составляют около 8 км. Но эта глубина является, по-видимому, лишь функцией современных достижений в области техники бурения, а не нижним пределом естественной возможности обнаружения промышленных газовых скоплений в недрах. Максимальные мощности осадочных накоплений в зонах наиболее интенсивных прогибаний земной коры достигают, по-видимому, 15—16 км. Именно эти цифры и будут, вероятно, предельными с точки зрения последующей практики обнаружения промышленных газовых скоплений.

Температуры и давления на таких глубинах даже при условии их соответствия гидростатическим давлениям и нормальным геотермическим градиентам будут крайне высокими. Например, на глубине 10 км следует ожидать в норме пластовое давление около 1100—1200 атм и температуру около 300° С при градиенте 3° на 100 м. Если же учесть, что чем глубже вскрываются нефтегазовые скопления, тем чаще они сопровождаются аномально высокими пластовыми давлениями и температурами, то столь и даже более жесткие термодинамические параметры следует ожидать и на значительно меньших глубинах, вполне достижимых современными техническими средствами. Так, в газоносных пластах Южного Техаса было зарегистрировано давление 1300 атм на глубине всего лишь 5650 м, а одна из наиболее высоких из замеренных температур (274° С) — на глубине 5800 м [6].

При прогнозной оценке температур и давлений, которые можно ожидать в недрах, следует исходить из местных геологических условий того региона, для которого такая оценка производится. При этом необходимо учитывать как величину естественного теплового потока в регионе, так и плотность пластовых вод, заполняющих коллекторы. Для современных геосинклинальных поясов, а в зонах больших глубин даже и в платформенных условиях, не следует упускать из внимания достаточно высокую вероятность встречи аномально высоких температур и давлений.

При ориентировочной оценке давлений в газоносных пластах можно ограничиться элементарными гидростатическими расчетами, в основе которых лежит расчет веса столба воды.

Температура продуктивных пластов меняется также в широких пределах в зависимости от глубины, но и для одних и тех же глубин она является функцией достаточно многих переменных, основной из которых является величина теплового потока Земли, которая в районах с различными типами геологического строения коры неодинакова. Наиболее высока она в зонах проявления современного вулканизма, наиболее низка на докембрийских щитах (табл. 32).

Неоднородность теплового поля Земли, термических свойств горных пород, тектонических, гидрогеологических и прочих условий приводит к неоднородности величин геотермических градиентов, причем не только по площади, но и по вертикали. В резуль-

Средние значения теплового потока q на континентах [288]

Геотектонические регионы	q , мккал / (см ² · сек)	Количество определений
Докембрийские щиты	$0,92 \pm 0,17$	26
Последокембрийские неорогенические области	$1,54 \pm 0,38$	23
Последокембрийские орогенические области (кроме зон кайнозойского вулканизма)	$1,48 \pm 0,56$	68
Зоны кайнозойского вулканизма	$2,16 \pm 0,46$	11
Среднее для материков (кроме геотермальных областей)	$1,43 \pm 0,56$	128
Среднее сеточное для материков (по квадрату $5 \times 5^\circ$ или 300×300 м. миль)	$1,41 \pm 0,52$	51

ТАБЛИЦА 33

Геотермический градиент в различных регионах [329]

Геоструктурное положение	Регион	Геотермический градиент, 10^{-2} град/м
Горноскладчатые области (предгорные прогибы и межгорные котловины)	Карпаты	2—3
	Крым	3—5
	Копетдаг	3—5
	Кавказ	4—6
	Курило-Камчатская вулка- ническая зона	3—20
	Урал	1,5—2,0
	Саяны	2,0—2,5
	Алтай	2,0—3,0
Платформенные области	Тянь-Шань	2,5—3,5
	Восточно-Сибирская плат- форма	1,0—2,0
	Русская платформа	1,5—2,5
	Западно-Сибирская плат- форма	2,5—3,5
Кристаллические щиты	Балтийский щит	0,8—1,0
	Украинский щит	0,6—0,9

тате геотермический градиент одного и того же региона в больших интервалах глубин не сохраняется постоянным; он может как возрастать, так и убывать.

В табл. 33 приведены данные о средних геотермических градиентах для различных регионов, которые могут быть использованы для получения ориентировочных представлений о пластовых температурах при нормальных условиях. Так же как и для величин пластовых давлений, следует учитывать, что в сейсмически активных районах геотермальные аномалии достаточно широко распространены.

В целом следует иметь в виду, что в естественных условиях осадочной толщи нефтегазоносных бассейнов высокие температуры, превышающие, к примеру, 200° С, явление сравнительно редкое и отмечается лишь в самых низах осадочного чехла, в наиболее прогнутых участках поверхности консолидированного основания.

Особое место в оценке физических параметров свойств газа и соответственно их поведения в недрах занимают зоны распространения низких температур. Территориально они охватывают достаточно большие, но мало изученные пространства северных нефтегазоносных провинций в областях многолетней мерзлоты, а также придонных низкотемпературных зон Мирового океана.

Термодинамической особенностью существования природных газов в областях низких температур является возможность образования твердых газогидратных залежей. В гидратном состоянии могут накапливаться сероводород, двуокись углерода, метан и даже азот. Газогидраты известны в науке и технике достаточно давно. Много внимания их изучению уделялось при решении вопросов транспорта природного газа по газопроводам. Выпадающие в трубах газогидраты снижали газопропускную способность газопроводов в холодные периоды года. Но в геологии на возможность природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи, методы поисков и разведки которых весьма специфичны, обратили внимание совсем недавно, в конце 60-х годов [270].

Большое внимание прогнозу нахождения газогидратных залежей в зоне распространения криосферы, а также придонной части морей и океанов было уделено в работах Ю. Ф. Макогона, А. А. Трофимука, В. П. Царева, Ф. А. Требина, Н. В. Черского и других.

ТАБЛИЦА 34

Глубина *H* верхней границы зон гидратообразования в Мировом океане [306]

Тип температурной зональности	Распространение	<i>H</i> , м		
		CH ₄	H ₂ S	N ₂
Полярный	76° с. ш.	250	10	1600
	Выше 64° ю. ш.	250	10	1600
Умеренный	46—76° с. ш.	350	30	1600
	46—61° ю. ш.			
Субтропический	25—46° с. ш.	600	70	2100
	25—46° ю. ш.			
Тропический	3° с. ш.	650	100	2300
	Ниже 3° ю. ш.			

В табл. 34 приведены расчетные данные по глубине залегания верхней границы зон гидратообразования в Мировом океане. В основе расчета принята минерализация воды 35 г/л и градиент давления 1,025 атм на 10 м. Как видно из таблицы, в полярных областях вполне реально образование гидратов углеводородов даже в зонах шельфа.

§ 15

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ МИГРАЦИИ ГАЗА И ИХ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ

Природный газ в свободной фазе может перемещаться в пластовых условиях только путем фильтрации, т. е. механического массопереноса сквозь проницаемые толщи пород. При этом он перемещается в виде либо дискретных газовых пузырей различных размеров, либо газовых струй или даже сравнительно значительных по объему порций газа в зависимости от характера проницаемости недр, обеспечивающих пути перемещения газа, и градиентов давлений, побуждающих его к движению.

В растворенном состоянии газ может перемещаться как принудительно вместе с флюидами, в которых он растворен, так и свободно. В первом случае движение растворенного газа подчиняется тем же законам фильтрации, что и у свободного газа, но силы, его перемещающие, будут направлены, естественно, на фильтрацию несущих его флюидов и лишь опосредованно на растворенный в них газ. Во втором — миграция газов подчиняется законам молекулярно-диффузионного или конвективного массопереноса.

Миграция газа происходит через проницаемые породы. Проницаемость — это свойство твердого тела, обуславливающее прохождение через него флюида при наличии перепада давлений. Практически все породы газопроницаемы, хотя и весьма неодинаково, что зависит от структуры пород и свойств мигрирующего газа. Именно поэтому недра в целом для газов в термодинамическом отношении представляют собой непрерывную открытую в сторону атмосферы систему, а осадочный чехол — это в физическом смысле всего лишь слоистое напластование пород с различной, нередко сравнительно высокой, газопроницаемостью.

Газопроницаемость характеризуется коэффициентом проницаемости, выражающим объем газа, прошедшего за 1 сек через единичную площадку в породе (перпендикулярную к потоку газа) при перепаде давления, равном 1 атм. Любопытно привести предельные значения газопроницаемости, а именно коэффициента водородопроницаемости, сквозь некоторые материалы (при 20° С), см/(сек · атм):

Металлы	10 ⁻¹⁸ —10 ⁻¹²
Кварц, стекло	10 ⁻¹⁵ —10 ⁻¹⁰
Жидкости, вода	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁵

В геологической, особенно гидрогеологической, практике проницаемость породы оценивают обычно в единицах дарси. Коэффициент проницаемости входит в линейный закон фильтрации Дарси, которому обычно подчиняются движущиеся в недрах флюиды:

$$k = v\mu \frac{\Delta l}{\Delta p}, \quad (21)$$

где k — коэффициент проницаемости горных пород, дарси; v — скорость фильтрации, см/сек; μ — вязкость, спз; Δp — перепад давления на протяжении Δl , атм; Δl — длина пути фильтрации, см.

Проницаемость различных пород и их отдельных образцов весьма неодинакова и зависит от количества и размера пор и трещин, их взаимосообщаемости и конфигурации. Наиболее проницаемы кавернозные и трещиноватые породы, конгломераты, крупнозернистые пески и т. п. Их коэффициент проницаемости обычно более 0,1 дарси. Наименее проницаемы глины, соли. Нередко они практически непроницаемы, их k обычно меньше 0,1 мдарси. По степени проницаемости породы, как правило, анизотропны не только по вертикали, но и по горизонтали.

Фильтрация газа

Фильтрация — это движение флюида сквозь пористую (трещинную) среду. В зависимости от фазового состояния газа — растворен ли он в воде (нефти), свободен и присутствует в пористой среде в виде дискретных газовых пузырей или отдельного газового скопления — фильтрационные процессы принимают различный характер. Для свободного газа это может быть всплывание газовых пузырьков или их скопления в восходящем направлении вдоль подошвы экранирующих пород в виде как дискретных пузырьков, так и отдельных струй. Если пузырьки газа всплывают по системам сообщающихся пор и трещин, то чем меньше диаметр газовых пузырей по сравнению с диаметром проницаемого канала, тем результативнее процесс перемещения газа в недрах. При размерах газовых пузырей, приближающихся к диаметру канала фильтрации, проницаемость породы резко снижается вследствие сопротивления поверхностного натяжения пленок воды (эффект Жамена).

Перемещаясь по породе с соблюдением преимущественно вертикального направления, газовые пузыри сливаются при встречах, образуя у местных препятствий (субловушек, покрышек) скопления газа. Для сплошного газового скопления потенциальные возможности дальнейшего перемещения возрастают за счет сил всплывания пропорционально объему скопившегося газа, причем тем интенсивнее, чем меньше испытываемое системой газ — вода давление, т. е. практически, чем меньше глубина их залегания. Подъемная сила 1 м³ газа на глубине 1 км в водонасыщен-

ной проницаемой породе составляет около 900 кгс, но на глубине 5 км при давлении, близком к гидростатическому, уже только около 500 кгс (при незначительной минерализации воды), так как плавучесть газа характеризуется разницей плотностей воды и газа.

Движущей силой при фильтрации являются главным образом гравитационные силы (перепады давлений). В большинстве случаев перемещение флюидов в недрах происходит с достаточно малыми скоростями, имеет ламинарный характер и подчиняется закону Дарси. При наличии высоких градиентов давлений и недостаточной компетентности ловушки, газ может прорвать сдерживающую его крышку и переместиться в вышележащие горизонты или даже на поверхность. Естественно, что при столь интенсивном перемещении газа его движение может и не подчиняться линейному закону Дарси, а будет описываться другими зависимостями, отвечающими турбулентному характеру движения флюидов.

Вопросы фильтрации свободной газовой фазы изучались многократно и с самых различных позиций. Основы теории фильтрации и газопромысловая теория и практика разработаны в трудах М. Маскета, Л. С. Лейбензона, В. И. Щелкачева, В. А. Соколова, В. П. Савченко, Е. С. Ромма и многих других. Струйная фильтрация наиболее полно исследовалась В. П. Савченко [267], а роль прорывов флюидов — П. П. Иванчуком [113].

Исследованию процесса выделения водорастворенного газа в свободную фазу и перемещения газа в виде пузырьков много внимания уделено в работах Н. М. Кругликова [89 и др.]. Фильтрация газа в растворенном состоянии — так называемая вынужденная или принудительная фильтрация — подчиняется тем же законам движения, что и свободный газ. Флюид, растворивший в себе газ (а это может быть и пластовая вода, и нефть, и расплавы глубинных пород), выполняет в данном случае роль носителя; все действующие силы направлены на него, поэтому газ перемещается принудительно в том же направлении что и флюид-носитель.

Принудительное перемещение растворенного газа с флюидом-носителем не исключает и некоторой свободной составляющей в его движении. Так, при весьма незначительных скоростях фильтрации и значительном химическом потенциале может оказаться заметной диффузионная составляющая вектора движения газовых молекул.

Молекулярно-диффузионное перемещение газа

Перемещение молекул газовых компонентов вследствие теплового движения, или так называемая диффузия, является одним из наиболее распространенных процессов рассеяния газов. Диффузия происходит в направлении падения концентрации вещества

и ведет к выравниванию его химического потенциала. Она идет повсеместно во всех фазах, но с резко различной степенью результативности. Наиболее быстро диффундирует вещество в газовой фазе, что соответствует в большинстве случаев равномерному составу газовых залежей. Менее интенсивно диффузионное движение газа в жидкостях (пластовых водах, нефтях) и весьма затруднено в твердых породах.

Диффузия возникает в недрах не только при наличии градиента химического потенциала вещества (градиента концентрации). Внешнее электрическое поле, например рудная залежь, окруженная агрессивными водами, может создать диффузию заряженных частиц — электродиффузию, гравитационное поле или давление создает бародиффузию, неравномерно нагретая среда — термодиффузию. Но это уже более частные случаи переноса вещества, уступающие по результативности в естественных условиях недр процессу переноса массы за счет градиентов концентрации.

Диффузионный поток — это поток частиц вещества в сторону меньшей его концентрации через единичную площадку за единицу времени. Он пропорционален градиенту концентрации и выражается законом Фика:

$$j = - D \Delta C, \quad (22)$$

где j — диффузионный поток, $1/(m^2 \cdot \text{сек})$ или $кг/(m^2 \cdot \text{сек})$; ΔC — градиент концентрации (уменьшение концентрации на единицу длины), $1/m^2$ или $кг/m^2$; D — коэффициент диффузии, $m^2/\text{сек}$.

В табл. 35 приведены некоторые сведения о коэффициенте диффузии отдельных газовых компонентов.

Молекулярно-диффузионный массоперенос — это теоретически тот процесс, который должен ограничивать возможную длительность существования газового скопления даже в самых благо-

ТАБЛИЦА 35

Коэффициент диффузии некоторых газов в разных средах
(при 20° С и 1 атм) [10, 282]

Газ	Коэффициент диффузии, см ² /сек		
	в воздухе	в воде	в глине при 25% влажности
Метан	0,23	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$0,39 \cdot 10^{-5}$
Этан	0,18	1,20	0,35
Пропан	0,14	0,97	0,27
Углекислый газ	0,14	1,6	—
Азот	—	1,8	—
Водород	0,61	4,6	—
Гелий	0,65	~ 3	—

ТАБЛИЦА 36

Стационарный диффузионный поток метана, м³, через однородную толщу пород при давлении, равном гидростатическому, через площадь 1 м² [282]

Продолжительность диффузии, млн. лет	Коэффициент диффузии, см ² /сек		
	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶
10	630	6,3	0,063
50	3150	31,5	0,315
100	6300	63	0,63

приятных геологических условиях. Особенно много внимания вопросам оценки утечки газа из залежи за счет его диффузии уделяли В. А. Соколов [277] и П. Л. Антонов [10, 12]. По данным расчетов В. А. Соколова [282], диффузионный поток метана из залежи даже при коэффициенте диффузии 10⁻⁷ см²/сек является достаточно заметным за геологическое время (табл. 36).

Следует отметить, что расчеты дальности и скорости перемещения газовых компонентов при их молекулярно-диффузионном массопереносе противоречивы, что обусловлено неизбежным субъективизмом в выборе параметров, входящих в расчетные уравнения.

В целом масштабы молекулярно-диффузионного массопереноса газа, растворенного в пластовых водах в его чистом виде не следует переоценивать.

Любопытные в этом отношении расчеты проведены В. П. Савченко [267]. Он подсчитал дальность распространения метана для условий плоскопараллельной диффузии газа в однородном водонасыщенном пласте, когда концентрация в исходном сечении пласта C_0 постоянна и вода неподвижна. Расчет дальности диффузии произведен по формуле

$$L = K \sqrt{Dt}, \quad (23)$$

где L — расстояние, на которое прошел фронт диффузии от источника, см; K — коэффициент, соответствующий отношению C_0/C_n (C_0 — концентрация газа на фронте диффузии, а C_n — в исходном сечении пласта); D — коэффициент диффузии газа в воде, см²/сек; t — время диффузии, сек.

Если принять $D_{CH_4} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек (для чистой воды) и $K = 0,01$, т. е. явно завышенную величину как коэффициента диффузии, так и химического потенциала, с тем чтобы скорее завязать, чем занизить результат расчета, для времени 100 млн. лет дальность продвижения фронта диффузии метана составит всего 9,3 км.

Хорошо согласуются с этим выводом и расчеты С. И. Смирнова [275], выполненные им по другим, значительно более оптимальным параметрам. Он оценивал результативность молекулярно-диффузионного массопереноса растворяющейся соли NaCl в условиях неподвижной водной фазы водонасыщенных горных

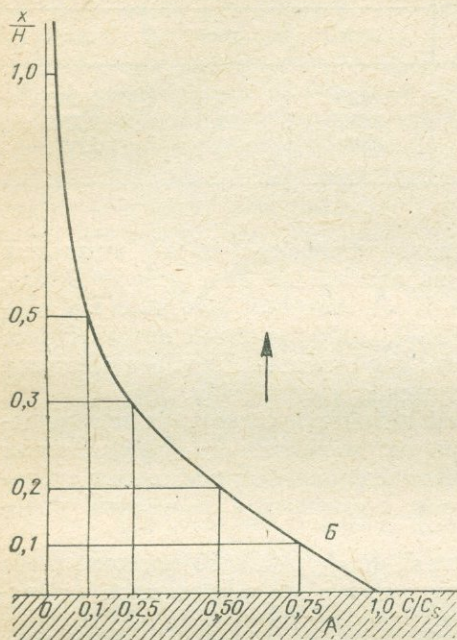


Рис. 25

Расчетная схема молекулярно-диффузионного массопереноса [275].

C — концентрация NaCl в поровых водах во время t на высоте x от кровли соляного пласта; C_s — концентрация насыщения; H — мощность диффузионной зоны во время t ; A — пласт соли; B — толща водонасыщенных пористых пород. Вертикальной стрелкой указано направление диффузии.

Следовательно, результаты расчета С. И. Смирновым модели соль — вода оказались идентичными расчетам В. П. Савченко по модели газ — вода. Очевидно, что в чистом виде молекулярно-диффузионный массоперенос — это явление локальное, проявляющееся в геологически ограниченные периоды времени и в ограниченных по объему, замкнутых блоках пород. Статическое состояние недр на фоне их палеотектонического развития, по существу, нереально, поэтому процесс миграции газов — это сложный по своему характеру процесс, определяемый и величинами градиентов действующих сил (концентрации, давления,

поряд под влиянием градиентов концентрации. Исследуя этот процесс, С. И. Смирнов подчеркивает, что, хотя теоретически процесс миграции при геологически длительном существовании пограничных слоев соль — вода должен протекать до полного выравнивания концентраций, т. е. растворения соли в воде, фактически этого не происходит. Концентрация NaCl в воде сравнительно быстро снижается по мере удаления от тела соли (рис. 25). Она убывает по экспоненциальному закону, уменьшаясь вдвое при величине $x/H = 0,2$. Граница между рассолами и солеными водами, если принять граничное значение концентрации 35 г/л, располагается в средней точке диффузионной зоны. Автор выполнил расчеты по разновозрастной соли: от плейстоцена до кембрия (табл. 37). Коэффициент диффузии NaCl для всех водонасыщенных пород принят им равным 10^{-6} см²/сек.

Расстояние диффузии соли, км [275]

Среда, контактирующая с солью	Возраст соли, млн. лет.			
	2 (неоген)	137 (мел)	340 (карбон)	570 (кембрий)
Песок	0,9	8,0	12,6	16,3
Глина	0,4	3,0	4,7	6,2

температуры и т. п.), и значениями кинетических параметров, и истинной скоростью газовых флюидов-носителей.

Газовый ореол вокруг залежей в неподвижных водах формируется по одному типу, в подвижных — по другому. Если скорости фильтрации и диффузии сопоставимы, то может появляться так называемый лобовой и тыловой эффекты в газовом ореоле. При несколько более высоких скоростях фильтрации окружающих вод по сравнению со скоростью, обусловленной диффузией, лобовая составляющая ореола может практически исчезнуть, зато увеличится тыловая, т. е. сформируется вытянутый по направлению потока шлейф сноса газовых компонентов от залежи. Немаловажное значение в размерах формирующегося ореола имеет и состав и упругость газов, растворенных в окружающих залежь водах, минерализация вод и многое другое.

§ 16

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СВОБОДНОЙ
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В НЕДРАХ

Формирование свободной газовой фазы в условиях повышенных и высоких давлений глубинных недр — явление сравнительно несложное по физической сущности, но требующее для своей реализации достижения критического газонасыщения воды в каком-либо локальном участке (блоке) недр. При этом вмещающие газ флюиды (породы) уже не в состоянии удержать в себе весь поступивший или образовавшийся в них газ и выделяют его избыточную часть. Дальнейшая судьба этой первичной дискретной газовой фазы зависит от целого ряда условий, определяемых наличием коллекторов и покрышек, их благоприятным структурным планом. Если породы обеспечивают по своим коллекторским свойствам, структурным условиям возможность миграции газа в каком-либо едином направлении (русле), не допуская при этом его значительного рассеивания, то при достаточно интенсивных процессах газовыделения возможно формирование газового скопления того или иного размера. Если интенсивность газовыделения незначительна или литолого-структурные условия неблаго-

приятны, то газ постепенно рассеивается, так и не сформировавшись в свободное скопление.

Следует подчеркнуть, что хотя физические процессы перемещения газа в недрах в основном изучены, однако сложность палеогеологического дешифрирования обстановки миграции, и особенно источника поступления газа и его фазового состояния, в большинстве случаев затрудняет, если не исключает вовсе, строгое решение проблемы формирования конкретных газовых скоплений.

Именно в связи с этим используются самые разнообразные методы решения как общих, так и частных вопросов формирования газовых скоплений. Среди них наиболее распространены тектонические, структурные, литолого-стратиграфические, гидрогеологические, термодинамические, генетические и т. д.

В любой модели формирования газового скопления должны быть заложены 3 основные категории параметров, без знания которых принятая за основу модель формирования и последующего существования какого-либо конкретного газового скопления остается дискуссионной. В их числе:

— источник газа, поступающего в ловушку, его фазовое состояние и химический состав;

— время, способ и степень заполнения ловушки газом; начальная характеристика среды вмещающей газ; общая компетентность ловушки (по крышке и коллектору);

— последующая геологическая история существования газовой залежи и вмещающей ее ловушки, включающая в себя палеотектонические перестройки со всеми сопровождающими их изменениями физико-химических параметров среды.

Или кратко, в любой модели формирования газового скопления должны быть рассмотрены параметры источника газа, формирования залежи в ловушке и условий ее последующего существования.

Даже при этом сокращенном перечне основных действующих факторов формирования газовых скоплений становится очевидной проблематичность их обсуждения. Например, часто остается неясным даже источник газа. Газовая залежь — это обычно смесь газовых компонентов совершенно различного генезиса. Почти все они полигенны, поэтому даже по наиболее изученным из них в отдельных случаях нет уверенности в выборе источника поступления компонента в залежь.

Так, еще совсем недавно считалось очевидным, что весь гелий в осадочной толще имеет радиогенное происхождение. Однако исследования его изотопного состава показали, что в отдельных залежах в радиогенном гелии с изотопным отношением ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \approx 10^{-8} \div 10^{-7}$ отмечается существенная примесь первозданного гелия, поступившего по разломам из глубинных геосфер с весьма высоким отношением ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \approx 10^{-5}$. Но даже при сравнительной очевидности процесса, в результате которого генерируется тот или иной газовый компонент, не всегда ясно, является ли он

сингенетичным осадочной толще или эпигенетичен ей. Возвратимся к примеру с гелием. В осадочных толщах, прилегающих к фундаменту, даже радиогенный по своему генезису He может оказаться смешанным по источнику: часть гелия поступит в осадочную толщу из фундамента, где он генерируется при радиоактивном распаде, другая часть окажется обязанной своим происхождением тем же самым процессам радиоактивного распада, но протекающим непосредственно в самой осадочной толще.

Полигенны как по характеру генерационных процессов, так и по месту их действия не только инертные газы. В гл. IV мы уже отмечали и будем отмечать далее, что различны по своему происхождению и сероводород, и водород, и углекислый газ, и азот — практически все газовые компоненты. Полигенность углеводородных газов, особенно метана, также не вызывает сомнения у современных исследователей, но вот источник основной массы углеводородных газов в осадочной толще — это предмет длительной и острой дискуссии. Доминирующей является гипотеза биогенного происхождения углеводородов в седиментационных отложениях, хотя настойчиво и в ряде случаев оригинально обсуждается и абиогенная гипотеза.

Даже если исключить эти генеральные по своей основе сомнения в вопросах генезиса углеводородных газов и остановиться, к примеру, на платформе биогенного образования, то возникает следующий перечень дискуссионных вопросов: какая из обычно многочисленных толщ осадочных пород является ответственной за генезис запасов углеводородов, в каком геологическом отрезке времени была главная фаза газонефтеобразования, какова степень завершенности процесса газогенерации и сохранности газа, сколько было этапов газогенеза и т. д.

При обсуждении вопросов оценки потенциальных возможностей газонефтенакопления, например при определении потенциальных запасов углеводородов в том или ином бассейне, решение генетических вопросов и принятие, хотя бы и априори, какой-либо из схем генерации углеводородов являются неизбежной необходимостью. Но при решении вопросов формирования газовых скоплений допустимо, не заостряя внимания на вопросах генезиса газа, ограничиться постулатом факта его присутствия в осадочной толще.

От выбора той или иной генетической платформы основного источника газогенерации зависит в последующем и подход к решению вопроса о процессе формирования газовой фазы: либо она выделяется непосредственно в осадочной толще из газонасыщенных флюидов или пород в своей дискретной первичной форме в виде газовых пузырей, из которых формируются газовые скопления и залежи, либо газ мигрирует в растворенном состоянии или в форме тех же газовых пузырей, или струйно, или даже прорывами по различным проницаемым зонам из глубин. Таким образом, в первом случае отправной точкой при обсуждении

вопроса формирования является образование газовой фазы, тогда как во втором возможен вариант, когда газовая фаза — это уже готовый продукт глубинной дегазации и исследование механизма формирования залежи начинается непосредственно с изучения вопроса миграции газовой фазы и ее аккумуляции в виде залежи.

Следует подчеркнуть, что оба подхода к обсуждению вопросов формирования газового скопления правомерны, так как реальны в природе. Но нами будет рассмотрен первый, как более комплексный.

Схема формирования газовой залежи из газовых компонентов, растворенных во флюидах, которые заполняют трещинно-поровые пространства пород (в водах, нефтях), является наиболее общей. Именно в ней осуществляются все этапы процесса формирования газовой залежи от формирования дискретной газовой фазы в виде, к примеру, пузырьков газа до последующей миграции и аккумуляции их в газовую залежь.

В связи с этим рассмотрим ее детальнее, уделив основное внимание этапу формирования собственно газовой фазы. Причины начального газовыделения многообразны. Спонтанная дегазация газонасыщенных пластовых вод происходит при достижении ими сверхкритического газонасыщения, т. е. при превышении давления насыщения вод газом над пластовым давлением, обычно гидростатическим. Сверхкритическая газонасыщенность в свою очередь может возникнуть за счет интенсификации процессов газогенерации в самой осадочной толще или в подстилающих ее массивах проницаемых пород, т. е. как вследствие сингенетичной, так и эпигенетичной газогенерации. Ее возникновение реально и без дополнительных поступлений газа, но при изменении термодинамических условий существования газонасыщенной среды. Спонтанная дегазация вод без дополнительного газопоступления может происходить за счет изменения любого из параметров, регулирующих величину критической газонасыщенности. Это может быть, например, уменьшение давления или температуры, увеличение минерализации газонасыщенных вод.

Восходящее движение подземных вод, тектонический подъем водогазонасыщенного блока пород или снижение общего базиса эрозии, изменение температурного режима осадочной толщи и т. п. — все это может легко спровоцировать спонтанную дегазацию вод, близких к имеющим критическую газонасыщенность. Иногда бывает достаточно некоторого повышения минерализации пластовых вод, чтобы произошла их дегазация за счет «высаливающего эффекта».

Основным уравнением, позволяющим решать практически любые задачи о распределении компонентов природных газовых смесей между различными фазами, является уравнение (16), решаемое методом последовательного приближения,

$$\sum y_i = \frac{K_1 z_1}{1 + (K_1 - 1) V} + \frac{K_2 z_2}{1 + (K_2 - 1) V} + \frac{K_3 z_3}{1 + (K_3 - 1) V} + \dots = 1.$$

Рассмотрим это уравнение более подробно с точки зрения применимости его для характеристики изменения фазового состояния. В полном виде уравнение (16) описывает двухфазную систему жидкость — газ. Распределение молей вещества между фазами оценивается параметром V , т. е. мольной долей образующейся газовой фазы в системе, которая может изменяться от 0 до 1. При $V > 0,5$, в системе преобладает газ, при $V < 0,5$ — жидкость.

Слагаемое $\frac{K_1 z_1}{1 + (K_1 - 1)V}$ равно y_1 — мольной доле компонента I в газовой фазе. По определению $K_1 = y_1/x_1$, поэтому находить мольные доли компонентов в жидкой фазе можно двумя способами. Строгий способ предполагает новое решение уравнения (16), но уже не по газовой, а по жидкой фазе:

$$\sum x_i = \frac{z_1}{1 + (K_1 - 1)V} + \frac{z_2}{1 + (K_2 - 1)V} + \dots = 1. \quad (16a)$$

Уравнение также решается методом подбора V . Оба значения V , получаемые при решении уравнения по газовой (16) и по жидкой фазе (16a) должны совпасть.

По упрощенному способу величина x_i определяется простым делением y_i на K_i , т. е. $x_i = y_i/K_i$.

У основного уравнения (16) существуют также две модификации при крайних значениях V . При $V = 0$ знаменатели у всех слагаемых становятся равными 1:

$$\sum y_i = K_1 z_1 + K_2 z_2 + K_3 z_3 + \dots = 1. \quad (16б)$$

Физически это состояние соответствует жидкости, предельно насыщенной растворенным газом. Таковы пластовые воды и нефти с давлением насыщения, равным пластовому давлению. При самых незначительных изменениях температуры, давления или при поступлении новых количеств газовых компонентов система может перейти двухфазное состояние: в жидкости появятся пузырьки свободного газа, т. е. величина V приобретет какое-то очень малое, но отличное от нуля значение ($V > 0$). Поэтому условия, при которых $V = 0$ называются «точкой начала кипения» или «точкой начала парообразования» [4].

Слагаемые $K_1 z_1$; $K_2 z_2$; $K_3 z_3$..., равные мольным долям компонентов в газовой фазе, при решении уравнения позволяют получить состав газа в образующихся пузырьках. Этот состав можно также рассматривать как состав гипотетической газовой залежи (или гипотетической газовой шапки, когда расчет производится не для воды, а для нефти), которая находилась бы в состоянии фазового равновесия с пластовой жидкостью при пластовой температуре T , если бы пластовое давление стало равным $p_{нас}$.

В большинстве случаев, однако, уравнение (16б) применяется для определения не состава газовой фазы при $V = 0$, а величины давления насыщения $p_{\text{нас}}$.

Уравнение решается методом последовательного приближения: постепенно подбирается величина давления, при котором $\sum K_i z_i = 1$.

Давление, при котором это условие выполняется, и есть искомое давление насыщения жидкости газом или «точка начала кипения».

Даже при незначительном изменении пластового давления, температуры, а также параметров, входящих в уравнение, т. е. значений $K_i z_i$, в газонасыщенном флюиде, находящемся в условиях «точки начала кипения», может произойти формирование газовой фазы в виде дискретных газовых пузырей. Интенсивность начавшегося процесса газовыделения будет неодинакова для различных газовых компонентов.

В зависимости от растворимости некоторые компоненты пройдут в свободную фазу в значительном количестве, другие в меньшем. В результате химический состав газа в свободной фазе и газа, оставшегося в растворенном состоянии, будет неодинаков.

С помощью уравнения (16) можно очень легко проиллюстрировать изменение химического состава природных газовых смесей при разделении флюида на газовую и жидкую фазы.

Пример. Рассмотрим систему, состоящую из трех компонентов 1, 2 и 3. Исходные концентрации (в мольных долях) соответственно $z_1 = 0,1$; $z_2 = 0,2$; $z_3 = 0,7$; ($\sum z_i = 1$). При давлении p и температуре T система разделяется на газовую и жидкую фазы. Компонент 1 имеет максимальный коэффициент распределения $K_1 = 100$; этот компонент в основном переходит в газовую фазу. У компонента 3 минимальная величина коэффициента распределения $K_3 = 0,3$ и он преобладает в жидкой фазе. У компонента 2 промежуточная величина коэффициента распределения $K_2 = 5,0$ и он присутствует в заметных количествах в обеих фазах. По формуле (16)

$$\sum y_i = \frac{100 \cdot 0,1}{1+99V} + \frac{5,0 \cdot 0,2}{1+4V} - \frac{0,3 \cdot 0,7}{1-0,7V} = 1.$$

Решаем уравнение методом подбора V . При $V = 0,33$ (одна треть вещества переходит в газовую фазу)

$$\sum y_i = 0,298 + 0,431 + 0,273 \approx 1.$$

Решив уравнение, мы определим химический состав газовой смеси, которая образует газовую фазу в нашей системе при давлении p и температуре T :

$$y_1 \approx 0,30; \quad y_2 \approx 0,43; \quad y_3 \approx 0,27.$$

Отсюда можно определить состав жидкой фазы в системе:

$$x_1 = \frac{0,30}{100,0} = 0,003; \quad x_2 = \frac{0,43}{5,0} = 0,086;$$

$$x_3 = \frac{0,27}{0,3} = 0,9; \quad \sum x_i \approx 1.$$

Проанализируем полученные результаты. Исходный состав пластового флюида ($z_1 = 0,1$; $z_2 = 0,2$; $z_3 = 0,7$) можно выразить соотношениями между концентрациями компонентов:

$$z_1 : z_2 : z_3 = 1 : 2 : 7.$$

При давлении p и температуре T пластовый флюид разделяется на газовую и жидкую фазы, состав которых резко отличается и от состава исходного флюида и друг от друга:

$$y_1 : y_2 : y_3 = 1 : 1,43 : 0,9;$$

$$x_1 : x_2 : x_3 = 1 : 28,7 : 300.$$

Таким образом, разделение флюидов в пластовых условиях на жидкую и газовую фазы является мощным средством изменения химического состава природных газовых смесей, изменения соотношения между компонентами смесей вплоть до практической сепарации одних компонентов от других. Так, в рассмотренном примере малорастворимый компонент 1 практически полностью уходит в газовую фазу, где его концентрация вырастает примерно в 3 раза по сравнению с исходным продуктом.

Вследствие гравитационного разделения и благодаря тому, что миграционные способности газа и жидкости резко различаются, образовавшаяся в пластовых условиях газовая фаза может отделяться от жидкости и сформировать самостоятельную залежь*. Оставшаяся в пласте жидкость при изменении внешних условий (колебания p , T в пласте или миграция самой жидкости) может снова оказаться перенасыщенной газом и выделить новую порцию свободного газа, который по своему составу будет отличаться от предыдущего. Хорошей моделью этого процесса являются опыты ступенчатого разгазирования пластовых жидкостей в лабораторных условиях и результаты ступенчатой сепарации нефти и газоконденсата на промыслах [4, 87, 262]. Расчеты с применением коэффициентов распределения газ — нефть, газ — вода также позволяют с большой точностью моделировать изменение химического состава природных газовых смесей в свободной фазе и в жидкости при однократном и ступенчатом разделении системы на газовую и жидкую фазы [4, 87, 262]. В работе А. Ю. Намиота [192] рассмотрен обратный процесс: однократное и дифференциальное растворение природной газовой смеси в недонасыщенной газом пластовой воде, сопровождающееся существенным изменением химического состава смеси — увеличением концентрации малорастворимых в воде компонентов.

Выше были рассмотрены условия перехода газовых компонентов из растворенного во флюидах состояния в свободную газовую фазу. Естественно, что формирующаяся первичная газовая фаза при спонтанной дегазации флюидов представлена наиболее часто газовыми пузырями.

Формирование дискретных газовых пузырей — это, в сущности, только предпосылка для начала процесса образования

* Например, так называемые оторвавшиеся газовые шапки.

свободного газового скопления. Само же формирование скоплений обусловлено миграцией газа. Исчерпывающе роль миграции в образовании газовых скоплений сформулирована В. А. Соколовым: «Уже с образованием первых порций любого газа при какой-либо реакции начинается и его миграция. Образование и миграция газа идут параллельно. Основной миграционной процесс образующегося или образовавшегося и накопившегося газа — это его рассеяние, что непосредственно вытекает из физического свойства газа ... Образование скоплений свободного газа или растворенного в нефти, происходит по существу на фоне общего процесса рассеяния газа и является лишь отдельным этапом на пути перехода газа из осадочных пород в атмосферу» [282].

Таким образом, даже процессы интенсивной дегазации флюидов далеко не всегда завершаются формированием газовых скоплений в затронутых этими процессами участках бассейнов.

В геолого-геохимической практике чаще приходится сталкиваться не с необходимостью решения вопросов путей и форм миграции дискретной газовой фазы, образующей свободную газовую залежь, а с оценкой параметров всех этих же действующих процессов, но в обратной последовательности: от готовой газовой залежи к первичным истокам ее зарождения. Достоверная реконструкция этой схемы, крайне актуальной в практическом и научном значении, как правило, затруднительна. В общем виде она будет рассмотрена нами в § 20.

§ 17

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ

Возвратясь к рассмотренному в § 16 примеру, с помощью уравнений (16), (16а), (16б), (16в) можно легко показать, что при однократном проведении процесса максимальные эффекты изменения состава природных газовых смесей в жидкой и газовой фазе по сравнению с первоначальным составом (т. е. отклонение соотношений $y_1 : y_2 : y_3 \dots$ и $x_1 : x_2 : x_3 \dots$ от соотношения $z_1 : z_2 : z_3 \dots$) возникают при следующих обстоятельствах:

а) либо при наличии в смеси компонентов с резко отличающимися значениями коэффициентов распределения (например, в приведенном ранее расчете $K_1 \gg K_3$ при p, T);

б) либо, когда система приближается к экстремальным точкам $V = 1$ и $V = 0$.

Приближение системы к одной из экстремальных точек, а именно $V = 0$, мы рассмотрели при оценке условий формирования газовой фазы. Подчеркивалось, что физически это состояние жидкости, предельно насыщенной растворенным газом, соответствует «точке начала кипения».

При втором крайнем значении $V = 1$ основное уравнение (16) по газовой фазе превращается в тождество

$$\sum y_i \equiv \sum z_i \equiv 1.$$

Физически это соответствует состоянию насыщенного пара, в котором при малейшем изменении давления или температуры могут появиться капельки жидкой фазы, т. е. V станет меньше 1 хотя бы на ничтожно малую величину. Поэтому состояние $V = 1$ называется «точкой конденсации» или «точкой росы» [4]. Наибольший интерес в данном случае представляет мольный состав образующейся жидкой фазы.

Уравнение (16а) при $V = 1$ упрощается:

$$\sum x_i = \frac{z_1}{K_1} + \frac{z_2}{K_2} + \frac{z_3}{K_3} + \dots = 1. \quad (16в)$$

Слагаемые z_1/K_1 ; z_2/K_2 ; z_3/K_3 ..., равные мольным долям компонентов в жидкой фазе, при решении уравнения позволяют получить искомый состав образующихся капель жидкости, однако чаще всего уравнение используется для определения давления «точки росы».

Так же как и давление насыщения, давление «точки росы» отыскивается методом последовательного приближения.

На диаграмме фазового состояния (см. рис. 27) показаны кривые «точек начала кипения» и «точек росы», очерчивающие область двухфазового состояния.

Разумеется, при сочетании обоих условий, т. е. $K_1 \gg K_3$, а также $V = 0$ или $V = 1$ эффект «разделения» компонентов будет максимальным.

Влияние первого условия ($K_1 \gg K_3$) достаточно подробно рассмотрено в примере (§ 16). Необходимо только дополнить это рассмотрение сведениями о растворимости различных компонентов в воде и нефти. Как видно из данных, приведенных в прил. 6 и 7 и на рис. 1, разница значений коэффициентов распределения в воде таких малорастворимых компонентов, как тяжелые углеводородные газы (пропан, бутан), и хорошо растворяющихся компонентов — сероводород, углекислый газ — может достигать 2 порядков и более*. Ясно, что при разгазировании пластовых вод, содержавших первоначально те и другие компоненты, тяжелые углеводороды будут преимущественно уходить в газовую фазу. Причем соотношение между $У_{C_3H_8}$, $У_{C_4H_{10}}$ и $У_{CO_2}$, $У_{H_2S}$ будет в большинстве случаев намного превышать исходное соотношение между $z_{C_3H_8}$, $z_{C_4H_{10}}$ и z_{CO_2} , z_{H_2S} ; что же касается большой группы газов с «промежуточными» значениями коэффициентов распределения (к ним можно отнести метан, этан, азот, водород,

* При строгом сопоставлении значений K_i в системе газ — вода следует учитывать γ_i'' — изменение растворимости компонента в воде в условиях смеси (см. гл. II).

гелий, аргон и др.), то для них будет характерно увеличение отношений y_i к y_{CO_2} , y_{H_2S} и x_i к $x_{C_3H_8}$, $x_{C_4H_{10}}$ и уменьшение отношений y_i к $y_{C_3H_8}$, $y_{C_4H_{10}}$ и x_i к x_{CO_2} , x_{H_2S} по сравнению с первичным отношением z_i к z_{CO_2} , z_{H_2S} , $z_{C_3H_8}$, $z_{C_4H_{10}}$.

Однако изменения соотношений не будут носить такой резкий характер, как между представителями самых «крайних» групп. Возвращаясь к рассмотренному выше примеру, можно уподобить газы «промежуточной» группы компоненту 2 с «промежуточным» значением коэффициента распределения. Увеличение отношений $y_2 : y_3$ и $x_2 : x_1$ и уменьшение $y_2 : y_1$ и $x_2 : x_3$ по сравнению с первичным составом $z_1 : z_2 : z_3$ менее значительны, чем изменения соотношений между «крайними» компонентами 1 и 3.

Что касается нефтей, то сама схема изменения соотношений $y_1 : y_2 : y_3 \dots$ и $x_1 : x_2 : x_3 \dots$ по сравнению с первичным составом $z_1 : z_2 : z_3 \dots$ остается такой же, однако меняется состав компонентов в «крайних» и «промежуточной» группах.

Тяжелые углеводородные газы (пропан, бутаны, пентаны, гексаны), которые в системах с водой относились к наименее растворимым компонентам природных газовых смесей, в системах с нефтью являются наиболее растворимыми и при разделении системы на жидкую и газовую фазы в основном остаются в растворенном состоянии. Наименее растворимыми компонентами природных газовых смесей в нефтях в изученном интервале температур и давлений являются (в порядке увеличения растворимости) гелий, азот, аргон, метан [4, 262, 330]. Двуокись углерода и сероводород, которые в системах с водой относились к наиболее растворимым компонентам, в системах с нефтью попадают в «промежуточную» группу: их растворимость примерно соответствует растворимости этана [262].

Амплитуда изменений соотношений $y_1 : y_2 : y_3$ и $x_1 : x_2 : x_3$ по сравнению с $z_1 : z_2 : z_3$ в системах с нефтью должна быть примерно такой же, как и в системах с водой, поскольку перепад между величинами коэффициентов распределения основных компонентов, относящихся к «крайним» группам (минимально и максимально растворимые газы) приблизительно такой же; он достигает 2 порядков и более [4; 262].

Здесь, однако, необходимо сделать существенную оговорку. По абсолютным значениям (на единицу массы, объема растворителя) растворимость газов в нефтях, как правило, значительно превосходит растворимость газов в воде, особенно в случае сильно минерализованной пластовой воды. Это означает, что при разгазировании нефти и воды при прочих равных условиях величина мольной доли V газовой фазы в системе жидкость — газ должна быть больше в системах с нефтью по сравнению с системами с водой.

Таким образом, мы подходим к анализу второго условия максимального изменения состава природных газовых смесей при фазовых превращениях — к вопросу о влиянии величины V .

Согласно основному уравнению (16) соотношение $y_1 : y_2 : y_3 \dots$ равно

$$\frac{K_1 z_1}{1 + (K_1 - 1)V} : \frac{K_2 z_2}{1 + (K_2 - 1)V} : \frac{K_3 z_3}{1 + (K_3 - 1)V} \dots$$

Для удобства ограничимся рассмотрением двух компонентов с резко различными значениями коэффициентов распределения. В соответствии с приведенным выше примером будем считать, что $K_1 \gg K_3$. Тогда

$$\frac{y_1}{y_3} = \frac{z_1}{z_3} \cdot \frac{K_1}{K_3} \cdot \frac{1 + (K_3 - 1)V}{1 + (K_1 - 1)V}.$$

Таким образом, величина отклонения состава газовой смеси в свободной фазе от исходного состава флюида, измеряемая разницей между отношениями $y_1 : y_3$ и $z_1 : z_3$, равна произведению

$$\frac{K_1}{K_3} \cdot \frac{1 + (K_3 - 1)V}{1 + (K_1 - 1)V}.$$

При $V \rightarrow 0$ это произведение стремится к максимальной величине K_1/K_3 . При $V \rightarrow 1$ величина произведения минимальна и равна 1. При отсутствии или ничтожной доле жидкой фазы в системе состав газовой фазы y_i полностью совпадает с исходным составом z_i .

Такая же картина наблюдается для жидкой фазы. Здесь максимальное отклонение состава фазы x_i от исходного состава системы z_i имеет место в «точке росы», т. е. при ничтожно малом содержании жидкой фазы в системе. При $V \rightarrow 0$, когда в системе резко преобладает жидкая фаза, разница между значениями x_1 и z_1 исчезает.

Таким образом, общее правило относительно отклонения y_i и x_i от z_i при разных значениях V заключается в том, что при прочих равных условиях эти отклонения возрастают с уменьшением мольной доли данной фазы в системе. Чем меньше содержится фазы в системе, тем большее влияние на формирование ее состава оказывает разница в значениях коэффициентов распределения отдельных компонентов. Это влияние достигает предела в «точке росы» для жидкой фазы и в «точке начала кипения» для газовой фазы. В этих случаях отклонение $x_3 : x_1$ от $z_3 : z_1$ при $V = 1$ («точка росы») и $y_1 : y_3$ от $z_1 : z_3$ при $V = 0$ («точка начала кипения») контролируется только величиной соотношения коэффициентов распределения $K_1 : K_3$. Чем больше перепад между коэффициентами распределения отдельных компонентов, тем больше возможностей для их сепарации друг от друга.

Это правило справедливо не только для равновесия жидкость — газ, которое рассматривалось выше. Как уже отмечалось, уравнение (16) и его модификации можно применять и для систем с газовыми гидратами. В работе [262] приводятся примеры таких расчетов с применением эмпирических коэффициентов распределения

между газовой фазой, насыщенной парами воды, и газовым гидратом.

Определение давления начала гидратообразования производилось по формуле (16в). Одновременно определялся состав образующегося гидрата.

По сравнению с исходным составом газовой смеси образующийся гидрат обеднен метаном, азотом и углекислым газом. Содержание всех гомологов метана — от этана до бутанов — растет. При этом очень интересно, что соотношение между *изо*- C_4H_{10} и *н*- C_4H_{10} резко меняется в пользу *изо*- C_4H_{10} . Таким образом, гидратообразование может оказывать влияние на изомерный состав бутана природных газовых смесей; в твердой фазе соотношение сдвигается в пользу *изо*- C_4H_{10} , а в остающемся свободном газе — в пользу *н*- C_4H_{10} . Что касается общей схемы изменения состава природной газовой смеси в этом процессе, то можно провести некоторую аналогию с распределением компонентов в системе газ — нефть: обеднение газовой фазы гомологами метана и обогащение ее азотом и метаном.

§ 18

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В НЕДРАХ И ИХ ПЕРЕХОДЫ

В зависимости от состава и состояния естественных газовых смесей в недрах их поведение в глубинных и поверхностных условиях неодинаково. Сообразуясь с практическими задачами, целесообразно рассмотреть отдельно следующие виды природных газовых смесей с точки зрения оценки их фазового состояния и условий переходов в пластовых условиях:

- углеводородные газовые смеси;
- газовые смеси с преобладанием H_2S и CO_2 ;
- газовые гидраты;
- высокотемпературные подземные воды с растворенными газами и природные газовые смеси с высоким содержанием водяных паров.

Методически оценка фазовых состояний и переходов для всех этих групп газовых смесей, естественно, одна и та же; их специфические различия состоят лишь в неодинаковых критических параметрах для первых двух групп и в неразрывной связи с водой двух вторых групп. Последние две будут рассмотрены нами совместно в группе газовых флюидов особого типа.

Фазовые состояния и переходы углеводородных систем

Для рассмотрения многих важных аспектов фазового состояния природных пластовых флюидов (таких, например, как критические состояния, ретроградные явления), как правило, применяются фазовые диаграммы одно- и многокомпонентных систем.

На рис. 26 и 27, заимствованных из работ [262] и [4], приведены диаграммы для одного компонента и для смеси. На диаграмме для индивидуального вещества штриховой линией иллюстрируется непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества. Из жидкого состояния система может переместиться в газообразное и обратно, не претерпевая никаких фазовых изменений, если в процессе этого перехода температуру системы временно поднять выше критической.

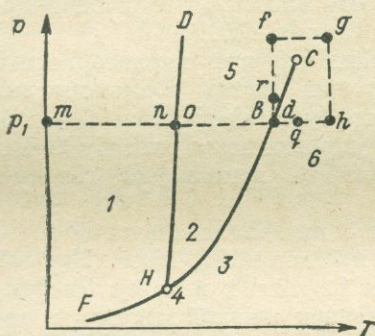


Рис. 26

Фазовая диаграмма однокомпонентной системы.

1 — твердое состояние; 2 — жидкость; 3 — пар; 4 — тройная точка; 5 — скатаая жидкость; 6 — перегретый пар или газ.

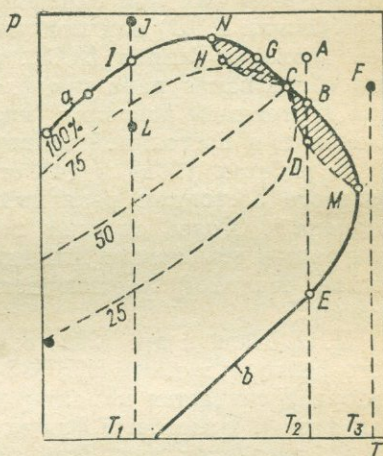


Рис. 27

Фазовая диаграмма многокомпонентной системы.

a — кривая точек начала парообразования; b — кривая точек росы.

Основное место на фазовой диаграмме многокомпонентной системы занимает двухфазная область, ограниченная кривой точек начала кипения и кривой точек росы, которые сходятся в критической точке *C*. В этой точке свойства жидкой и газовой фаз становятся идентичными. Возвращаясь к уравнению (16), с помощью которого мы анализировали процессы фазовых переходов, можно отметить, что в критической точке коэффициенты распределения всех компонентов системы равны 1. При этом условии уравнение (16) по газовой фазе и его модификация по жидкой (16а), а также уравнения (16б), (16в) при $V = 0$ и $V = 1$ превращаются в тождества

$$\sum y_i \equiv \sum z_i \equiv 1;$$

$$\sum x_i \equiv \sum z_i \equiv 1.$$

Помимо критической точки *C* на кривых, ограничивающих двухфазную область, есть еще 2 особые точки. Точки *M* — «крикодентерм» (наивысшая температура) и точка *N* — «крикоденбар»

(наивысшее давление), при которых жидкость и пар могут сосуществовать в равновесии.

Заштрихованная площадь на рис. 27 соответствует области ретроградных явлений, когда парообразование или конденсация происходят в направлении, обратном обычным фазовым изменениям. «Ретроградная конденсация» означает, что жидкость конденсируется или при снижении давления и постоянной температуре (линия ABD) или при увеличении температуры при постоянном давлении (линия HGA). «Ретроградное испарение» означает, что образование пара происходит при уменьшении температуры при постоянном давлении (линия AGH) или при увеличении давления при постоянной температуре (линия DBA).

В работах [262] и [4] отмечается, что при характеристике фазового состояния реальных пластовых систем возможны два подхода*. Более строгий подход требует построения фазовой диаграммы пластового флюида. По упрощенному способу в качестве основной характеристики флюида используют газовый фактор.

Д. Л. Катц и др. [262] выделяют 3 интервала значений газового фактора: меньше 535; 535—1070 и больше 1070 $\text{м}^3/\text{м}^3$. Первый интервал считается характерным для нефтяных пластов («нефтяная фаза»). Пластовый флюид представлен жидкой нефтью, в которой растворен газ. При газовом факторе больше 1070 $\text{м}^3/\text{м}^3$ (третий интервал) считается, что пластовый флюид находится в газообразном состоянии. Жидкая фаза в этой системе может образоваться только при снижении давления (на поверхности или в пласте). Наконец, в случае промежуточного интервала значений газового фактора 535—1070 $\text{м}^3/\text{м}^3$ «нельзя точно судить о состоянии пластового флюида, но можно быть уверенным, что при указанных значениях газового фактора углеводородная смесь находится в состоянии, близком к своей критической температуре».

Дж. Амикс и др. [4] выделяют 5 разновидностей пластовых флюидов (по фазовому состоянию).

1. «Сухой газ», который характеризуется отсутствием конденсирующейся в сепараторе жидкости.
2. «Жирный газ» с газовым фактором 10 000—18 000 $\text{м}^3/\text{м}^3$ и жидкостью плотностью менее 0,74 $\text{г}/\text{см}^3$.
3. «Конденсатный газ» с газовым фактором от 1400 до 12 500 $\text{м}^3/\text{м}^3$ и жидкостью плотностью между 0,78 и 0,74 $\text{г}/\text{см}^3$.
4. «Нефть с высокой усадкой» с газовым фактором от 180 до 1400 $\text{м}^3/\text{м}^3$ и плотностью 0,74—0,80 $\text{г}/\text{см}^3$.
5. «Нефть с низкой усадкой» с газовым фактором менее 180 $\text{м}^3/\text{м}^3$ и плотностью более 0,80 $\text{г}/\text{см}^3$.

* Не следует противопоставлять друг другу оба метода, поскольку, как правило, они не являются какими-то альтернативными вариантами, а просто отражают разные стадии изученности пластового флюида.

Таким образом, интервалы значений газовых факторов, с помощью которых можно определять фазовое состояние флюида в пласте в работах [4] и [262] не совпадают. Особенно неблагоприятно обстоит дело с верхней границей возможных значений газового фактора для нефтей; значение, даваемое Дж. Амиксом и др. [4] ($1400 \text{ м}^3/\text{м}^3$), заметно превышает предельное значение по Д. Л. Катцу и др. [262], равное $1070 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Кроме того, для «нефти с высокой усадкой» принят большой диапазон газовых факторов. Вероятно, следует, как это рекомендуется В. Н. Мамуной [168], выделить отдельную группу «нефти переходного состояния» или, по крайней мере, рассматривать нефти с предельно высокими газовыми факторами (более $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$) как особую подгруппу в группе «нефть с высокой усадкой».

Необходимо отметить, что оценка фазового состояния углеводородного пластового флюида по величине газового фактора является во многих случаях весьма грубой и неточной. Такая оценка может быть приемлемой только в начальной стадии изучения пластового флюида. В дальнейшем по мере накопления лабораторных данных по исследованию проб (глубинных или рекомбинированных) строится диаграмма фазового состояния пластовой смеси, которая позволит не только оценить современное состояние флюида, но и дать прогноз его поведения в процессе эксплуатации, а при решении геохимических задач — моделировать поведение флюида в процессе миграции.

В книге Дж. Амикса и др. [4] приведены схемы сочетания фазовых диаграмм, пластовых условий и условий сепарации при добыче, характерные для всех 5 разновидностей пластовых углеводородных флюидов, рассмотренных в этой работе *. Важнейшей характеристикой при этом является соотношение между температурой пласта, критической температурой флюида и критодентермом.

«Сухой газ» состоит в подавляющем большинстве случаев из метана с примесью этана и очень небольшого количества тяжелых углеводородных газов. Азотно-метановые и азотные газы также можно отнести к этой группе. Критическая температура и критодентерм этих флюидов всегда значительно ниже пластовой температуры.

Поэтому никакие колебания давления (естественные геологические процессы, падение давления в пласте при разработке, падение давления при извлечении флюида на поверхность или при его естественной миграции и т. д.) не могут привести к образованию жидкой углеводородной фазы ни в пласте, ни на поверхности. Жидкая фаза в «сухих газах» может образоваться только за счет конденсации водяных паров, так как «сухой газ» может содержать воду.

* Единственным исключением являются скопления азотных газов, которые попадают в группу «сухой газ».

«Жирный газ» содержит гораздо больше тяжелых углеводородов, чем «сухой газ». Однако и в этом случае пластовая температура значительно превышает критическую температуру флюида и крикодентерм. Поэтому при сохранении пластовой температуры этот флюид находится в однофазном газообразном состоянии. Термин «жирный газ» возник в связи с тем, что условия, существующие в сепараторе, соответствуют для этого флюида двухфазной области и в сепараторе конденсируется жидкая углеводородная фаза [4]. На диаграмме фазового состояния (см. рис. 27) «жирному газу» соответствует точка F с пластовой температурой T_3 .

Понижения температуры и давления, происходящие при добыче флюида на поверхность, переводят его в двухфазное состояние. Следовательно, и при естественной миграции флюида, при попадании его в пласты неглубокого залегания, «жирный газ» может образовывать жидкую углеводородную фазу.

Таким образом, «жирные газы» являются промежуточным звеном между «сухими» и «конденсатными газами». С «сухими газами» их сближает невозможность образования жидкой фазы в системе при температуре пласта, с «конденсатными» — появление жидкой фазы в сепараторе и возможность ее образования в недрах Земли в процессе субвертикальной миграции флюида или воздымания толщи при тектонических подвижках.

«Конденсатный газ» по сравнению с «жирным» содержит больше тяжелых компонентов; количество жидкости, выделяющейся в сепараторе на 1 м^3 газа, и ее плотность также увеличиваются.

Главное отличие «конденсатного газа» от «сухого» и «жирного» — это возможность ретроградной изотермической конденсации в пластовых условиях. На диаграмме фазового состояния (см. рис. 27) «конденсатному газу» соответствует точка B при пластовой температуре T_2 .

Как указывается в работе [4], наиболее типичными условиями для «конденсатного газа» является промежуточное положение пластовой температуры, которая превышает критическую температуру флюида и уступает по величине крикодентерму. Начальное пластовое давление равно или выше «точки росы».

При падении пластового давления (отрезок BD или ABD) в пласте образуется жидкая углеводородная фаза. Это — типичное явление при разработке газоконденсатных залежей. При естественной миграции флюидов этого типа и при попадании их в пласты с давлением ниже «точки росы» в недрах Земли образуются скопления жидких углеводородов. Аналогичный естественный процесс в недрах Земли может иметь место и при отсутствии миграции флюида — в случае естественного снижения пластового давления, например, при подъеме вмещающих залежь отложений. Точно так же возможны в недрах и ретроградные изобарические процессы при естественных колебаниях пластовой температуры в условиях стабильного давления: ретроградное испарение при снижении температуры (отрезок AGH или GH) и ретроградная

конденсация при повышении температуры (отрезок HG или HGA). Изобарические ретроградные процессы типа AGH и HGA в конденсатных флюидах гораздо менее «популярны» в литературе, поскольку с ними не приходится сталкиваться в промышленной практике. Однако при решении геохимических задач возможность таких превращений следует иметь в виду.

Во избежание смешивания принципиально разных понятий следует подчеркнуть, что ретроградные процессы, о которых шла речь выше, являются очень специфическими и ограниченными в координатах «давление — температура» явлениями. Это хорошо видно на фазовой диаграмме (рис. 27), где область возможного проявления ретроградных процессов покрыта штриховкой.

Ретроградная конденсация в пласте и конденсация флюида в сепараторе — принципиально разные явления, так как в последнем случае речь идет о прямой конденсации, возникающей благодаря охлаждению флюида, а не вследствие падения давления в пласте или нагревания, как при ретроградных явлениях.

Таким образом, «конденсатный газ» при естественной миграции в недрах Земли может образовывать жидкую фазу как в результате ретроградной конденсации — за счет падения давления ниже «точки росы», так и в результате прямой конденсации — за счет охлаждения флюида при попадании в пласты относительно неглубокого залегания.

Различие между «нефтью с высокой» и «нефтью с низкой усадкой» обусловлено тем, что в первом флюиде содержится больше легких углеводородов. Критическая температура для этих нефтей обычно ближе к пластовой, чем для «нефти с низкой усадкой».

В пластовых условиях нефти находятся в жидкой фазе. Недонасыщенной нефти на фазовой диаграмме соответствует точка J , насыщенной — точка I . При падении пластового давления ниже точки I — «точки начала кипения» — флюид переходит в двухфазное состояние (в нефти появляются пузырьки газа).

Поверхностные условия для всех нефтей соответствуют двухфазной области.

В конечном счете, разница между всеми перечисленными выше 5 типами пластовых углеводородных флюидов определяется постепенным изменением состава: уменьшением доли метана в смеси и увеличением доли его гомологов в ряду от «сухого газа» до «нефти с низкой усадкой». В табл. 38 приведены типичные составы трех флюидов, выраженные в молярных процентах [4].

Необходимо отметить, что в составе «сухого газа», выбранном для примера, отсутствует азот и все неуглеводородные компоненты, а содержание гомологов метана довольно высокое для «сухого газа». Основную массу запасов в этой группе флюидов составляют газы, состав которых беднее тяжелыми углеводородными газами и соответственно содержит больше метана, либо при сохранении содержания метана в пределах 90—92% в составе

Сравнение составов различных пластовых систем углеводородов [4]

Компоненты	Состав		
	«Сухой газ»	«Конденсатный газ»	«Нефть с низкой усадкой»
Метан	91,32	87,07	57,83
Этан	4,43	4,39	2,75
Пропан	2,12	2,29	1,93
Бутаны	1,36	1,74	1,60
Пентаны	0,42	0,83	1,15
Гексаны	0,15	0,60	1,59
Гептаны и более тяжелые	0,20	3,08	33,15

этих газов заметную роль играет азот, содержание которого достигает нескольких процентов [299].

Обе классификации, рассмотренные выше, требуют обязательного дополнения в виде отдельной группы — «пластовые флюиды особого типа», куда следует включить газы с преобладанием сероводорода и углекислого газа, высокотемпературные флюиды с большим содержанием паров воды, гидраты, подземные воды с большим газовым фактором.

Фазовое состояние в недрах газовых смесей с преобладанием сероводорода и углекислого газа

Необходимость отдельного с углеводородами рассмотрения фазового состояния пластовых газовых смесей с преобладанием сероводорода и углекислого газа вытекает не из различий в их химическом составе. Выше уже отмечалось, что азотные газы по фазовому состоянию характеризуются аналогично метановым и могут быть объединены в одну с ними группу «сухого газа». Существенное отличие фазовых переходов газовых смесей с преобладанием сероводорода и углекислого газа от углеводородных обусловлено специфическими свойствами этих компонентов, главным образом высоким значением критической температуры (см. гл. II).

В широком интервале существующих пластовых температур и давлений сероводород и углекислый газ либо должны переходить в жидкое состояние, либо, оставаясь в газообразном, должны иметь чрезвычайно низкие значения коэффициента сжимаемости Z , наблюдаемые у всех флюидов в околоскритической области. Некоторые следствия, вытекающие из резкого уменьшения Z газовой смеси, были нами рассмотрены в гл. II. В основном методические затруднения, обусловленные этими явлениями, затрагивают задачи, связанные с изучением газов-примесей, а не основ-

ных компонентов. Проблемы, возникающие в связи с возможностью полного или частичного перехода флюида в жидкое состояние, для углекислых и сероводородных смесей не рассматривались, поэтому остановимся на них детальнее, следуя той же схеме, которая была применена Дж. Амиксом [4] при рассмотрении углеводородных газовых смесей, а именно: рассмотрение условий, при которых флюид находится в гомогенном состоянии на глубине, фазовое состояние флюида при извлечении его на поверхность, фазовые превращения флюида в промежуточных условиях.

Рассмотрим под этим углом зрения углекислые и сероводородные газы в недрах Земли. Как уже указывалось выше, главным отличием этих газовых смесей от метановых и азотных газов является возможность конденсации сероводорода и углекислого газа в жидкую фазу в широком интервале пластовых условий. Для углекислого газа с более низким значением критической температуры этот интервал меньше, чем для сероводорода (см. табл. 4). Однако в отличие от углекислого газа сероводород несколько реже является господствующим компонентом природных газовых смесей.

Если отвлечься от идеальных условий, т. е. рассмотрения фазового состояния чистых сероводорода и углекислого газа при пластовых температурах и давлениях, то даже для смесей, в которых резко преобладают эти компоненты, можно выделить интервалы глубин, в которых сочетание пониженных пластовых температур и достаточно высоких пластовых давлений может вызвать разделение флюида на жидкую (преимущественно сероводородную или углекислую) и газовую фазу, в которой значительно возрастает концентрация таких примесей, как метан и азот, критическая температура которых намного ниже, чем у сероводорода и углекислого газа.

Необходимо учитывать также, что современные данные о предельных концентрациях сероводорода в природных газовых смесях могут быть занижены за счет того, что при наличии двухфазной сероводородной залежи в процессе разведки может оказаться зафиксированной только газовая часть, резко обогащенная метаном и азотом по сравнению с жидкой фазой.

Таким образом, в осадочной толще по глубине намечаются 3 зоны, в условиях которых фазовое состояние сероводородных и углекислых газовых смесей может быть различным.

Г л у б и н н ы е у с л о в и я со значениями пластовой температуры, превышающими крикодентерм. Здесь независимо от величины пластового давления флюиды находятся в газообразном состоянии. Основным отличием в волюметрических свойствах сероводородных и углекислых газовых смесей от «сухого газа» азотного или метанового состава будет резко пониженное значение коэффициента сжимаемости Z в околочритической области пластовых температур и давлений (см. гл. II).

Поверхностные и приповерхностные условия с давлением от единиц до нескольких десятков атмосфер и температурой ниже критической температуры смеси. В этих условиях сероводород и двуокись углерода являются газами. Поэтому при попадании флюида на поверхность (устье скважины, естественный выход газа) он независимо от начального состояния должен находиться в газообразном состоянии. Здесь возможны методические затруднения, связанные с промежуточным жидким состоянием флюида на устье скважины. Эта временная конденсация может возникнуть вследствие сочетания повышенного давления в сепараторе скважины и пониженной по сравнению с пластовыми условиями температуры (эффект Джоуля — Томсона и охлаждение флюида при подъеме по стволу скважины). Этот «конденсат» неустойчив в поверхностных условиях и постепенно должен испариться и перейти в газовую фазу, за исключением того количества сероводорода и углекислого газа, которое останется в растворенном состоянии в воде, образовавшейся из сконденсированных водяных паров.

Таким образом, образование «нестабильного конденсата» из жидких сероводорода и углекислого газа на устье скважины) нельзя рассматривать как доказательство наличия жидкой фазы в пластовых условиях. Даже при разработке углекислой или сероводородной газовой залежи, которая в пластовой обстановке находится в надкритических условиях (глубинная зона), образование жидкого конденсата в сепараторе скважины является весьма вероятным процессом, обусловленным падением температуры ниже критического значения и наличием в сепараторе скважины достаточного давления. Снижение давления ниже «точки росы» позволит перевести «конденсат» в газовую фазу.

Промежуточные условия с пластовой температурой ниже критического значения и пластовым давлением, равным или выше «точки росы», т. е. достаточным для полного или частичного перехода флюида в жидкую фазу. В отличие от углекислого или сероводородного «конденсата», который может образоваться в сепараторе скважины, эта жидкая фаза, образовавшаяся в пластовых условиях, является стабильным продуктом. Переход пластового «конденсата» в газовую фазу возможен при изменении пластовых условий (повышение температуры выше критического значения или снижение давления при миграции флюида или разработке залежи).

Таким образом, 3 выделенные зоны — глубинная, промежуточная и поверхностная — соответствуют различным фазовым состояниям сероводородных и углекислых смесей. В глубинной и в поверхностной зонах флюиды должны находиться в газовой фазе, в промежуточной — полностью или частично конденсироваться в жидкую фазу.

К сожалению, четко выделить интервалы глубин, к которым должны быть приурочены рассмотренные выше зоны, невозможно.

Первой причиной является изменчивость пластовых температур и давлений на одинаковой глубине в условиях разных регионов, т. е. выделение зон может быть только локальным, жестко привязанным к конкретным районам с определенными градиентами нарастания давления и температуры в пластах с глубиной. Второй и наиболее важной причиной является уникальность «чистых» углекислых и сероводородных газов в недрах Земли. Наличие обычных примесей в составе этих газов, таких как метан и азот, с низкими значениями критической температуры заметно влияет на величину температуры и давления «точки росы». При достаточно высоком содержании примесей величина крикодентерма перемещается в область отрицательных температур и тем самым возможность конденсации флюида в реальных пластовых условиях исчезает. Выделение рассмотренных выше зон для такого флюида теряет смысл, поскольку поверхностная и глубинная (надкритическая) зоны сливаются, а промежуточная исчезает.

Ориентировочная оценка возможного фазового состояния смеси и грубое выделение промежуточной зоны для конкретного региона с известными градиентами нарастания температуры и давления в пластах с глубиной возможна с помощью вычисления псевдокритической температуры смеси (см. гл. II) и использования имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях различных систем.

Точная оценка возможна только при постановке специальных экспериментов и построении диаграмм фазового состояния для данной смеси (см. рис. 27).

В заключение необходимо отметить, что, несмотря на почти полное отсутствие сведений о наличии жидкой фазы сероводорода и углекислого газа в недрах Земли (исключения составляют только многочисленные сообщения о жидкой углекислоте в минералах), это явление, возможно, довольно широко распространено в верхней части осадочной толщи.

Проблема заключается в том, что зафиксировать и доказать наличие или отсутствие этой жидкой фазы на стадии открытия, разведки и в начальный период эксплуатации залежи весьма затруднительно. Как уже указывалось выше, поведение флюида в поверхностных условиях, т. е. наличие или отсутствие жидкой фазы в сепараторе скважины, часто не несет никакой информации о фазовом состоянии флюида в пластовых условиях. Без специальных экспериментальных работ получить точную оценку этого состояния затруднительно. Более того, возможны ситуации, когда и проведение эксперимента не даст окончательного ответа. В таком случае влияние жидкой фазы можно будет зафиксировать только в процессе разработки залежи.

Это положение легче всего уяснить, если провести аналогию с возможными ошибками при оценке фазового состояния открываемых нефтяных и газонефтяных залежей. Сводятся они чаще всего к следующим:

— не фиксируется имеющаяся газовая шапка и газонефтяная, двухфазная залежь оценивается как однофазная — нефтяная.

— не отмечается имеющаяся нефтяная оторочка и двухфазная залежь оценивается как однофазная — газовая.

Однако в процессе разработки влияние пропущенной жидкой или газовой фазы, как правило, фиксируется по изменению состава добываемого газа, по характеру падения пластового давления и, наконец, при случаях прорыва пропущенного флюида (нефти или газа из газовой шапки) к эксплуатационной скважине.

При изучении двухфазной сероводородной или углекислой залежи помимо обеих этих ошибок возможна третья: неправильная оценка фазового состояния флюида в пластовых условиях. Например, скопление жидкости сероводородного или углекислого состава может быть принято за газовое скопление на том основании, что в поверхностных условиях, в стволе скважины или даже в призабойной зоне флюид переходит в газообразное состояние вследствие падения давления, а детальные исследования не проводятся.

В случае ошибки второго типа — пропуск скопления жидкой фазы — обычные эксперименты по изучению фазового состояния флюида могут не дать точной оценки, поскольку исследователь будет иметь дело только с продукцией «газовой шапки», которая по своему составу должна резко отличаться от жидкой фазы. Как уже было сказано, в составе газовой фазы должно содержаться гораздо больше таких компонентов, как азот и метан: $y_{CH_4} \gg x_{CH_4}$ и $y_{N_2} \gg x_{N_2}$. Задача будет заключаться в том, чтобы, располагая только составом газовой фазы y_{CO_2} , y_{N_2} , y_{CH_4} , y_{N_2} ..., оценить возможность наличия жидкой фазы в пластовых условиях. Обычное экспериментальное изучение фазового состояния флюида легко позволит получить правильный ответ в том случае, когда пластовые условия будут соответствовать «точке росы», т. е. доля жидкой фазы в пластовых условиях приблизительно равна 0, а значения y_i и z_i совпадают между собой. Если же соотношение между жидкостью и газом в пласте не соответствует «точке росы», необходима серия экспериментов при температуре и давлении, соответствующих пластовым условиям, с флюидами другого состава, в которых концентрацию углекислого газа или сероводорода по сравнению с продукцией, полученной из газовых скважин, надо постепенно увеличивать. Если в пласте газовая фаза и жидкость сероводородного или углекислого состава находятся в состоянии фазового равновесия, то экспериментальным путем или расчетами по уравнениям (16) и (16а) состав этой жидкой фазы можно будет ориентировочно определить, приближая состав получаемой газовой фазы к продукции газовых скважин. Точно так же можно доказать, что в пласте отсутствует равновесная с газом жидкая фаза. Для этого или производится расчет по уравнениям (16) и (16б), или экспериментально воспроизводятся условия «точки начала кипения» при

давлении и температуре пласта путем постепенного увеличения концентрации углекислого газа или сероводорода.

Как уже отмечалось, в газовой фазе «точки начала кипения» предельно повышаются концентрации компонентов с высокими значениями коэффициентов распределения (в нашем случае метана и азота). Таким образом, если даже в этом случае концентрация азота и метана в полученной газовой фазе окажется ниже, чем в продукции газовых скважин, то можно утверждать, что в пласте отсутствует жидкая фаза сероводородного или углекислого состава, равновесная газовой фазе.

Однако, как свидетельствует нефтепромысловая практика, широко распространены двухфазные нефтегазовые залежи, в которых жидкость и газ не находятся в состоянии фазового равновесия. Таким образом, даже получение отрицательного результата еще не является доказательством действительного отсутствия в пласте жидкости сероводородного или углекислого состава.

Влияние сероводородной и углекислой жидкости в этом случае может быть обнаружено в процессе эксплуатации «газовой шапки», когда в составе добываемого газа по мере падения пластового давления начнет увеличиваться концентрация углекислого газа или сероводорода. Но и здесь нужны будут доказательства, что изменение состава добываемого газа объясняется именно испарением жидкости углекислого или сероводородного состава, а не разрушением гидратов или дегазацией подземных вод.

Столь подробное рассмотрение возможных особенностей фазового состояния пластовых флюидов сероводородного и углекислого состава объясняется, с одной стороны, тем, что такие вопросы, как правило, недостаточно освещаются в геохимической литературе, посвященной этим газам, а с другой — все возрастающей ролью этих специфических месторождений.

Возможность различного рода осложнений, связанных с особенностями фазового состояния этих флюидов (когда пластовые условия могут оказаться соответствующими жидкому состоянию флюида, двухфазной области, «точке начала кипения» или «точке росы»), необходимо учитывать при разведке, подсчете запасов, при прогнозе и выборе режима эксплуатации этих залежей, а также при решении геохимических задач.

Фазовые состояния и переходы для газосодержащих смесей особого типа

В эту группу включены, как указывалось выше, газогидраты, водорастворенные газы и высокотемпературные газовые смеси с повышенным содержанием водяных паров.

Принципиальное отличие от предыдущих систем заключается в том, что здесь невозможно рассматривать фазовое состояние какого-то изолированного скопления в недрах Земли в отрыве от состояния пластовых вод, поскольку вода играет важнейшую роль в составе всех флюидов рассматриваемой подгруппы.

По сути дела, подземные воды являются в недрах Земли господствующим, наиболее распространенным флюидом, заполняющим подавляющую часть объема порового пространства пород. Но было бы неправильно сводить все просто к количественному преобладанию массы воды в недрах Земли по отношению к массе всех прочих флюидов. При более строгом подходе обнаруживается, что не только фазовое состояние этих флюидов, но даже возможность образовывать их самостоятельные скопления в конечном счете контролируется свойствами подземных вод в данных пластовых условиях.

Так, для свободных газовых скоплений можно выделить термобарические границы существования в недрах Земли: нижнюю, обусловленную образованием гидратов, т. е. твердых растворов воды и природного газа [215, 270], и верхнюю, связанную с приближением пластовой температуры к критической температуре воды и с таким резким увеличением содержания водяных паров в газовой фазе [294], что понятие «газовая залежь» теряет свой обычный смысл — скопление природных газов с примесью водяного пара. Водяной пар становится главным компонентом в газовой фазе, а все прочие компоненты — примесями.

Газовым гидратам в поверхностных и глубинных условиях посвящено большое количество работ [215, 262, 270], поэтому на них мы остановимся очень кратко, главным образом на некоторых аспектах возможного изменения химического состава газовых смесей во время миграции или разработки залежей.

Как уже указывалось выше, существует определенное сходство между условиями, необходимыми для гидратообразования и для конденсации углекислых и сероводородных газовых смесей в недрах Земли в жидкую фазу. Это сочетание низких пластовых температур и достаточно высоких пластовых давлений. Именно поэтому интерес к геохимической роли процессов гидратообразования резко увеличился в связи с большими успехами геологоразведочных работ на нефть и газ в приполярных районах, где интервал глубин, благоприятных для гидратообразования, гораздо больше, чем в умеренных широтах (см. § 14).

Процессы гидратообразования могут играть весьма значительную роль, оказывая существенное влияние на миграцию и распределение природных газов в недрах Земли. Масштабы этого влияния изучены еще недостаточно, однако возможные эффекты гидратообразования можно условно разделить на две группы.

1. Переход (полный или частичный) природной газовой смеси в твердую фазу, существенно уменьшающий возможности миграции газов и в определенной степени препятствующий их рассеянию и потере из осадочной толщи в атмосферу.

2. Частичный переход газовой смеси в твердую фазу, означающий распределение ее на два флюида, которые могут резко отличаться друг от друга по своему составу.

Это явление, как уже указывалось, может быть успешно смоделировано с помощью уравнений (16) и (16в) при наличии достаточно надежных значений коэффициентов распределения компонентов в системе газ — гидрат для смеси данного состава. При неполном переходе газовой смеси в твердую фазу происходит изменение соотношения между компонентами исходной газовой смеси: в образующемся гидрате накапливаются тяжелые углеводороды и некоторые неуглеводородные компоненты, например сероводород. В газовой фазе соответственно повышается концентрация азота, метана, а также газов, неспособных образовывать гидраты (см. гл. II). Как уже было отмечено, гидратообразование, вероятно, является одним из наиболее эффективных природных процессов, сепарирующих друг от друга нормальный бутан и изобутан.

Не исключено, что именно с помощью изомеров бутана можно будет решать многочисленные сложные ситуации, когда представляется неясным наличие или масштабы процессов гидратообразования в недрах Земли. Дело в том, что в отличие от гидратообразования в поверхностных условиях (которое легко зафиксировать) доказать присутствие гидратов в пластовых условиях, оценить масштабы этого явления и его роль в процессах формирования месторождений неизмеримо труднее. В этих случаях аномалии в отношении $izo-C_4H_{10} : n-C_4H_{10}$ могут сыграть роль вспомогательного аргумента в пользу доказательства широкого развития и значительной роли процессов гидратообразования в недрах Земли для данного региона или месторождения.

Как и в случае с гипотетической жидкой фазой углекислого или сероводородного состава, наличие газовых гидратов в пластах газового месторождения может оказать влияние (и тем самым подтвердить свое существование) на ход эксплуатации: запасы газа в такой двухфазной залежи окажутся больше, чем предполагалось, а состав добываемого газа будет изменяться по мере падения давления и разрушения гидратов. В работе [215] приводится пример двухфазной залежи, причем прирост запасов после учета газа, находящегося в твердой фазе, составил 54%. Имели место попытки объяснить с помощью процессов гидратообразования специфический состав сеноманского газа в месторождениях Севера Западной Сибири; резкое уменьшение концентрации тяжелых углеводородов по сравнению с нижележащими залежами.

Если гипотеза о широком развитии процессов гидратообразования в условиях сеноманских отложений указанного района справедлива, то не исключено, что не только изменение химического состава, но и само сохранение в недрах Земли столь уникальных запасов газа в сеномане в какой-то степени было связано с этими процессами.

Фазовое состояние двух остальных разновидностей «флюидов особого типа» — водорастворенных газов (преимущественно с высоким газовым фактором) и высокотемпературных газовых смесей

Содержание воды, молярные доли, в газовой фазе двух

p, кгс/см ²	Докритическая область					
	t, °C					
	150	200	250	300	330	350
50	0,105	0,355	0,800	—	—	—
100	0,060	0,1900	0,470	0,905	—	—
150	0,0460	0,1370	0,338	0,678	0,926	—
200	0,0370	0,1085	0,267	0,564	0,805	0,920
250	0,0310	0,0900	0,226	0,494	0,724	0,844
300	0,0275	0,0785	0,200	0,439	0,663	0,791
400	0,0220	0,0650	0,168	0,374	0,583	0,747
500	0,0185	0,0560	0,145	0,342	0,532	0,718
600	0,0170	0,0520	0,128	0,321	0,496	0,702
800	0,0165	0,0455	0,102	0,285	0,446	0,685
1000	0,0150	0,0370	0,090	0,250	0,415	0,667

* Критическая точка равновесия жидкость—газ.
** Критическая точка равновесия газ—газ.

с повышенным содержанием водяных паров — удобнее рассматривать параллельно. Увеличение содержания паров воды в газовой фазе и повышение растворимости газовых компонентов в воде с ростом температуры — это две стороны одного и того же явления, а именно уменьшения различий между газовой и жидкой фазами в недрах Земли по мере приближения к критической температуре воды [294].

Если обратиться к диаграмме фазового состояния (рис. 27) и 5 типам пластовых флюидов, выделенных Дж. Амиксом и др. [4], то пластовые воды, недонасыщенные газом, соответствуют точке J, а воды, предельно насыщенные газом, — точке I. По своему фазовому состоянию в глубинных, поверхностных и промежуточных условиях пластовые воды с растворенным в них газом больше всего соответствуют «нефтям с низкой усадкой».

Снижение давления ниже «точки начала кипения» за счет естественных или искусственных процессов приводит к образованию свободной газовой фазы, куда выделяется часть газовой смеси, растворенной в воде. Система таким образом попадает в двухфазную область. Так же как и для «нефти с низкой усадкой», жидкая фаза играет преобладающую роль и в поверхностных условиях, которые также соответствуют области двухфазного состояния.

Здесь необходимо сделать оговорку, что эта аналогия справедлива для современного уровня бурения. Максимальные газовые факторы, зафиксированные в настоящее время в подземных водах,

компонентной системы метан—вода [294]

Критическая область					
p, кгс/см ²	352° C	p, кгс/см ²	355° C	p, кгс/см ²	360° C
250	0,861	250	0,895	250	0,918
300	0,815	300	0,847	300	0,881
400	0,772	400	0,795	400	0,841
500	0,751	500	0,785	500	0,829
600	0,734	600	0,786	550	0,832
700	0,728	650	0,796	660	0,843
800	0,725	680 *	0,828	670 *	0,872
900	0,769				
935 *	0,820				
992 **	0,827				
1000	0,800				
1100	0,753				

не превышают 10 м³/м³. Однако закономерный рост газонасыщенности подземных вод с увеличением пластовых температур и глубин залегания водоносных горизонтов свидетельствует, что на глубине 10—15 км и более могут встретиться воды с газовым фактором в несколько десятков кубических метров на кубический метр.

По мере дальнейшего увеличения глубины залегания и температуры постепенно исчезает разница между водой, способностью которой растворять газовые компоненты резко увеличивается, и газовой фазой, которая в этих условиях содержит все больше и больше водяных паров (табл. 39).

Необходимо отметить, что уже выявленные ресурсы углеводородных газов, растворенных в подземных водах, исчисляются триллионами кубических метров [316] и представляют собой огромный резерв химического и энергетического сырья, который в будущем неизбежно будет вовлечен в эксплуатацию. Проблемы утилизации этого газа могут возникнуть и в качестве побочной задачи, если главным объектом эксплуатации окажется сама вода.

Связанные с изменением фазового состояния воды промышленные задачи, которые могут возникнуть при такой эксплуатации, принципиально не будут представлять собой ничего нового по сравнению с эксплуатацией нефтей: жидкая фаза в пласте в начальный период эксплуатации, выделение пузырьков газа уже в стволе эксплуатационной скважины при падении давления ниже «точки начала кипения» и однократная или ступенчатая сепарация

газа от жидкости на поверхности. Основные эффекты изменения состава образующейся газовой фазы от различных условий рассмотрены в работах [4, 87, 262].

Наибольший интерес, как нам кажется, представляет собой эффект, наблюдающийся при разработке нефтяных залежей без достаточного поддержания давления в пласте, когда вследствие разгазирования нефти образуется искусственная газовая шапка. При эксплуатации высокогазонасыщенных подземных вод это будет означать создание искусственной газовой залежи и превращение части скважин из водяных в газовые.

В настоящее время большинство задач, связанных с изменением фазового состояния воды, содержащей растворенный газ, рассматриваются, как правило, только в геохимических и гидрогеологических работах, посвященных моделированию фазовых взаимодействий на контактах газ — нефть — вода, миграции флюидов и изучению формирования газовых месторождений.

Из числа промысловых задач и задач смешанного характера (геохимических и промысловых) можно отметить прогнозные расчеты разгазирования пластовых вод при падении давления из-за разработки газовой залежи и прогноз влияния выделяющегося из воды газа на состав добываемого. Это влияние может быть очень заметным в случае высокой газонасыщенности вод, например, за счет таких хорошо растворимых газов, как двуокись углерода и сероводород, первоначальное содержание которых в газовой фазе может быть незначительным.

При этом в основном используются уравнения (16) и (166). Определение давления насыщения (т. е. определение «точки начала кипения») производится по уравнению (166), причем в большинстве случаев ролью воды в газовой фазе пренебрегают.

Особый интерес представляют расчеты по уравнению (16) для двухфазной области, поскольку при разработке самых разнообразных схем формирования газовых залежей очень часто предполагают, что появление свободной газовой фазы в пластовых условиях было вызвано разгазированием воды [316].

Различные аспекты процессов разгазирования, главным образом изменение соотношения между компонентами растворенной газовой смеси, которая частично выделяется в свободную фазу, были подробно рассмотрены выше при анализе уравнения (16). Отметим только, что пример, который был при этом рассмотрен, несколько упрощен для случая водорастворенных газов. При обычных расчетах разгазирования величина коэффициента распределения основного компонента (воды) принимается равной 0, газовые компоненты с коэффициентами распределения меньше 1 в системе отсутствуют, мольные доли газовых компонентов в системе не превышают тысячных долей единицы и т. д. [193, 197]. Однако в основном схема сепарации друг от друга компонентов с резко различающимися коэффициентами распределения остается неизменной.

В заключение можно отметить, что задачи о фазовом состоянии подземных вод, содержащих водорастворенные газы, в интервале наиболее часто встречающихся температур и давлений, как правило, не отличаются большой сложностью. Главным препятствием обычно является отсутствие многих констант, например, характеризующих высаливающие свойства минерализованных подземных вод и т. д. Значительно более сложными являются задачи о фазовом состоянии высокотемпературных газовых смесей с повышенным содержанием водяных паров.

Водяной пар содержится практически во всех газовых залежах, в том числе и в скоплениях «сухого газа». Дж. Амикс и др. [4] отмечают, что приближенная оценка содержания H_2O в пластовой газовой фазе может производиться по формуле

$$y_{H_2O} = P_{п. в} / p, \quad (24)$$

где $P_{п. в}$ — давление насыщенного пара воды при пластовой температуре; p — пластовое давление.

При таком расчете принимается, что раз «все пласты содержат связанную воду ...», то пластовые газовые смеси «... насыщены парами воды» [4].

Формула (24) применима только для низких давлений и температур. В иных случаях следует применять обобщенные диаграммы, созданные на основе экспериментальных данных [4].

Наиболее интересными материалами по изучению содержания воды в газовой фазе земных недр при сверхвысоких пластовых температурах являются результаты экспериментов Р. Г. Султанова, В. Г. Скрипки, А. Ю. Намиота [294] со смесью метан — вода в широком диапазоне давлений и температур, в котором авторы выделили 2 интервала: «докритическая область» (150—350° С) и «критическая область» (352—360° С). Содержание воды в газовой фазе, выраженное в мольных долях, приводится в табл. 39.

Для проецирования полученных экспериментальных данных на реальные пластовые условия (наиболее распространенные сочетания пластовых условий и температур), как нам кажется, первый интервал слишком велик. В пределах 300—350° С можно выделить «околокритическую область» — интервал, где мольная доля воды во всем диапазоне давлений (до 1000 кгс/см²) измеряется десятными долями единицы.

Интервал 150—250° С при наиболее распространенных значениях геотермического градиента, не выходящих за пределы 2—5° С на 100 м глубины, грубо соответствует пластовым давлениям от 300 до 1000 кгс/см² и более. Верхний предел давлений, достигнутый экспериментаторами в этом интервале, не охватывает всей области возможных давлений, но тенденция уменьшения концентрации H_2O в газовой фазе с ростом давлений прослеживается очень четко и ее можно уверенно экстраполировать на область давлений выше 1000 кгс/см². Характерно, что только при 250° С содержание H_2O в большей части рассматриваемого

интервала давлений превышает 10%. При 1000 кгс/см² оно падает до 9%. Что же касается температур 150—200° С, то в условиях глубин, соответствующих таким пластовым температурам, концентрация Н₂О в метановом газе, как правило, должна изменяться единицами процентов.

В «околокритической области» при пластовых температурах 300—350° С положение должно резко измениться: здесь содержание паров воды в метановом газе должно составлять десятки процентов, а при 350° С и более водяной пар становится, вероятно, основным компонентом в пластовой газовой фазе. Это предположение подтверждается рассмотрением экспериментальных данных «критической области» (352, 355, 360° С).

Как уже было отмечено выше, в таких условиях понятие «газовая залежь», под которым обычно подразумевается скопление СН₄, N₂, С₂Н₆, СО₂, Н₂С и т. д. с примесью паров воды, теряет прежний смысл. «Газовая залежь» при температурах ниже 350° С — это скопление водяного газа с примесью обычных компонентов природных газовых смесей. Поэтому температуру около 350° С можно условно считать верхним температурным пределом существования залежей природного газа в недрах Земли.

Здесь необходимо сделать существенную оговорку. При миграции такой парогазовой смеси в вышележащие отложения, при извлечении ее на поверхность большая часть паров воды должна конденсироваться и парогазовая смесь превратится в обычный природный газ с примесью Н₂О. Таким образом, в природных условиях возможны встречные процессы: превращение высокотемпературных парогазовых смесей в обычные газовые при миграции или при падении пластовой температуры и превращение обычных природных газовых смесей в парогазовые при увеличении пластовой температуры.

Успехи развития буровой техники и рост глубины буровых скважин постепенно позволяют достичь зоны распространения парогазовых смесей и обеспечить их эксплуатацию, которая, конечно, будет гораздо сложнее разработки «сухих», «жирных» и «конденсатных» газов, поскольку на промыслах добываемый газ придется сепарировать от огромного количества воды, извлекаемой вместе с газом. Если вернуться к диаграмме фазового состояния (рис. 27), то можно отметить, что современное бурение приближается к зоне парогазовых смесей с двух сторон: по линии, близкой к «кривой точек кипения», достигая водоносных пластов со все более высокими температурами и газовыми факторами [316], и по линии, близкой к «кривой точек росы», открывая глубинные газовые залежи со все более высокой концентрацией паров воды.

Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка и А. Ю. Намиот [294] зафиксировали в системе метан — вода специфическое явление: расслоение газовой системы на 2 фазы, так называемое «равновесие газ — газ».

В монографии Д. С. Циклиса обобщен большой фактический материал по этому новому виду фазовых равновесий и отмечено, что явления расслоения газовых смесей необходимо учитывать в исследованиях, посвященных геохимии нефти и газа [326].

Оба флюида газовой смеси метан — вода, представляют собой фазу, обогащенную метаном и соответственно обедненную водой, и фазу, обедненную метаном и обогащенную водой, которые различаются в сущности только количественными характеристиками. В том и в другом случае это смесь воды и метана, находящаяся в надкритических условиях.

Качественное различие может возникнуть в случае отдельной миграции этих фаз в вышележащие отложения. При охлаждении для газовой фазы, обогащенной водой и обедненной метаном, более вероятен полный или частичный переход в жидкое состояние и превращение в водный раствор метана. Таким образом, у метана, который при расслоении газовой смеси попадает в обогащенную водой фазу в случае отдельной миграции больше шансов оказаться в жидкой фазе. При достижении предела растворимости метана в воде в конкретных пластовых условиях его избыток выделился из насыщенного водного раствора в свободную фазу.

Напротив, у метана, который при расслоении газовой смеси попадает в обедненную водой фазу, больше возможностей остаться в газообразном состоянии при отдельной миграции и охлаждении. Избыточное количество воды будет конденсироваться, а концентрация метана в газовой смеси при ее охлаждении будет непрерывно увеличиваться вплоть до образования метанового газа с примесью паров воды.

Таким образом, в предельном случае количественное различие между газовыми фазами, образовавшимися при расслоении газовой смеси метан — вода может перейти в качественное. Однако это может иметь место только при значительной разнице в составах газовых фаз. В противном случае, даже при отдельной миграции, трансформация смесей метан — вода по мере охлаждения может оказаться одинаковой: превращение в водный раствор метана с выделением избытков его в газовую фазу или образование метанового газа с конденсацией избытков водяных паров.

Гораздо больший интерес для геохимиков представляет возможность объяснения некоторых аномалий химического состава газов в пределах залежей и некоторых закономерностей распределения газов различного состава с помощью явления расслоения газовых смесей. К сожалению, степень изученности этого вида равновесий (особенно для смесей не двойного, а более сложного состава) еще не позволяет производить каких-либо количественных расчетов. Речь может идти только о грубых качественных оценках.

Так, уже в настоящее время можно предполагать, что расслоение газовых смесей является причиной таких явлений, как

неоднородность состава газа в пределах залежи по вертикали *. Обычно эту аномалию пытаются объяснить за счет гравитационной дифференциации, хотя строгие расчеты [271] не дают для этого оснований **.

Расслоение газовых смесей может также оказаться причиной формирования газовых скоплений с различными аномалиями состава, т. е. с необычными соотношениями между компонентами.

Приведенные в монографии [326] данные о равновесии газ — газ в системах гелий — двуокись углерода и гелий — пропан свидетельствуют, что в широком интервале температур и давлений исходная гомогенная газовая смесь разделяется на две фазы. Легкая газовая фаза обогащена гелием и располагается над второй, более тяжелой фазой. Опытами Д. С. Циклиса было доказано наличие поверхности раздела между обеими газовыми фазами при расслоении газовой смеси [326]. Аналогичным образом может сформироваться «двухэтажная» газовая система и в природной газовой смеси более сложного состава.

В природных условиях образование такой «двухэтажной» залежи приведет к вертикальной дифференциации состава газа, о которой говорилось выше. Эта дифференциация, которая может быть зафиксирована в период разведки залежи и в начале эксплуатации, как правило, должна исчезнуть в процессе разработки залежи вследствие падения давления.

Важно отметить, что образование «двухэтажной» газовой залежи в пластовых условиях создает предпосылки для раздельной миграции обеих газовых смесей и появления двух газовых смесей различного состава за счет одной исходной. Таким образом, расслоение газовых смесей нужно рассматривать как возможный дополнительный механизм изменения соотношения между газовыми компонентами и сепарации одних компонентов от других в недрах Земли.

На этом можно закончить рассмотрение фазового состояния пластовых флюидов применительно к задачам настоящей работы, посвященной исследованию геохимии природных газовых смесей. Фазовые взаимодействия на границах сред в недрах Земли будут рассмотрены в следующем параграфе.

В заключение необходимо отметить, что все процессы изменения фазового состояния флюидов и все особенности распределения газовых компонентов между фазами можно объяснить с термодинамической точки зрения «стремлением» системы отреагировать

* В большинстве случаев эту неоднородность нельзя считать полностью доказанной из-за недостаточного количества и неполной представительности фактических данных.

** В монографии Б. Сейджа [271] рассматривается пример дифференциации состава газа по вертикали за счет гравитационного фактора. Показано, что величина вертикального столба газа для достижения заметного эффекта должна быть очень большой — порядка нескольких тысяч метров, что нереально для пластовых условий.

на изменение условий наиболее «выгодным» (в термодинамическом смысле) образом. При этом, однако, следует учитывать, что пластовые флюиды могут в течение длительного времени находиться в неустойчивом с точки зрения термодинамики фазовом состоянии.

Так, экспериментально доказана возможность существования воды в жидком состоянии при атмосферном давлении при температуре как ниже 0, так и выше 100° С. В первом случае жидкой воде «выгоднее» перейти в твердое состояние, а во втором — в паробразное. Тем не менее неустойчивое фазовое состояние флюида может сохраняться в течение долгого времени. Аналогично неравновесные фазовые состояния были зафиксированы и в пластовых условиях — в газонефтяных системах. Например, широко распространены газонефтяные залежи, в которых нефть недонасыщена газом. При достижении фазового равновесия эта двухфазная залежь может превратиться в однофазную, если газовая шапка полностью растворится в нефти.

Возможность неустойчивого фазового состояния флюида в недрах Земли необходимо учитывать, но случаи такого неравновесия не следует фетишизировать. Действительно, существует много процессов и явлений в пластовых условиях, которые препятствуют достижению равновесного фазового состояния флюида, но тенденция к достижению равновесия тем не менее проявляется очень четко и обычно реализуется.

Что же касается наличия газовых шапок у недонасыщенных газом нефтяных залежей, то, как нам представляется, это явление не может быть доказательством, что растворение газовой шапки в недонасыщенной нефти вообще невозможно, как предполагается в работе [14]. Скорее всего, в самой нефти отсутствует равновесное распределение компонентов, следствием чего может быть вертикальная зональность в распределении давлений насыщения нефти газом. В верхней части нефтяной залежи давление насыщения близко к пластовому, т. е. на газонефтяном контакте существует состояние, близкое к фазовому равновесию; а в нижних частях залежи нефть недонасыщена газом. Подобная вертикальная зональность была отмечена на Мангышлаке [21], причем перепад значений $p_{\text{нас}}$ в верхней части залежи (или на газонефтяном контакте) и в нижней (или на водонефтяном контакте) достигал нескольких десятков атмосфер.

Таким образом, если бы исследователь располагал только сведениями о газовой шапке и о величине давления насыщения нефти в нижней части залежи, он мог бы прийти к выводу о фазовом неравновесии на газонефтяном контакте, тогда как действительная картина гораздо сложнее. Не исключено, что в подобных случаях имеет место процесс отдачи газа из нефти в воду*. По мере развития этого процесса начнется диффузионное перемещение

* Углеводородные газы могут растворяться, а также разрушаться в воде в результате химического и бактериального окисления.

растворенного газа из верхних частей нефтяной залежи в нижние, состояние фазового равновесия на газонефтяном контакте исчезнет и газовая шапка начнет растворяться в нефти. При этом также возникнут различные побочные эффекты, связанные с тем, что по составу газ газовой шапки резко обогащен метаном, азотом и гелием по сравнению с нефтяным газом. Можно будет зафиксировать неоднородность состава газа, растворенного в нефти, расположенной вблизи и вдали от газовой шапки в верхней и в нижней частях залежи и т. д. С помощью этого механизма некоторые исследователи объясняют неоднородность химического состава нефтяного газа даже при отсутствии газовой шапки, предполагая, что она могла полностью раствориться в нефти, а равновесное распределение газовых компонентов в пределах нефтяной залежи еще не завершилось.

Резкие изменения фазового состояния пластовых флюидов происходят в периоды повышенной тектонической активности, которые сопровождаются скачкообразными колебаниями пластовых давлений и температур. При этом необходимо учитывать, что многие фазовые превращения могут носить необратимый характер, если произойдет хотя бы частичная миграция флюида.

Например, падение пластового давления вызывает разгазирование нефтяной залежи и превращает однофазную жидкую систему (нефть) в двухфазную (нефть — газовая шапка). Общий объем газонефтяного скопления увеличивается по сравнению с объемом исходной жидкой фазы. Нефть отжимает из ловушки часть подошвенных и контурных вод, в предельном случае заполняет ее до замка, а если емкость ловушки оказывается недостаточной, то из нее выталкивается и часть нефти. В этом случае можно говорить о необратимом характере фазового превращения. Аналогичный вывод можно сделать, если произойдет утечка газа из образовавшейся газовой шапки через крышку.

Обратимый характер фазовое превращение может носить в данном примере только в том случае, если миграция газа из газовой шапки не имела места, и емкость ловушки оказалась достаточной, чтобы полностью вместить двухфазную систему нефть — газовая шапка. Тогда при восстановлении прежнего пластового давления газовая шапка может раствориться в нефти и система вернется в первоначальное состояние. Однако и в этом «идеальном» случае говорить о полностью обратимом процессе нельзя, так как часть нефти будет потеряна в тех породах, откуда вытеснялась вода при увеличении объема системы.

Более вероятны обратимые процессы фазовых превращений при расслоении газовой смеси на 2 фазы [326]. Как видно из приведенных в монографии Д. С. Циклиса [326] экспериментальных данных, процесс разделения газовой смеси на 2 фазы очень чутко реагирует на изменение температуры.

Таким образом, даже незначительное повышение пластовой температуры может вернуть систему из двухфазного в гомогенное

состояние или при сохранении двухфазной системы значительно уменьшить разницу в составах газовых фаз*.

Необратимый характер расслоение газовых смесей может приобрести в случае отдельной миграции газовых фаз или отдельного участия их в каких-либо геохимических процессах (реакции с водой или породами, абсорбция и т. д.).

§ 19

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦАХ СРЕД. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ

В предыдущих параграфах основное внимание уделялось изменениям фазового состояния подземных флюидов в пластовых условиях и особенностям распределения при этом отдельных газовых компонентов между различными фазами. Теперь кратко рассмотрим более узкий, специфический вопрос: перераспределение компонентов природных газовых смесей при фазовых взаимодействиях на границах сред, главным образом на границах газ — жидкость (газ — вода и газ — нефть), в меньшей степени на границе жидкость — жидкость (нефть — вода). Подробный и строгий анализ этих процессов, а также необходимые при решении геохимических задач методические указания и константы можно найти в работах А. Ю. Намиота и М. М. Бондаревой [190, 191, 193, 197].

В недрах Земли нередко осуществляется своего рода динамическое «равновесие» между процессами формирования и роста залежей и процессами их разрушения. Роль фазовых взаимодействий на границах сред во всех этих процессах исключительно велика, особенно для газовых залежей, которые могут как полностью растворяться в воде и нефти, так и возникать при дегазации перенасыщенных газами флюидов. Нефтяные залежи за счет взаимодействия с водой могут полностью или частично терять растворенный в них газ. Одновременно с рассеиванием газовых компонентов из нефтяных и газовых залежей происходит встречный процесс — обогащение нефти и газа некоторыми компонентами (гелий, аргон и др.) за счет поступления их через контакт залежь — вода.

Как уже указывалось в гл. II, перемещение газового компонента i из одной фазы в другую контролируется соотношением парциальных фугитивностей этого компонента f_i в контактиру-

* Например, при расслоении смеси гелий — пропан [326] образуются две газовые фазы следующего состава: легкий газ с концентрацией гелия 90% и тяжелый газ с концентрацией пропана 45%. При 120° С эти фазы сосуществуют при давлении 2000—2500 кгс/см². Если увеличить температуру до 130° С, то для сохранения двухфазной системы этого состава, давление надо повысить до 3000 кгс/см², а при 140° С — до 4500—5000 кгс/см². В противном случае различия в составах фаз сглаживаются.

ющих фаз. Фаза, обогащенная компонентом i , теряет его до тех пор, пока значения f_i в контактирующих фазах не станут равны друг другу. Поэтому именно значения f_i являются одними из наиболее важных геохимических параметров размещения компонентов в природных объектах, а по величине соотношения между значениями f_i в различных фазах можно судить о равновесном или неравновесном распределении газового компонента i между фазами.

Таким образом, фазовые взаимодействия на границах газ — нефть — вода в отношении компонентов природных газовых смесей, по сути дела, являются процессами выравнивания парциальных фугитивностей метана, азота, гомологов метана, углекислого газа, сероводорода, редких газов и т. д. в контактирующих фазах и процессами перемещения этих компонентов в направлении убывания f_i .

В связи с трудностями определения f_i (особенно для компонентов-примесей) на практике их обычно стараются заменить парциальными давлениями (парциальными упругостями) компонентов p_i . При этом для газовой фазы, как правило, происходит двойная подмена — не только фугитивность заменяется давлением, но и классическое (по Дальгону) значение парциального давления p_i , равного давлению, которое создал бы газ i в том же объеме, но в отсутствии остальных компонентов смеси, заменяется на «арифметическое» значение p_i , получаемое умножением общего давления p на мольную долю компонента i в смеси: $p_i = py_i$.

Во многих случаях замена f_i на p_i не влечет за собой значительных погрешностей, особенно если рассматриваются основные компоненты газовой смеси: метан в метановой газовой залежи, азот в азотной залежи и т. д. Для компонентов-примесей такая подмена также допустима, когда сопоставляются значения p_i только в газовой фазе, например рассматриваются значения p_i гелия или аргона в газовых залежах. Однако и в этом случае следует иметь в виду, что при одинаковых значениях p_i гелия или другого газа-примеси в залежах разного состава, значения f_i могут заметно отличаться друг от друга, т. е. равенство p_i для газов-примесей не означает равенства f_i . Так, при одинаковой величине p_i гелия в азотной, метановой и углекислой залежах значения f_i гелия в этих объектах будут заметно отличаться друг от друга, что найдет свое выражение в различных значениях коэффициента активности γ_i^f (см. гл. II).

И наконец, этот подход (замена f_i на p_i) может привести к существенным погрешностям при распространении его на процессы фазовых взаимодействий между жидкостью и газом, особенно для газов-примесей.

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. В пластовой жидкости (вода или нефть) при температуре T и давлении 200 атм растворена газовая смесь, основным компонентом которой является i . Содержанием остальных компонентов можно пренебречь.

Количество компонента i , растворенного в пластовой жидкости, равно 1 см^3 газа (приведенного к 1 атм и 0°C) в 1 см^3 жидкости, приведенной к поверхностным условиям. Величина коэффициента растворимости Бунзена для газа i в данной жидкости при температуре T составляет $0,01 \text{ см}^3/\text{см}^3$ на 1 атм давления чистого газа i . Следовательно, если предположить, что закон Генри, т. е. формула (6), выполняется в этих условиях, то величина парциального давления газа i , растворенного в жидкости,

$$p_i = \frac{1,00}{0,01} = 100 \text{ атм.}$$

С пластовой жидкостью контактирует газовая залежь, находящаяся под давлением 200 атм и при температуре T . Содержание компонента i в газовой залежи составляет 90% , т. е. $y_i = 0,90$. Парциальное давление в газовой фазе

$$p_i = 200 \cdot 0,90 = 180 \text{ атм,}$$

Казалось бы, в рассмотренном случае фиксируется резкое превышение p_i в газовой фазе и перемещение компонента i из газа в жидкость, т. е. растворение залежи в жидкости.

Однако расчет, приведенный в примере 1, является очень грубым. Применение формулы (6) при высоких давлениях недопустимо, особенно в тех случаях, когда рассматривается растворимость гомологов метана в нефти. При анализе реальных соотношений в пластовых условиях расчеты, аналогичные произведенному в примере 1, могут дать грубые ошибки. Проиллюстрируем это с помощью примера 2.

Пример 2. Все условия аналогичны примеру 1. Однако наряду с коэффициентом растворимости Бунзена для газа i имеются экспериментальные данные в широком диапазоне температур и давлений. Из этих данных следует, что при давлении газа i , равном 200 атм , и температуре T в пластовой жидкости должно раствориться 1 см^3 газа i в 1 см^3 жидкости (и жидкость и газ приведены к нормальным условиям). Это означает, что в нашем случае пластовая жидкость предельно насыщена газом i , его парциальное давление в жидкости p_i равно 200 атм , а пластовый газ недонасыщен компонентом i , поскольку в газовой фазе $p_i = 180 \text{ атм}$.

Таким образом, расчет фиксирует превышение p_i в жидкой фазе и перемещение компонента i из жидкости в газ.

Более строгий подход к решению задачи, примененный в примере 2, в корне изменил результаты расчетов. По сути дела, хотя при решении примера 2 по-прежнему сопоставлялись значения p_i , а не f_i , фактически значения фугитивности газа i в свободной и в жидкой фазах участвовали в этом сопоставлении. Дело в том, что привлечение экспериментальных данных (при T и $p_i = 200 \text{ атм}$ в жидкости должно содержаться $1 \text{ см}^3/\text{см}^3$ газа i) создает «точку отсчета», при которой соблюдается равенство f_i в газовой и жидкой фазах. При наличии этого «репера» дальнейшее сопоставление является просто арифметической операцией. В нашем случае было установлено, что значение f_i в жидкости соответствует «точке отсчета», так как при температуре T жидкость содержит $1 \text{ см}^3/\text{см}^3$ газа i . В то же время в газовой фазе величина p_i меньше значения «точки отсчета», равного 200 атм . Поскольку фугитивность газа является функцией его давления (см. гл. II), это означает, что и f_i в газовой фазе не достигает «точки отсчета», т. е. f_i в газовой фазе меньше, чем f_i в жидкой. Следовательно, перемещение компонента i должно быть направлено из жидкости в газ.

Несмотря на резкое различие в методике и в результатах решения примеров 1 и 2, оба они имеют существенное сходство: изучается поведение газа, являющегося господствующим компонентом в смеси. Влиянием остальных компонентов на f_i можно пренебречь.

Гораздо более сложная ситуация рассматривается в примере 3.

Пример 3. В пластовой жидкости (вода или нефть) при температуре T и пластовом давлении 200 атм растворена газовая смесь. Газ i

является не основным, а второстепенным компонентом растворенной смеси. При общем содержании растворенного газа, равном 1 см^3 на 1 см^3 жидкости, на долю компонента i приходится $0,02 \text{ см}^3/\text{см}^3$, т. е. концентрация i в растворенной газовой смеси равна 2%. С пластовой жидкостью контактирует газовая залежь, находящаяся под давлением 200 атм и при температуре T . Содержание компонента i в газовой залежи составляет 0,6%, т. е. $y_i = 0,006$. Парциальное давление в газовой фазе

$$p_i = 200 \cdot 0,006 = 1,2 \text{ атм.}$$

Предстоит оценка p_i в жидкой фазе. Если руководствоваться формулой (6) и значением коэффициента растворимости Бунзена для газа i из примера 1, равным $0,01 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$, то величина парциального давления компонента i в жидкости окажется больше, чем в газовой фазе:

$$p_i = \frac{0,02 \text{ см}^3/\text{см}^3}{0,01 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})} = 2,0 \text{ атм.}$$

Таким образом, приближенный расчет с применением формулы (6) фиксирует неравенство p_i в жидкой и газовой фазах, т. е. состояние фазового неравновесия по компоненту i между жидкостью и газом. Если верить результатам расчета, пластовый газ должен обогащаться компонентом i за счет пластовой жидкости. Однако, так же как и в примере 1, применение формулы (6) может привести к грубой ошибке и принципиально неверным выводам. В то же время характер допускаемой ошибки в данном случае несколько иной.

Ошибка, допущенная в примере 1, где рассматривалось поведение господствующего компонента смеси, заключалась в неправомерной экстраполяции формулы (6) на область высоких давлений. В примере 3 рассматривается газ-примесь, для которого высокое значение парциального давления маловероятно. В то же время в этом случае, особенно при достаточно высоком общем давлении растворенной газовой смеси, очень важным фактором становится влияние остальных компонентов смеси на растворимость газа i в жидкости.

Поэтому ошибка, возникающая при использовании формулы (6) в примере 3, заключается в том, что сопоставляются величины, принципиально различные и несопоставимые: «арифметическое» значение p_i и классическое значение p_i (по Дальтону).

Для жидкой фазы p_i вычислялось в предположении, что влияние других компонентов на растворимость i в жидкости равно 0, т. е. расчет велся как бы для чистого газа i . Было вычислено классическое значение p_i . В то же время «арифметическое» значение p_i для газовой фазы — это произведение общего давления смеси на мольную долю i , т. е. величина, жестко связанная с наличием и свойствами других компонентов.

Различие между обоими значениями может оказаться настолько существенным, что, как указывалось выше, сам характер фазовых взаимодействий и направление миграции компонентов могут быть оценены неверно.

Следовательно, изучить поведение газа-примеси i с помощью формулы (6) нельзя из-за грубости этого метода. Прямое использование литературных экспериментальных данных о растворимости газа в жидкости (аналогично примеру 2) для компонентов-примесей обычно исключается, так как невозможно подобрать эквивалентные экспериментальные данные для бесчисленного разнообразия природных газовых смесей.

В этих условиях остаются 2 метода решения задачи:

а) лабораторное определение p_i по Н. А. Пьянкову [240] и б) расчет с применением коэффициентов распределения * [4, 87, 197].

Метод Н. А. Пьянкова заключается в разгазировании пластовой жидкости, главным образом нефти, при давлении, близком к давлению насыще-

* В литературе коэффициенты распределения часто называются «константами фазового равновесия».

ния («точка начала кипения»). Состав полученного газа экстраполируется на «точку начала кипения», а мольные доли компонентов умножаются на величину давления насыщения. Получаемые произведения $y_i p_{\text{нас}}$ принимаются равными p_i .

Метод применяют, как правило, для пластовых нефтей. Важной особенностью его является возможность не только избирательной оценки p_i какого-либо одного компонента, но также и всех остальных компонентов газовой смеси. По сути дела, метод Н. А. Пьянкова — это попытка экспериментальным путем определить состав гипотетической газовой залежи, которая находилась бы в состоянии фазового равновесия с пластовой жидкостью [190, 193]. Химический состав этой гипотетической газовой залежи соответствует составу газовой фазы в «точке начала кипения», а давление — давлению насыщения пластовой жидкости газом $p_{\text{нас}}$. При отсутствии экспериментальных и аналитических погрешностей все эти параметры могут быть более или менее точно определены. В этом случае дальнейшая оценка процессов фазовых взаимодействий в пласте представляет собой простую операцию — сопоставление реально существующей и гипотетической («равновесной») газовой залежей.

Для рассматриваемого нами примера 3 с помощью метода Н. А. Пьянкова был определен состав газовой фазы в «точке начала кипения». Мольная доля компонента i в этой газовой фазе равна 0,008. Давление насыщения пластовой жидкости равно 150 атм. Следовательно, парциальное давление компонента i в жидкости равно 1,2 атм. В пластовом газе оно равно также 1,2 атм. Можно утверждать, что пластовый газ и пластовая жидкость находятся в состоянии фазового равновесия по компоненту i , т. е. значения f_i в жидкой и газовой фазах пласта совпадают.

Аналогично оценивается соотношение фугитивностей в жидкой и газовой фазах пласта для всех остальных компонентов газовой смеси. В целом можно отметить, что пластовая жидкость недонасыщена газом и должна обогащаться газowymi компонентами за счет залежи.

При невозможности или нецелесообразности применения метода Н. А. Пьянкова экспериментальное определение состава газовой фазы в «точке начала кипения» заменяется расчетом по уравнению (166):

$$\sum y_i = \sum K_i z_i = 1.$$

Выполнение этого расчета позволяет одновременно оценить и величину $p_{\text{нас}}$. Вычисленный состав газовой фазы в «точке начала кипения» сопоставляется с реальной газовой залежью.

Пример 4. Условия задачи несколько отличаются от принятых в примере 3. Общее количество растворенной газовой смеси в 1 см^3 пластовой жидкости равно $1,4 \text{ см}^3$. При этом количество компонента i составляет $0,022 \text{ см}^3/\text{см}^3$. В остальном условия совпадают. Расчет по уравнению (166) показал, что величина $p_{\text{нас}}$ для пластовой жидкости равна 200 атм, т. е. соответствует пластовому давлению. Пластовая жидкость предельно насыщена газом. Составы газа в гипотетической газовой залежи (т. е. в газовой фазе «точки начала кипения») и в реальной газовой залежи в целом соответствуют друг другу. Можно утверждать, что газовая залежь и пластовая жидкость находятся в состоянии фазового равновесия друг с другом. Однако на фоне этого общего равновесия значения парциальной фугитивности компонента i в газовой и жидкой фазах пласта заметно отличаются друг от друга.

Величина y_i в гипотетической газовой залежи равна 0,009. В то же время согласно условиям примера 3 величина y_i в реальном пластовом газе равна 0,006. Парциальное давление в пластовой жидкости равно 1,8, а в пластовом газе 1,2 атм.

Следовательно, величина f_i в пластовой жидкости больше, чем в пластовом газе, и перемещение компонента i в пласте должно быть направлено из пластовой жидкости в газовую залежь.

Как видно из примеров, фазовые соотношения для основных компонентов и для газов-примесей в реальных пластовых условиях могут резко различаться. Пластовая вода по отношению к газовой залежи может быть, например, перенасыщена гелием и аргоном и недонасыщена метаном. Тогда через поверхность газовой залежи должно осуществляться встречное перемещение: гелий и аргон будут поступать из воды в залежь, а метан — из залежи в воду.

Таким образом, использование экспериментальных данных о растворимости газовых компонентов в пластовых жидкостях, применение экспериментального метода Н. А. Пьянкова и расчет с применением коэффициентов распределения K_i позволяют верно оценить соотношение между f_i в газовой и жидкой фазах пласта. При этом сами значения фугитивностей компонентов не вычисляются, а их соотношения оцениваются косвенно — по соотношениям произведений мольной доли в реальной и гипотетической газовой залежи на пластовое давление и давление насыщения. Реально существующий пластовый газ сопоставляется с гипотетической газовой смесью [193].

В том случае, когда рассматриваются фазовые соотношения на контакте нефть — вода в условиях отсутствия газовой фазы в пласте, приходится сопоставлять 2 гипотетических газовых смеси: гипотетическую газовую шапку, которая была бы в состоянии фазового равновесия с нефтью при пластовом давлении, равном давлению насыщения нефти, и гипотетическую газовую залежь, которая была бы в состоянии фазового равновесия с водой при пластовом давлении, равном давлению насыщения воды. Как указывают А. Ю. Намиот и М. М. Бондарева [197], при таком сопоставлении неизбежны методические затруднения в тех случаях, когда величина давления насыщения резко отличается от пластового давления. Значительное превышение пластового давления над давлением насыщения нефти должно, как указывают эти авторы, приводить к избыточному по сравнению с рассмотренной выше схемой перемещению газовых компонентов из нефти в воду. В работе [197] приведены примеры, показывающие, что при разнице между пластовым давлением и давлением насыщения, равной примерно 100 атм, избыточное перемещение газа из нефти в воду составляет около 10%. Это обстоятельство приводит к тому, что при достижении фазового равновесия на контакте нефть — вода давление насыщения воды окажется на десятки атмосфер выше, чем давление насыщения нефти.

В целом, однако, схема определения фазовых соотношений на границах сред в пластовых условиях с помощью гипотетических «равновесных» газовых смесей и их сопоставления друг с другом и с реально существующим пластовым газом в методическом отношении представляется в настоящее время наиболее совершенной и удобной для решения геохимических и промышленных задач. Наиболее подробно и тщательно методика решения

этих задач с приведением большого количества примеров изложена в работах А. Ю. Намиота и М. М. Бондаревой [193, 197].

Необходимо, как нам кажется, остановиться на одном из аспектов этой методики, который представляется очень существенным при изучении газовых компонентов-примесей, растворенных в воде и в нефти. Как уже было показано выше, абсолютные значения парциальных фугитивностей f_i при решении геохимических задач обычно не вычисляются. Оценивается только соотношение между значениями f_i в различных фазах пласта: f_i в I фазе больше, чем f_i во II фазе, f_i в I фазе меньше, чем f_i во II фазе, f_i в I фазе примерно равно f_i во II фазе и т. д. Оценка производится по соотношению между «арифметическими» значениями парциального давления компонента i в гипотетических газовых смесях (произведение y_i в гипотетической смеси и $p_{\text{нас}}$) и в реальном пластовом газе (произведение y_i в газовой залежи и пластового давления).

Зависимость «арифметического» значения p_i для компонента-примеси от основных компонентов смеси в газовой фазе очень проста и наглядна. Например, если основным компонентом смеси является углекислый газ с низким значением коэффициента сжимаемости (см. гл. II), то при таких же количествах газа i и основного компонента смеси в единице объема порового пространства «арифметическое» значение $p_i = y_i p$ в углекислой газовой смеси окажется значительно ниже, чем в метановой или азотной с более высоким значением коэффициента сжимаемости i , следовательно, p .

В жидкой фазе зависимость «арифметического» значения p_i , т. е. произведения y_i в гипотетической газовой смеси и $p_{\text{нас}}$, от основных компонентов хорошо иллюстрируется с помощью уравнения (166). Оба сомножителя — и $p_{\text{нас}}$, и y_i — зависят от состава и свойств растворенной газовой смеси. Даже такой, казалось бы, «индивидуальный» параметр, как коэффициент распределения K_i для компонента-примеси зависит от состава газовой смеси (см. гл. II).

Таким образом, сама по себе величина «арифметического» значения p_i газового компонента-примеси в отрыве от состава вмещающей газовой смеси (находящейся в свободной фазе или растворенной в пластовой жидкости) не имеет никакого физического смысла. Сопоставлять между собой эти абстрактные «арифметические» значения p_i газов-примесей, решать с их помощью какие-либо геохимические задачи во многих случаях рискованно.

В то же время в конкретных условиях, для газовых смесей конкретного состава, величина «арифметического» значения p_i приобретает четкий физический смысл благодаря тому, что в этом случае она функционально жестко связана со значением f_i — парциальной фугитивности компонента. В газовой фазе величина f_i может быть вычислена (например, по формуле Иоффе) при известных температуре, давлении и составе смеси. Для жидкой фазы определение состава равновесной с жидкостью гипотетической

газовой смеси и $p_{\text{нас}}$ — давления «точки начала кипения» — также позволяет вычислить f_i . Поэтому при сопоставлении реальных и гипотетических газовых смесей появляется возможность избежать двойного расчета: вычисления парциальных фугитивностей в газовой фазе для реальной газовой смеси и пластового давления и вычисления парциальных фугитивностей в жидкой фазе для гипотетической газовой смеси и давления насыщения.

В большинстве случаев можно допускать, что по соотношению «арифметических» парциальных давлений верно оценивается соотношение парциальных фугитивностей в газовой и жидкой фазе. Это допущение, однако, может оказаться несправедливым, если реальная и гипотетическая газовые смеси сильно различаются по химическому составу, т. е. в случае состояния резкого фазового неравновесия между пластовым газом и жидкостью. Вероятно, в будущем геохимии предпочтут для оценки фазовых соотношений в пласте и для характеристики газов-примесей использовать не парциальные давления, а парциальные фугитивности как наиболее надежные и универсальные показатели, несмотря на то, что их определение потребует дополнительных трудоемких расчетов.

Помимо функциональной связи с f_i «арифметическому» значению p_i для компонента i , находящегося в растворенном состоянии, можно придать дополнительное геохимическое значение. С помощью этой величины можно оценить количество компонента i в единице объема порового пространства, заполненного пластовой жидкостью, которое соответствует 1 атм парциального давления этого газа в залежи, находящейся в состоянии фазового равновесия с данной пластовой жидкостью [169, 170]. Формула, приведенная в работе [170], позволяет ориентировочно оценить соотношение между количествами компонента в единицах объема порового пространства, заполненного газом, нефтью и водой при равновесном распределении компонента между этими фазами. При выведении формулы был употреблен коэффициент растворимости индивидуального газа α , $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$, по форме аналогичный коэффициенту растворимости Бунзена. Отличие заключается в том, что рассматривается количество газа, растворяющегося в единице объема жидкости, приведенной к поверхностным условиям, соответствующее не давлению, равному 1 атм, как у Бунзена, а 1 атм парциального давления данного газа в пластовой газовой смеси. Если значение коэффициента растворимости Бунзена для конкретного газа и конкретной жидкости зависит только от температуры, то значение α зависит также и от давления и состава природной газовой смеси.

Таким образом, фазовые взаимодействия на границах сред в пластовых условиях контролируются соотношением парциальных фугитивностей в контактирующих фазах. Перемещение газовых компонентов из одной фазы в другую под действием перепада в значениях их парциальных фугитивностей является мощным

фактором накопления и рассеивания газов в недрах Земли. Так например, согласно модели В. П. Савченко [264, 265], накопление гелия и аргона в залежах углеводородов происходит главным образом за счет фазовых взаимодействий на контактах залежь — вода.

Обратный процесс — потеря углеводородных газов из залежи за счет их растворения в законтурных водах — широко известное явление, которое часто фиксируется в практике геологоразведочных работ и даже используется как нефтегазопоисковый критерий. Величина перепада в значениях f_i в контактирующих фазах может изменяться под влиянием различных факторов: колебание пластовой температуры и давления, изменение гидрогеологической обстановки (например, изменение минерализации воды), изменение химического состава природной газовой смеси (например, вследствие поступления извне каких-либо газовых компонентов или вследствие генерации их в пласте) и т. д. При резких изменениях условий может меняться соотношение между значениями f_i и направление миграции компонентов.

Необходимо добавить, что в настоящее время правильная оценка фазовых соотношений на границах сред для решения геохимических и промысловых задач тормозится во многих случаях не столько различными методическими трудностями, сколько недостаточной представительностью (в количественном и качественном отношении) фактических данных о растворенных газах.

§ 20

ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗМЕЩЕНИЕ СВОБОДНЫХ ГАЗОВЫХ СКОПЛЕНИЙ В НЕДРАХ

Как уже указывалось в § 16, период существования газовых залежей в недрах Земли можно условно разделить на следующие этапы.

1. Появление в осадочной толще первичных газовых смесей за счет как генерации компонентов в самих осадочных толщах, так и привнесения их извне — из атмосферы, фундамента и мантии.
2. Возникновение свободной газовой фазы в недрах Земли и заполнение ловушек свободным газом (т. е. собственно «формирование»).

3. Последующая геологическая история существования газовых залежей и вмещающих ловушек.

Два аспекта проблемы формирования природных углеводородных газовых скоплений — генезис углеводородов и образование ловушек для нефти и газа в недрах Земли — не рассматриваются в настоящей главе, ввиду того что первый затрагивался в гл. IV, а рассмотрение второго выходит за рамки данной работы.

Поскольку современная геологическая наука не располагает надежными, однозначными сведениями о механизме нефте- и

газообразования, в настоящее время изучение процесса формирования газовых скоплений по порядку перечисленных выше этапов, от более ранних этапов процесса к более поздним, затруднительно. Поэтому вполне рациональными представляются попытки решения обратной задачи. Постулируя факт нахождения в недрах Земли свободных газов различного химического состава и рассматривая его как конечный результат последнего этапа общего процесса формирования, можно сформулировать различные варианты палеогеологических реконструкций, из которых необходимо выбрать наилучшим образом согласующийся с современными фактическими данными.

Отсутствие надежных сведений о механизме газообразования в недрах Земли порождает еще целый ряд затруднений в отношении выделения этапов процесса формирования газовых скоплений. Неясно, какова динамика поступления первичных газовых смесей в породы-коллекторы. Является ли этот процесс в геологических масштабах времени кратким и бурным или же он растянут во времени и протекает относительно равномерно? Является ли поступление первичных газовых смесей в коллекторы процессом однократным или циклическим? Если это процесс циклический, то в какой мере сохраняются в недрах Земли первичные газовые смеси предыдущего цикла к моменту начала очередного?

Таким образом, даже понятие «первичная газовая смесь» является в достаточной мере условным, поскольку неясно, например, что подразумевается под этим термином в тех случаях, когда газовые залежи формируются за счет «первичных газовых смесей» разных циклов. Кроме того, из вышесказанного следует, что в одном и том же регионе различные этапы процесса формирования могут протекать в одно и то же время: в одних ловушках уже идет преобразование состава газовых залежей (третий этап), в то время как другие ловушки еще находятся в стадии заполнения их газом (второй этап), а параллельно с этими этапами в породы поступают первичные газовые смеси (первый этап).

Для более наглядного рассмотрения всех вышеупомянутых вопросов и более четкой постановки задачи удобно использовать элементы уравнения (16) для системы, состоящей из 1, 2, 3, ..., i ... компонентов природных газовых смесей. В этом случае составу газовой фазы в уравнении (16) y_1, y_2, y_3 ... можно уподобить как первичный состав свободных газовых скоплений в ловушках $y_{1п}, y_{2п}, y_{3п}$..., так и современный состав свободных газовых скоплений в недрах Земли $y_{1с}, y_{2с}, y_{3с}$... В тех случаях, когда период пребывания газовых скоплений в ловушках невелик и они не успевают существенно изменить свой химический состав, значения $y_п$ и $y_с$ могут совпадать между собой.

С некоторой долей условности общему составу системы жидкость — газ, выражаемому в уравнении (16) в виде мольных долей z_1, z_2, z_3 ..., можно уподобить гипотетический состав первичных газовых смесей $z_{1п}, z_{2п}, z_{3п}$... При таком подходе трудности,

связанные с формулировкой понятия «первичная газовая смесь», несколько упрощаются. «Первичная газовая смесь» — это исходная газожидкостная система мольного состава $z_{1п}, z_{2п}, z_{3п} \dots$, за счет которой сформировались первичные газовые залежи состава $y_{1п}, y_{2п}, y_{3п} \dots$, впоследствии преобразовавшиеся в современные газовые скопления состава $y_{1с}, y_{2с}, y_{3с} \dots$.

Соотношение между количеством исходного флюида и образовавшейся газовой фазой в уравнении (16) оценивалось с помощью параметра V — мольной доли газовой фазы в системе. В данном случае по аналогии с параметром V уравнения (16) можно принять $V_{п}$ и $V_{с}$ — соответственно соотношения между количеством газа в первичных газовых скоплениях и в современных газовых залежах и количеством газа в первичных смесях, за счет которых сформировались залежи свободного газа. Существенное различие между параметрами $V_{п}$, $V_{с}$ и V заключается в том, что V — это мольная доля всей газовой фазы в системе независимо от того, как газ распределен в системе: одним скоплением или дисперсно рассеян в жидкости в виде пузырьков. В то же время значения $V_{п}$ и $V_{с}$ учитывают только ту часть газовой фазы в недрах Земли, которая сосредоточена в залежах. Пузырьки газа в пластовых жидкостях и в горных породах не учитываются в значениях $V_{с}$ и $V_{п}$. Кроме того, при расчетах разгазирования по уравнению (16) в значение V входит весь газ, выделившийся из жидкости, независимо от того, остался ли он в системе или же был удален оттуда полностью или частично. В значениях $V_{с}$ и $V_{п}$ потери газа в атмосферу или в породы, залегающие за пределами рассматриваемой системы, также не учитываются.

Сопоставление двухфазных систем, описываемых уравнением (16), с флюидными системами земных недр, в которых имеют место процессы формирования газовых скоплений, позволяет получить более конкретное представление об обусловленных отсутствием необходимой информации трудностях изучения последних. Основные затруднения при этом сводятся к следующим.

По уравнению (16) производятся расчеты, как правило, для единичных конкретных систем определенного химического состава. В то же время любая схема формирования газовых залежей должна описывать поведение множества природных систем различного химического состава, поскольку составы газовых залежей даже в пределах одного месторождения могут заметно отличаться друг от друга. Эту трудность можно преодолеть как с помощью усреднения химического состава природных систем, так и путем решения большого количества конкретных задач для природных флюидов различного состава.

С помощью уравнения (16) можно охарактеризовать только начальную и конечную стадии процесса. Например, однородная система состава $z_1, z_2, z_3 \dots$ после падения давления на величину Δp перешла в двухфазное состояние: газовая фаза $y_1, y_2, y_3 \dots$ и жидкая фаза $x_1, x_2, x_3 \dots$.

Скорость и динамика развития этого процесса разделения флюида на две фазы — равномерное или неравномерное течение процесса, наличие или отсутствие перерывов или этапов развития процесса в обратном направлении — все это не может и не должно учитываться при решении уравнения (16). В то же время при разработке схемы формирования газовых залежей подобное «упрощение» задачи может привести к ошибочным выводам. Например, при однократном снижении пластового давления на величину Δp может выделиться порция газа одного состава. В том случае, если снижение пластового давления на величину Δp происходило не в виде однократного процесса, а ступенчато ($\Delta p_1 + \Delta p_2 + \dots + \Delta p_n = \Delta p$), то и выделение газа из пластовой жидкости могло происходить ступенчато (по аналогии с расчетами и экспериментами так называемого «ступенчатого разгазирования»), причем газы первых и последних ступеней дегазации могут резко отличаться друг от друга по составу. В газах первых ступеней содержится гораздо больше малорастворимых компонентов и меньше хорошо растворимых, в газах последних ступеней — наоборот.

Таким образом, если в природных условиях происходило однократное снижение давления Δp и однократное разгазирование, то это один вариант схемы формирования, а если разгазирование шло ступенчато — другой.

Кроме того, упомянутые выше трудности заключаются в отсутствии информации о составе первичных газовых смесей $z_{1п}$, $z_{2п}$, $z_{3п}$... и их фазовом состоянии*, а также в отсутствии информации о механизме образования и химическом составе первичных газовых залежей $y_{1п}$, $y_{2п}$, $y_{3п}$... И наконец, в отсутствии информации о масштабах потерь газа из недр Земли в атмосферу и о масштабах его разрушения и рассеяния в недрах Земли, т. е. о значениях V , V_p и V_c и о процессах изменения запасов и химического состава газа в залежах. Как уже указывалось в § 19, одним из возможных механизмов превращения значений y_p в y_c являются процессы фазовых взаимодействий на границах жидкость — газ.

В большинстве современных исследований, затрагивающих проблему формирования газовых залежей в недрах Земли, рассматриваются, как правило, все 3 перечисленных выше гипотетических этапа развития процесса. В то же время нередко при обсуждении вопросов формирования газовых залежей объединяются 1 и 2-й, 2 и 3-й, а иногда и все 3 этапа. Объединение 1-го и 2-го этапов окажется справедливым, если будет доказано, что преобладающей формой существования первичных газовых смесей в осадочной оболочке Земли является газовая фаза и заполнение ловушек этим «первичным» газом происходит без сущест-

* При современном уровне знаний можно предполагать любые варианты — газовая фаза, жидкая фаза, двухфазная система.

венного изменения его химического состава, т. е. значения $z_{ip} \approx \approx y_{ip}$. Исследователи, объединяющие 2-й и 3-й этапы, предполагают, как уже указывалось выше, что период пребывания современных газовых залежей в ловушках невелик и, следовательно, запасы и состав газа не успели претерпеть существенных изменений, т. е. $y_{ip} \approx y_{ic}$.

Наконец, сторонники «крайней» точки зрения единства всех трех этапов предполагают, что $z_{ip} \approx y_{ip} \approx y_{ic}$.

Любая попытка палеогеологической реконструкции процесса формирования газовых залежей является комплексной — геологической и физико-химической — задачей, в ходе решения которой рассматриваются различные варианты образования современных газовых скоплений состава $y_{1c}, y_{2c}, y_{3c}, \dots, y_{ic}$ за счет изменения первичных газовых залежей гипотетического состава $y_{1p}, y_{2p}, y_{3p}, \dots, y_{ip}$, образовавшихся в свою очередь за счет гипотетических «первичных газовых смесей».

При изучении процесса формирования залежей природного газа в недрах Земли можно с некоторой долей условности выделить 2 аспекта: количественный и качественный. Первый подразумевает такие палеогеологические реконструкции (различного рода балансовые расчеты масштабов газогенерации, в том числе известный объемно-генетический метод расчета прогнозных запасов газа [137] и т. д.), которые могли бы объяснить накопление в недрах существующих запасов газа в ловушках. Второй аспект подразумевает, что главная цель исследований — это палеогеологическое моделирование образования в недрах газовой фазы определенного химического состава. Если в первом случае газовые залежи с небольшими запасами, но с необычным химическим составом (азотно-гелиевые, углекислые, сероводородные) не представляют особого интереса, то для исследований второго типа такие «экзотические» газовые скопления являются очень важными, так как позволяют оценивать правомочность различных гипотетических схем формирования химического состава газовых залежей.

Весьма характерным для таких исследований является интерес к распределению компонентов-примесей в природных газовых смесях. В качестве типичных примеров можно назвать работы В. П. Савченко [264, 265] и А. Л. Козлова [134], а также других авторов [348, 308].

Условность вышеуказанного подразделения вытекает из того факта, что все параметры, участвующие в моделировании процесса формирования газовых залежей, в том числе концентрации компонентов и запасы газа, как правило, должны быть жестко связаны друг с другом. Впервые это требование было выполнено А. Л. Козловым при моделировании обогащения природных газов инертными компонентами за счет разрушения и потери из залежей углеводородов, т. е. за счет уменьшения общих запасов газа [134].

Поясним это положение с помощью схемы* на рис. 28. На схеме присутствуют оси значений пяти основных параметров процесса: парциального давления компонентов в газовой фазе $p_{iг}$, пластового давления $p_{пл}$, мольной доли компонентов в газовой фазе y_i , запасов компонентов в газовой залежи $Q_{iг}$ и общих запасов газа $Q_г$. Иными словами, схема позволяет моделировать взаимосвязь между составом и запасами формирующейся газовой залежи.

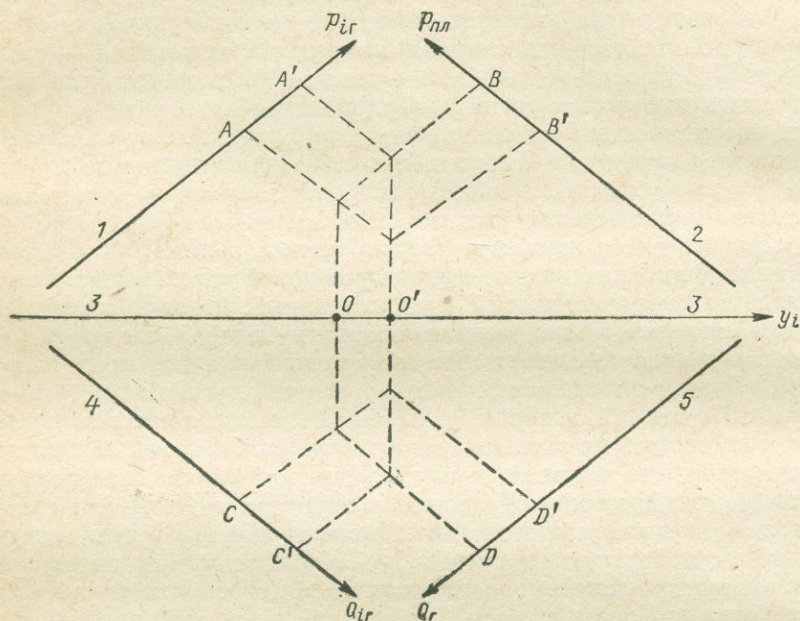


Рис. 28

Основные параметры процесса формирования газовых залежей.

Ось значений: 1 — $p_{iг}$ — парциальных давлений компонента i в газовой фазе (арифметическое значение, получаемое умножением мольной доли y_i на пластовое давление); 2 — пластового давления $p_{пл}$; 3 — мольной доли компонента i в газовой фазе y_i ; 4 — запасов компонента i в газовой залежи $Q_{iг}$; 5 — общих запасов газа в газовой залежи $Q_г$.

Рассмотрим, например, с помощью схемы модель накопления гелия в газовых залежах, предложенную В. П. Савченко [264]. Отрезок AA' на оси 1 отражает увеличение $p_{iг}$ — парциального давления в газовой фазе компонента i (в данном случае гелия), которое, согласно модели В. П. Савченко, обусловлено перемещением гелия из законтурных вод в газовую залежь при фазовых взаимодействиях на контакте залежь — вода. Величина пластового давления — точка B на оси 2 — для упрощения рассматриваемой модели принимается постоянной. В этом случае рост концентрации гелия в газовой залежи на схеме отражается вели-

* Эта схема применялась в работе [169] для рассмотрения процесса накопления гелия в природных газах.

чиной отрезка OO' на оси 3. Точно так же схема позволяет рассмотреть увеличение концентрации гелия (азота, аргона и других инертных компонентов) за счет потери углеводородов и уменьшения общих запасов газа [134].

Для упрощения принимаем, что запасы инертного компонента в залежи стабильны — точка C на оси 4. Уменьшение общих запасов газа отражается величиной отрезка DD' на оси 5. Увеличение концентрации инертного компонента, как и в первом примере, отражается отрезком OO' на оси 3. Величина концентрации компонента i в газовой залежи, выраженная в мольных долях y_i , моделируется на схеме вертикальной проекцией на ось 3 точки пересечения линий, параллельных осям 1 и 2 или 4 и 5. Одна и та же концентрация, например точка O на оси 3, может быть получена как результат проекции пересечения линий, соответствующих парциальному давлению $p_{i\Gamma} = A$ на оси 1 и пластовому давлению $p_{пл} = B$ на оси 2. Эту же концентрацию можно получить и как результат проекции запасов компонента i в залежи $Q_{i\Gamma} = C$ на оси 4 и общих запасов газа $Q_{\Gamma} = D$ на оси 5.

Это совпадение отражает тот простой факт, что величина мольной доли компонента i в газовой залежи

$$y_i = p_{i\Gamma} / p_{пл} = Q_{i\Gamma} / Q_{\Gamma} \quad (25)$$

Поскольку с помощью схемы на рис. 28 и формулы (25) можно строить модели для любого компонента газовой залежи, при палеогеологических реконструкциях процессов формирования современных газовых залежей с присущими им значениями y_i , $p_{i\Gamma}$, $p_{пл}$, $Q_{i\Gamma}$ и Q_{Γ} следует иметь в виду, что как формула (25), так и схема позволяют моделировать 3 основных конкурирующих варианта формирования, а также большое число промежуточных вариантов.

I вариант можно назвать «аккумуляция», хотя правильнее было бы употребить более громоздкие выражения типа «выравнивание фугитивностей f_i » или «тенденция к равновесию с внешней средой» и т. д. По сути дела, это — модель В. П. Савченко для гелия [264], экстраполированная на другие компоненты газовой залежи. Предполагается, что газовая залежь существует в недрах значительное в геологических масштабах интервала время, в течение которого первоначальные значения y_i компонентов изменяются в основном за счет изменения $p_{i\Gamma}$. Увеличение (уменьшение) $p_{i\Gamma}$ приводит к аккумуляции (потере) компонента i в газовой залежи. Одними из возможных механизмов изменения $p_{i\Gamma}$ могут быть фазовые взаимодействия на границах сред (см. § 19). В предельном случае, когда $p_{пл} = \text{const}$ и $Q_{\Gamma} = \text{const}$, изменение концентрации компонента i в газовой залежи $\Delta y_i = \Delta p_{i\Gamma} / p_{пл}$, а изменение запасов компонента i в газовой залежи

$$\Delta Q_{i\Gamma} = \Delta y_i Q_{\Gamma} = \frac{\Delta p_{i\Gamma}}{p_{пл}} Q_{\Gamma}.$$

II вариант можно назвать «разрушение», хотя правильное было бы «изменение общих запасов газа» и т. д. По сути дела, это — модель А. Л. Козлова [134], в которой главной переменной величиной являются общие запасы газа в залежи Q_r , а изменение (увеличение) концентрации компонента i в газовой залежи является следствием изменения (уменьшения) количества других компонентов. В предельном случае, когда запасы компонента i в залежи остаются стабильными ($Q_{ir} = \text{const}$), изменение общих запасов газа сопровождается адекватным изменением концентрации компонента i в газе:

$$\Delta y_i = \frac{Q_{ir} \Delta Q_r}{Q_r (Q_r + \Delta Q_r)}. \quad (25a)$$

В случае активного водонапорного режима давление в залежи остается стабильным ($p_{пл} = \text{const}$) несмотря на изменение объема залежи. Тогда изменение концентрации компонента может сопровождаться изменением величины p_{ir} :

$$\Delta p_{ir} = \Delta y_i p_{пл} = \frac{Q_{ir} \Delta Q_r p_{пл}}{Q_r (Q_r + \Delta Q_r)}. \quad (25b)$$

Следует особо выделить этот случай, так как колебания p_{ir} здесь совершенно не зависят от значения фугитивности компонента i в окружающей среде. В то же время нужно отметить, что отсутствие связи между p_{ir} и f_i во внешней среде может носить только временный характер, поскольку тенденция к равновесию между значениями f_i в залежи и внешней среде с течением времени неизбежно повлияет на величину p_{ir} . Но на короткий период времени можно предположить процесс, который по схеме моделируется следующим образом: запасы компонента i в залежи стабильны и соответствуют точке C на оси 4. Общие запасы газа уменьшаются (отрезок DD'). Соответственно растет концентрация компонента i в газе (отрезок OO' на оси 3). При стабильном пластовом давлении (точка B на оси 2) это сопровождается ростом парциального давления p_{ir} (отрезок AA').

III вариант — «разбавление», когда главной величиной является сама концентрация компонента i в газе y_i . Например, при миграции газа в свободной фазе и заполнении ловушки, пластовое давление в которой равно $p_{пл}$, величина p_{ir} равна произведению $y_i p_{пл}$ и не зависит от фугитивности f_i в законтурных водах. Как и в предыдущем примере, отсутствие связи между p_{ir} и f_i во внешней среде может носить только временный характер. Общие запасы газа Q_r в залежи, формирующейся за счет миграции, в этот момент лимитируются либо объемом ловушки, либо количеством мигрирующего газа. Парциальные запасы Q_{ir} компонента i в залежи равны произведению $y_i Q_r$.

Таким образом, при сопоставлении двух газовых залежей различного химического состава (например, y_i в первой залежи соответствует точке O на оси 3, а во второй залежи — точке Q')

мы можем предполагать 3 принципиально разных механизма формирования этого отличия.

I. «Аккумуляция» — увеличение y_i во второй залежи обусловлено обогащением газовой залежи компонентом i за счет внешней среды. Типичным примером такого обогащения может быть перемещение компонента в залежь из законтурных вод при процессах фазовых взаимодействий на контакте газ — вода.

II. «Разрушение» — увеличение y_i во второй залежи обусловлено уменьшением общих запасов газа Q_r за счет разрушения или рассеивания основных компонентов при относительной стабилизации запасов компонента i . Такой процесс автоматически приведет к увеличению концентрации компонента i в газе. В случае активного водонапорного режима ($p_{пл}$ соответствует точке B на оси 2) это будет сопровождаться ростом $p_{иг}$ (отрезок AA' на оси 1). Если законтурные воды остаются неподвижными, значение $p_{иг}$ не увеличивается, так как параллельно уменьшению запасов газа (отрезок DD' на оси 5) падает и пластовое давление в залежи (отрезок BB' на оси 2).

III. «Разбавление» — обе залежи образовались за счет миграции газа различного состава. Разница в значениях y_i обусловлена причинами генетического порядка. Величина y_i меньше в той залежи, где концентрация компонента i в исходном была ниже (где компонент i был «разбавлен» в большом количестве других компонентов смеси). В этом случае главной переменной величиной является y_i , т. е. состав мигрирующего газа. Все остальные параметры залежи — $p_{иг}$, $p_{пл}$, $Q_{иг}$, Q_r — зависят только от свойств ловушки, заполняемой газом (объем, пластовое давление и т. д.).

Необходимо отметить, что 3 рассмотренных варианта представляют собой «предельные» случаи. Помимо них возможно множество промежуточных моделей. Например, разница в значениях y_i обеих залежей обусловлена действием всех 3 факторов: поступлением компонента i извне, разрушением залежей и изначальной концентрацией i в мигрировавшем газе.

Сопоставление рассмотренных выше моделей формирования газовых залежей с фактическими данными о запасах газа, концентрации и запасах компонентов-примесей в средних залежах проводилось в работах А. Х. Махмудова, В. В. Тихомирова, В. П. Якуцени [169, 173, 299]. Подобно В. П. Савченко [264] и А. Л. Козлову [134], авторы акцентировали внимание главным образом не на метане — основном компоненте природных газовых смесей, а на второстепенных компонентах — гелии, азоте и тяжелых углеводородах. Этот прием появился совершенно закономерно, поскольку по изменению концентрации газа-примеси легче судить о тех или иных природных процессах, в которых принимает участие вся газовая смесь. Кроме того, такой компонент, как гелий, привлекателен тем, что механизм его образования и накопления сравнительно хорошо изучен, собран большой фактический материал о содержании гелия в подземных флюидах [348]

Концентрация и запасы гелия, азота и тяжелых углеводородов турных ре

Геоструктурный регион, возраст основной части осадочной толщи	Интервал абсолютного возраста основной части осадочной толщи, млн. лет	Средние запасы газа в залежи, млрд. м ³	Количество залежей
Районы глубокого прогибания фундамента (KZ, в меньшей мере MZ)	10—63	2,3	72
Эпигерцинские платформы (преимущественно MZ)	63—230	2,7	186
Древние платформы (преимущественно PZ)	230—600	0,6	294

Примечание. Средняя взвешенная концентрация азота в газах древних платформ малоазотных газов, расположенных в областях, непосредственно примыкающих последующих сопоставлениях использованы более близкие к фактически наблюдаемым

и об особенностях его распределения между газовой и жидкой фазами [169, 170].

Аргон и частично азот ранее относились геохимиками к газам воздушного происхождения; в современных работах учитывается радиогенный аргон, биогенный и глубинный азот, но, к сожалению, точность определения аргона значительно ниже, чем гелия, в связи с методическими погрешностями, допускаемыми при его отборе и анализе. Поэтому предпочтительнее не основывать геохимическую интерпретацию на данных о содержании аргона в составе газов.

В статье [299] сделана попытка оценить роль фактора времени, процессов фазовых взаимодействий на контакте газ—вода и масштабы потерь газа из газовых залежей в основном на протяжении третьего этапа формирования газовых залежей (превращение y_{in} в y_{ic}). В то же время один из трех рассматриваемых вариантов (вариант «разбавление») можно применять по отношению ко всем трем этапам (переход от z_{in} к y_{in} и от y_{in} к y_{ic}). Рассматриваются два параметра: содержание газов примесей y_{ic} и запасы газа в залежах. В основу анализа были положены данные по 552 газовым залежам, которые были разделены на три группы по геотектоническому принципу: районы глубокого (более 5 км) прогибания фундамента (отложения кайнозой, в меньшей мере мезозой), эпигерцинские платформы (отложения преимущественно мезозой) и древние платформы (преимущественно палеозойские отложения). Группируя этот материал, авторы стремились учесть возможное влияние возраста вмещающих отложений (т. е. роль фактора времени) и мощности осадочного чехла при относительно равной тектонической обстановке. Был использован фак-

ТАБЛИЦА 40

в средней по запасам газовой залежи в различных геоструктурах [299]

Средняя взвешенная по запасам газа концентрация, %			Средние запасы компонентов в залежи, млн. м ³		
He	N ₂	TU	He	N ₂	TU
0,004	1,3	2,4	0,10	30	55
0,017	1,4	1,4	0,46	38	38
0,066	3,7 (5,6)	5,7	0,40	22 (34)	34

форм, равная 3,7%, занижена в связи с включением в выборочную совокупность групп к районам молодой складчатости. Они дают малый пик на рис. 29, б. Поэтому при данных о модальной концентрации азота (в скобках) для газов древних платформ.

тический материал по природным газовым залежам Европы, Азии, Африки и Австралии. Для сопоставления были выбраны районы со спокойной платформенной тектоникой. Зоны постплатформенного орогена типа Ферганской впадины, Таджикской депрессии и т. п. исключались из рассмотрения в связи с высокими миграционными возможностями для газов в их резко дислоцированных толщах.

Характеристика состава в 3 геоструктурных зонах оценивалась с помощью средних взвешенных по запасам газа концентраций гелия, азота и тяжелых углеводородов. Эти данные в сочетании со сведениями о запасах газа и о запасах указанных выше компонентов в средних газовых залежах всех 3 зон приведены в табл. 40. Кроме того, на рис. 29 показано вероятностное распределение запасов газа с разной величиной концентрации гелия, азота и тяжелых углеводородов, а на рис. 30 — полигоны распределения начальных запасов газа в газовых залежах рассматриваемых зон.

Наиболее интересным результатом выполненного анализа с точки зрения обсуждения вопросов формирования составов и запасов представляются следующие закономерности:

— четкое преобладание в каждом из выделенных геоструктурных регионов залежей газов с довольно узким и резко ограниченным интервалом колебаний концентраций гелия с модальными значениями 0,066, 0,017 и 0,004% от более древних к молодым отложениям. Между средними взвешенными по запасам концентрациями гелия в 3 выделенных регионах последовательно соблюдается соотношение, равное примерно 16 : 4 : 1;

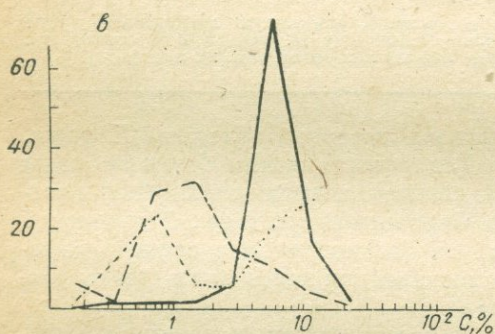
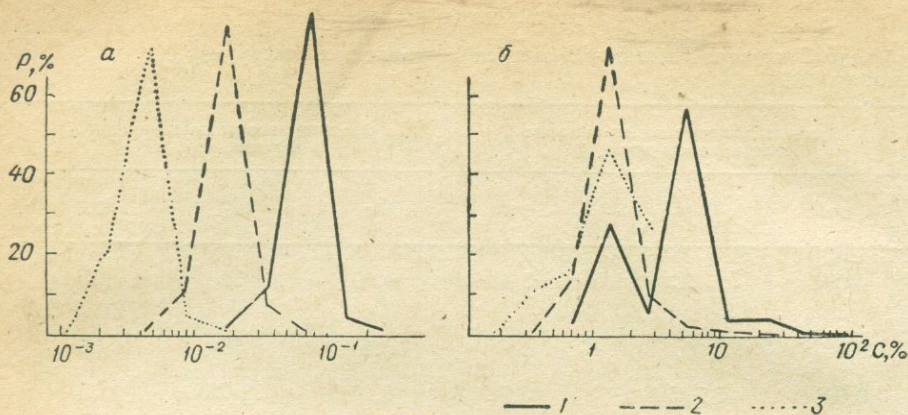


Рис. 29

Вероятностное распределение запасов природного газа с разной величиной концентрации гелия (а), азота (б) и тяжелых углеводородов (в).

1 — древние платформы; 2 — эпигерцинские платформы; 3 — районы глубокого прогибания (более 5 км) земной коры.

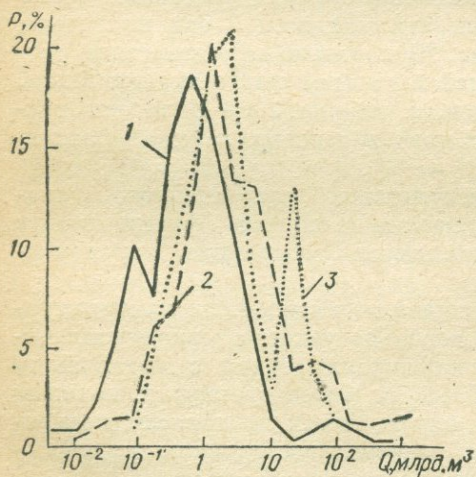


Рис. 30

Полигоны распределения начальных запасов газа в газовых залежах древних (1) и эпигерцинских платформ (2) и зон глубокого прогибания земной коры (3).

— средние взвешенные концентрации азота в отложениях палеозоя древних платформ приурочены к интервалу концентраций 4—8%. Для молодых платформ и областей прогибания они совпадают*, составляя 1—2%;

— для тяжелых углеводородов намечается два пика в интервалах 0,5—2,0 и 4—16%, причем жестко к какому-либо из геоструктурных регионов они не приурочены, поскольку оба пика наблюдаются и в районах глубокого прогибания;

— средние запасы газа в залежах палеозоя древних платформ примерно в 4 раза меньше, чем в залежах мезозоя эпигерцинских платформ; одновременно с этим средние взвешенные по запасам концентрации гелия и азота в залежах древних платформ в 4 раза выше, чем в залежах молодых платформ.

Авторами выделено 3 основных варианта объяснения полученных результатов. Каждый вариант, по сути дела, является своего рода схемой процесса образования химического состава газа в современных залежах (y_{1c} , y_{2c} , y_{3c} ...) или, вернее, средних взвешенных по запасам концентраций газов-примесей в современных залежах y_{He} , y_{N_2} , причем в каждой схеме по-разному рассматривается факт уменьшения средних запасов газа на древних платформах и совпадение запасов гелия и азота в средних залежах разновозрастных платформ. Выделенные авторами варианты совпадают с теоретическими моделями, рассматривавшимися выше с помощью схемы на рис. 28 и формулы (25).

* Совпадение модальных значений концентраций азота в мезозое эпигерцинских платформ и кайнозое областей прогибания обусловлено, по-видимому, ошибками опробовательских и аналитических работ, вследствие которых концентрация азота в последних систематически завышаются.

VI

ГЛАВА

ОБЩИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩЕ

Распределение выявленных запасов газа и нефти примерно совпадает как по площади, так и по глубине, хотя некоторые различия все же отмечаются: одним районам или частям разреза свойственна преимущественная газоносность, другим — нефтеносность.

Вопросам исследования геологических закономерностей распространения скоплений нефти и газа в осадочной толще посвящено в последние годы много работ, в частности А. А. Бакирова и др. [17, 18], Н. Ю. Успенской и Н. Н. Таусон [313], поэтому ниже будут кратко изложены только сведения о распространении зон преимущественно газонакопления в литосфере.

§ 21

ЗАПАСЫ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ИХ РАЗМЕЩЕНИЕ

Промышленные мировые запасы природного газа оценивались в 1974 г. в 65 трлн. м³. Наиболее богаты газом недра СССР, США и Ирана, на долю этих стран приходится 62% достоверных мировых запасов природного газа. Около 19,5% запасов размещаются в Алжире, Кувейте, Абу-Даби, Нидерландах, Великобритании и Канаде, остальные разбросаны по многим странам мира. К настоящему времени свыше 80% выявленных запасов природного газа сосредоточено немногим более чем в 20 газовых месторождениях-гигантах, каждое из которых содержит больше 300 млрд. м³ газа. Располагаются многие из них в Евразии, на севере Африки и в Северной Америке. Перечень зарубежных газовых гигантов приведен в табл. 41. Естественно, что выявленными зонами гигантского газонакопления не исчерпываются все возможности недр, они существенно выше и их оценки неуклонно возрастают. По общему прогнозу запасы газа в мире оцениваются примерно

Зарубежные газовые месторождения-гиганты с запасами
свыше 0,3 трлн. м³ [18]

Страна	Наименование гигантского газонакопления	Геоструктурное положение	Начальные запасы, трлн. м ³	Возраст продуктив- ных гор- зонтов	Глубина залегания продуктив- ных гор- зонтов, м
США	Хьюготон	Северо-Американская платформа, впадина Додж-Сити	1,2	P ₁	1200—4300
»	Панхэндл	Там же, кряж Ама- рильо	2,0	C + P	1500—2000
»	Прудхо-Бей		0,73	T	2500
»	Агуа-Дольче		1,2	K ₂ + P	600—2160
»	Сан-Хуан- Басин		0,425	K ₂ + P	1700
Нидер- ланды	Слохтерен	Западно-Европейская платформа, Восточно- Нидерландская впа- дина	1,65	P ₁	2600—3000
Англия	Леман-Банк	Там же, Восточно- Нидерландская впа- дина	0,34	P ₁	3000
Франция	Лак	Там же, Аквитан- ская впадина	0,3		3500—4300
Иран	Пазенун (Га- зовая шапка)	Месопотамский про- гиб	1,415	P (ас- мари)	
»	Хангирен		0,509		
Алжир	Хасси-Р'Мель	Африканская плат- форма, мегавал Тильремт-Алал	1,55	T ₁	2100—2200
»	Рурд-Нусс	Там же, поднятие Амгид-Хасси-Мессауд	0,85	T ₁	2000—3600
Ливия	Хатейба	—	0,34	—	—
Бахрейн	Азали	—	0,56	J	2100

в 500 трлн. м³ (по Роксун Ривьену [176]), хотя еще совсем недавно, в 1971 г., прогнозные запасы природного газа во всем мире оценивались всего в 110 трлн. м³ [163]. В резком возрастании прогнозных запасов не исключается политическое влияние топливно-энергетического кризиса начала 70-х годов. Но есть и объективные основания для коренного перелома в оценке мировых потенциальных запасов газа, состоящие главным образом в учете перспективных территорий шельфовых зон океанов. Безусловно, в шельфовых зонах океанов еще предстоят значительные открытия, особенно в связи с непрерывным совершенствованием техники морского бурения. Так, уже в настоящее время в Калифорнии с полупогруженных платформ ведется бурение скважин при глубине моря до 600 м [163]. Далек не исчерпал своих возможностей с точки зрения новых открытий крупных

газовых скоплений и осадочный чехол континентов. Они ожидаются прежде всего в зонах глубокого прогибания коры, сопровождаемого мощным осадконакоплением. Их выявление непосредственно связано с техническим прогрессом в области глубинного бурения; ныне предельные глубины скважин практически уже достигли 8 км. Вполне реальны также и существенные приросты запасов природного газа в старых, сравнительно хорошо изученных газоносных бассейнах на обычных глубинах 2—3 км, но не в структурных ловушках, фонд которых в большинстве таких районов практически исчерпан, а в зонах литологических и стратиграфических выклиниваний, методы поисков которых еще далеки от совершенства.

§ 22

ЗОНАЛЬНОСТЬ В ГАЗОНОСНОСТИ НЕДР

Газоносность недр — это явление планетарного масштаба. Газопроявления отмечаются всюду. В осадочной толще они наиболее интенсивны, но достаточно часты и в районах выхода на поверхность кристаллических пород коры как континентов, так и дна океанов.

Газовые компоненты являются переменной составляющей подземных и поверхностных вод. Они растворены в водах, породах. Они повсеместны. В. А. Соколов [282] оценивает общее количество газа только в осадочных породах и в верхней зоне магматических пород в 1214 трлн. т, что вполне сопоставимо с количеством газов в атмосфере (5270 трлн. т). Общее количество газа в осадочной оболочке составляет по его расчетам 214 трлн. т, на долю углеводородов приходится 97, а на углекислый газ и азот соответственно 60 и 56 трлн. т. Остальное составляют сероводород, водород, аргон, гелий и др.

Необходимо подчеркнуть, что степень изученности газоносности земной коры в целом, и даже ее осадочной оболочки, еще недостаточно высока. Наиболее изучены осадочные бассейны в зонах распространения углеводородных газов. Вне этих зон изученность газоносности недр резко падает.

Схематично выявляется совершенно определенная планетарная пространственная зональность в газоносности недр. Области развития магматических и метаморфических пород на поверхности континентов свойствен смешанный газовый состав. На фоне выявляемых здесь преимущественно углекислых и азотных газовых провинций встречаются спорадически любые по составу газовые проявления: водородные, сероводородные, а также и углеводородные.

Газоносность в таких районах преимущественно рассеянная, но относительно высокая. В связи с отсутствием региональных покровов свободные газовые залежи здесь редки, их запасы

несущественны. Широко распространены незначительные газовые скопления камерного типа, а также газовые струи, связанные с основными трещинными системами. Именно эти рассеянные мелкие газовые скопления и струи, а также повышенная местами газонасыщенность вод и создают определенные трудности при эксплуатации рудных месторождений.

В. А. Соколов [282] высоко оценивает газонасыщенность верхней зоны магматических пород. Общее количество газа, сосредоточенное в ней, составляет около 1000 трлн. т. Из них 84% приходится на долю двуоксида углерода, 41% — азота, 5% — водорода и сероводорода и лишь 0,2% — углеводородов.

В метаморфических породах иные соотношения в частоте встречаемости газов различного состава; в них также преобладает углекислый газ, но широко распространены и углеводороды. По некоторым оценкам только за счет метаморфизации осадочных толщ высвободилось около $1,6 \cdot 10^{17}$ т углекислоты [273]. Значительная часть CO_2 была утрачена при дегазации коры, но немало ее сохранилось в недрах.

Степень газонасыщенности и преимущественный состав природных газов в осадочной оболочке существенно изменяется в зависимости от мощности осадочного чехла. Для осадочных пород платформенных областей в зонах незначительной мощности чехла (до 1,0—1,5 км) характерна преимущественно невысокая газонасыщенность подземных вод, в основном до $50 \text{ см}^3/\text{л}$. Преобладает азот.

В зонах более высокой мощности чехла (свыше 1,5—2,0 км) преобладают углеводороды. Газонасыщенность вод обычно выше 100 и составляет нередко 300—600, местами и выше $1000 \text{ см}^3/\text{л}$. Встречаются также и отдельные бассейны с более низкой газонасыщенностью (менее $100 \text{ см}^3/\text{л}$) и азотным составом газа. Таковы окраины северо-западной зоны Волго-Уральской провинции, Прибалтийский бассейн и ряд других. Детальный характер изменения состава газов осадочного чехла освещен в § 23.

Зоны регионального газо- и нефтенакпления территориально практически совпадают. По существу, все крупные углеводородные провинции располагают одновременно запасами как жидких, так и газообразных углеводородов; внутри провинций нередко нефтяные и газовые месторождения тяготеют к разным участкам, формируя иногда целые области, но чаще районы и зоны преимущественного нефте- или газонакпления. В ряде провинций выделены чисто газонасыщенные области, в других — чисто нефтеносные.

В табл. 42 приведена характеристика распределения запасов газа по месторождениям-гигантам. Как видно из таблицы, подавляющая часть запасов газа сосредоточена в терригенных отложениях мезозоя молодых платформенных областей в интервале глубин 1000—3000 м. Следует учитывать, что эта статистика отражает главным образом условия нахождения газа в зоне уникального в планетарном масштабе газонакпления. Если не учитывать данных по месторождениям-гигантам, то существенно

Распределение начальных запасов газа по месторождениям-гигантам
(свыше 0,3 трлн. м³) [18]

Параметры	Запасы, %
Геоструктурные элементы:	
платформенные территории	82,7
впадины	26,5
своды и валы	56,2
складчатые и переходные территории	17,3
Коллектор:	
терригенный	64,1
карбонатный	28,1
смешанный	7,8
Тип локальной ловушки:	
структурный	88,4
литологический, литолого-стратиграфический	11,6
Стратиграфическое подразделение:	
кайнозой (неоген и палеоген)	11,3
мезозой	62,4
мел	45,5
юра	4,0
триас	12,9
палеозой	26,3
пермь, карбон и девон	25,8
силур, ордовик и кембрий	0,5
Интервалы глубин, м:	
до 500	—
500—1000	5,6
1000—2000	54
2000—3000	30
3000—4000	10
свыше 4000	0,4

возрастает также и роль древних платформ в общей газоносности осадочного чехла.

На территории СССР в пределах молодых платформ основные газовые месторождения-гиганты также приурочены к мезозойским отложениям и располагаются в основном на сравнительно небольших глубинах (1—2 км), а на Русской платформе они связаны преимущественно с пермскими отложениями. Два газовых гиганта — Слохтерен и Леман-Бэнк — выявлены на севере Европы (на побережье и в Северном море) в пермских отложениях Западноевропейской платформы.

Два месторождения в Месопотамском прогибе — Пазенун и Хангирен (Иран) — в известняках асмари и два в триасе Африканской платформы — Хасси-Р'Мель и Рурд-Нусс (Алжир) — завершают перечень основных выявленных гигантских газоскоплений в мире. Следует подчеркнуть их достаточно разнообразные условия залегания как в геоструктурном, так и в стратиграфическом плане.

Тысячи более мелких по запасам газовых месторождений рассеяны во множестве нефтегазоносных бассейнов мира в самых разнообразных по тектоническому строению и возрасту отложениях: от пород древнего фундамента и кембрия до четвертичных дельтовых образований крупнейших рек (Нигера, Ганга, Миссисипи и др.).

Глубинная зональность в распределении газообразных углеводородов впервые была обоснована В. А. Соколовым [276, 279, 280, 282]. В соответствии с ней зоны преимущественного газонакопления находятся либо в самых верхах осадочной толщи, на глубинах до 500—700 м, либо в самых низах, на глубине 6—7 км.

В промежутке между этими двумя интервалами вероятность обнаружения жидких и газообразных углеводородов равнозначна. Общая схема вертикальной зональности образования углеводородов в осадочных породах приведена на рис. 31 [282]. В ее основе лежат как генетические и химические процессы превращения углеводородов (см. гл. IV), так и термальный эффект.

Суть последнего сводится к невысокой вероятности существования жидких углеводородов при температуре пластов-коллекторов свыше 177°C [391]. Принимая во внимание существенные различия в геотермических градиентах различных нефтегазоносных бассейнов, можно подсчитать, что, например, при геотермическом градиенте, равном $3^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$, в районах, не испытавших подъема и эрозии, нефтяные залежи маловероятны ниже глубины 6 км, а при $4^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ их не следует ожидать уже глубже 4,5 км. Цифры эти не надо рассматривать как нечто абсолютное. Многие дополнительные факты оказывают влияние на эволюцию фазового состояния углеводородов. В их числе помимо состава исходного органического вещества и геотермического градиента находятся также длительность пребывания нефтегазопродуцирующей толщи при данных температуре и давлении, что связано с поднятиями и опусканиями осадочного комплекса, а также и каталитические свойства продуктивных пород [282].

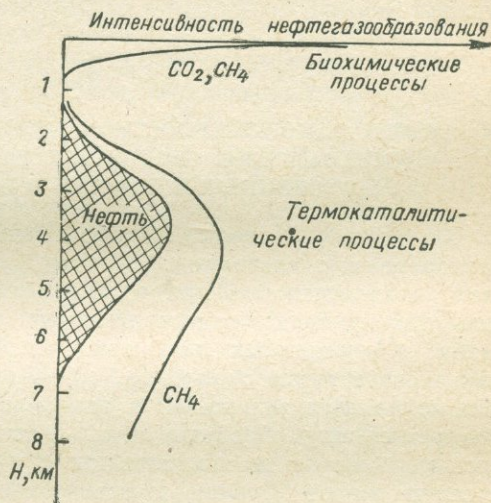


Рис. 31

Общая схема вертикальной зональности образования углеводородов в осадочных породах.

До недавнего времени вертикальная зональность нефтегазности, обоснованная В. А. Соколовым, имела в большей мере теоретический характер, чем практический, так как почти все выявленные запасы как нефти, так и газа были приурочены к интервалу глубин 1—4 км. Но в последние годы вместе с увеличением глубин бурения вертикальная зональность в размещении нефти и газа начала подтверждаться и фактическими данными: глубже 6—7 км вскрываются в основном только скопления метанового газа.

§ 23

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗОВ СВОБОДНЫХ ГАЗОВЫХ СКОПЛЕНИЙ, РАСТВОРЕННЫХ В НЕФТЯХ И В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

В осадочной оболочке газовые компоненты встречаются в самом разнообразном состоянии. Однако наибольшее значение имеют газы, находящиеся в природных флюидах, и в первую очередь газы, образующие самостоятельные скопления. В эту группу газов, объединяемых названием «свободные газы», включаются как чисто газовые скопления, так и естественные газовые шапки над нефтяными залежами, а также и газоконденсатные залежи. Вторую группу образуют газы, растворенные в нефти, или попутные, которые тесно связаны с углеводородными залежами и также имеют большое практическое значение. Третью группу составляют газы, растворенные в пластовых водах. Наконец, в четвертую группу входят газы, находящиеся в закрытых порах пород и минералов.

Несмотря на тесную взаимосвязь перечисленных групп, представляется целесообразным рассмотреть поведение газовых компонентов в каждой из них самостоятельно как из-за разной степени их изученности и достоверности фактического материала, так и наличия определенных особенностей распределения газовых компонентов в каждой из этих групп. Наибольшей полнотой изученности характеризуются свободные газы. Растворенные в нефтях и водах газы в силу значительных трудностей методического характера исследованы гораздо слабее. Исследование газов пород находится, можно сказать, на начальной стадии. Состав газовых компонентов, образующих газовые ассоциации перечисленных сред, идентичен. Это — углеводороды (метан и его гомологи), двуокись и окись углерода, сероводород, водород, кислород, азот и благородные газы (гелий, аргон, неон, криптон и ксенон). По своим физико-химическим свойствам, практическому значению и распространенности все перечисленные газовые компоненты целесообразно объединить при рассмотрении в 3 группы: углеводородные, химически активные и инертные газы (включая азот).

Наибольшее практическое значение имеет группа углеводородных газов. Самым распространенным и самым изученным из гомологического ряда насыщенных углеводородов является метан. Меньшей распространенностью и меньшей изученностью характеризуются тяжелые гомологи метана. Обычно в составе газа определяются те из них, которые при атмосферном давлении и комнатной температуре находятся в газообразном состоянии, т. е. этан, пропан, бутан и пентан. Для последних двух компонентов в составе газа определяется содержание изо- и нормальных соединений. При характеристике соотношений внутри углеводородной группы используются самые разнообразные вариации компонентов. Наиболее употребительны коэффициенты, показывающие соотношение метана и его тяжелых гомологов. Мы будем пользоваться показателем доли тяжелых углеводородов, представляющим собой отношение суммы тяжелых углеводородов к общему содержанию углеводородов в газе в процентах.

Группа химически активных газов включает в себя окись и двуокись углерода, сероводород, кислород и водород. Наиболее распространенными представителями этой группы являются углекислота и сероводород, которые часто объединяются названием «кислые газы».

Группу инертных газов характеризует их химическая пассивность. Они в обычных условиях не способны вступать в химические реакции. По своим свойствам приближается к инертным газам и азот, являющийся весьма распространенным компонентом природных газовых смесей. Большое геохимическое значение имеет изучение соотношений внутри инертной группы, и в особенности изотопных соотношений. Мы будем пользоваться отношениями гелия и азота, гелия и радиогенного аргона, соотношением легкого и тяжелого изотопов гелия.

Из инертных газов будет рассмотрено поведение азота, гелия и аргона. Содержание остальных инертных газов в природных флюидах земной коры ничтожно мало, и данных об их распространении фактически не имеется, за исключением единичных определений.

Химический состав свободных газовых скоплений

Для наиболее полной характеристики закономерностей в формировании состава газовых залежей в различных геолого-тектонических условиях к анализу привлечен обширный фактический материал, охватывающий большинство газоносных провинций мира. В настоящем разделе использованы данные по составу около 2000 газовых залежей, охарактеризованных более чем 15 тысячами анализов. Фактическим материалом охарактеризованы газоносные провинции древних (Русская, Сибирская, Северо-Американская) и молодых (Туранская, Скифская, Западно-Сибирская, Западно-Европейская и Центрально-Европейская)

платформ, переходных территорий (Голф-Кост, Южно-Каспийская впадина, Предкарпатский, Предкавказский передовые прогибы и т. п.), зон альпийской и современной складчатости (Сахалин, Паннонская, Трансильванская, Паданская впадины). При анализе материала использовались как данные по процентному содержанию компонентов (концентрации), так и их упругости.

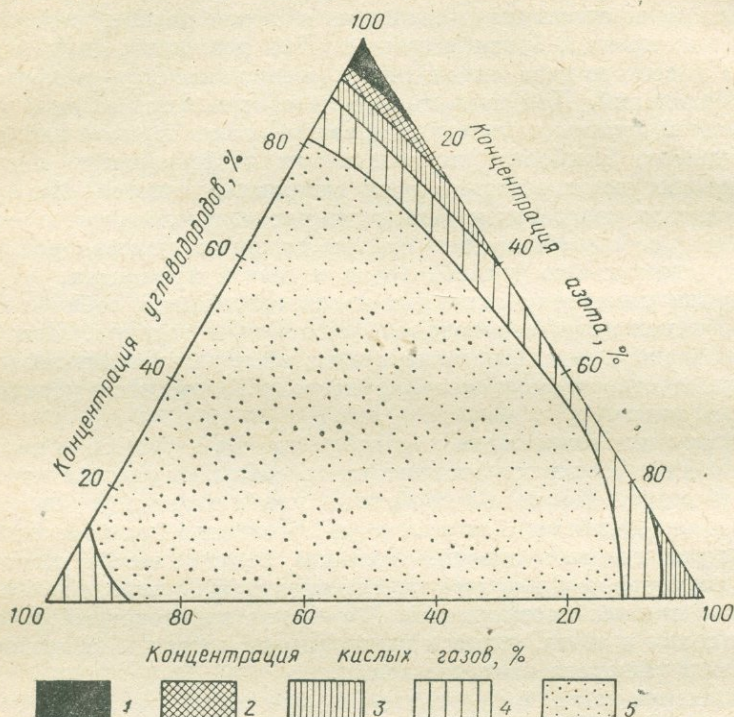


Рис. 32

Диаграмма состава газовых залежей мира.

Частота встречаемости, %: 1 — более 50; 2 — 10—50; 3 — 1—10; 4 — 0,1—1; 5 — менее 0,1%.

Концентрации основных групп газовых компонентов меняются во всем возможном интервале от микроконцентраций ниже порога чувствительности стандартных методов анализа до абсолютного преобладания, т. е. почти до 100%. Однако значение каждой группы в формировании состава весьма различно.

Группа углеводородных газов. На диаграмме (рис. 32) видно, что решающая роль в формировании состава газовых залежей мира принадлежит углеводородным газам. Действительно, подавляющая часть залежей имеет углеводородный состав, в 85% из них содержание углеводородов превышает 80% и только в 4% оно ниже 25%. Приведенная диаграмма составлена по числу залежей.

Еще более весомо превосходство углеводородов по запасам газа. Так, на Русской платформе почти 90% всех запасов газа представлено газами с концентрацией углеводородов более 90% и лишь менее 1% от всех запасов характеризуется азотным составом с концентрацией азота более 90%. В некоторых газоносных районах практически все запасы газа связаны с углеводородными газами (например, Среднекаспийский бассейн). Существует большое число залежей и даже газоносных зон, где газ почти нацело состоит из углеводородов. Так, в Волго-Уральском бассейне, Арчединской газоносной зоне, ряде залежей Верховского, Саушинского, Шеляховского и некоторых других месторождений концентрация углеводородов превышает 99%. На Скифской плите высокие концентрации углеводородов, приближающиеся к 99%, наблюдаются в залежах Ставропольского свода. На Северо-Американской платформе, в бассейне Аркома, встречены залежи с концентрацией углеводородов до 99,5% (месторождения Сесил и Квинтим). В провинции Голф-Кост на многих месторождениях содержание других групп компонентов находится за пределами чувствительности методов анализа. Наиболее высокие концентрации углеводородов, как отмечает В. А. Соколов [282], свойственны зонам глубокого прогибания земной коры. Для этих районов характерно и наибольшее постоянство высоких концентраций углеводородов.

Закономерных изменений концентраций углеводородов при изменении глубины залегания вмещающих отложений обычно не наблюдается. Тем не менее залежи с концентрацией углеводородов выше 90% обнаружены в интервале глубин 0—500 м в 55% залежей, 500—1000 м в 71%, 1000—2000 м в 73% и 2000—4000 м в 89%. Таким образом, залежи до глубины 2—3 км имеют более пестрый состав, чем на больших глубинах, где происходит стабилизация концентраций углеводородов. Какой-либо связи концентраций углеводородов с возрастом вмещающих отложений не отмечается, поскольку в отложениях любого возраста встречены практически весь интервал колебания концентрации углеводородов. Необходимо подчеркнуть, что здесь речь идет об общей закономерности, в отдельных же районах связь указанных параметров может проявляться.

Группа углеводородных газов характеризуется наибольшим диапазоном изменения упругостей от значений меньше 1 до 800—900 кгс/см² (рис. 33). Так как поведение упругостей углеводородов как основной составляющей газовых скоплений отражает в большинстве случаев поведение пластовых давлений, следует ожидать, что при вскрытии больших глубин будут встречены и большие упругости углеводородов. Естественно, что известные максимумы упругостей углеводородов принадлежат районам, где залежи вскрыты на наибольших глубинах, т. е. в зонах глубокого прогибания земной коры. Так, в Южно-Каспийской впадине на месторождении Барса-Гельмес зафиксирована упругость

углеводородов почти 600 кг/см^2 на глубине 4,5—5 км. Упругости, достигающие $800\text{--}900 \text{ кг/см}^2$, отмечены в газовых залежах Голф-Коста, а также в Бенгальском бассейне. Однако большинство залежей (около 85%) имеет упругость углеводородов в пределах $40\text{--}320 \text{ кг/см}^2$, что отражает наиболее изученный интервал глубин осадочной толщи (до 3 км). Наименьшие упругости углеводородов свойственны малым глубинам, и в особенности тем залежам, где углеводороды имеют подчиненное значение. Упруго-

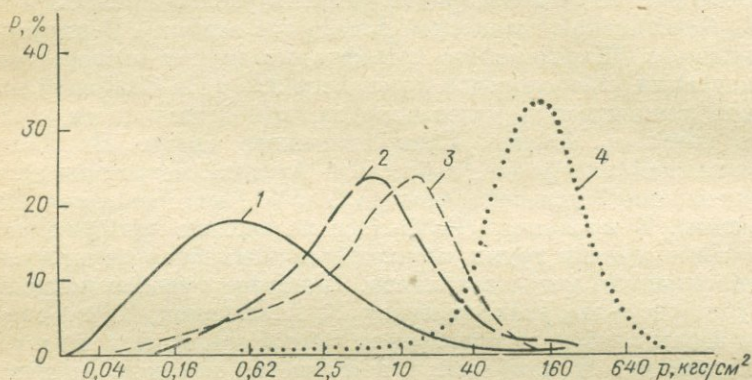


Рис. 33

Распределение упругостей газов в газовых залежах мира.

1 — кислые газы; 2 — азот; 3 — тяжелые углеводороды; 4 — углеводороды.

сти углеводородов менее 10 кг/см^2 встречены всего в 2,2% залежей. Зависимость упругости углеводородов от возраста отложений не отмечается.

Как уже упоминалось, наиболее высокие упругости и концентрации углеводородов свойственны зонам глубокого прогибания земной коры, а среди них — зонам альпийской и современной складчатости. В этих районах доля залежей с концентрацией углеводородов ниже 95% весьма ничтожна. Так, в Южно-Каспийской впадине, где открыты наиболее глубоко залегающие залежи газа в пределах СССР часто с аномально высоким пластовым давлением, по всей площади развития газовых залежей содержание углеводородов превышает 98—99%. Высокие концентрации углеводородов свойственны газам Примексиканской впадины. Такая же картина наблюдается и в других передовых прогибах и межгорных впадинах альпийской складчатости (Трансильванская, Паданская впадины, Предальпийский, Индоло-Кубанский, Терско-Каспийский, Бенгальский прогибы). Высокие величины концентраций углеводородов мало меняются в этих районах как в региональном плане, так и в вертикальном разрезе.

На молодых платформах наблюдается более пестрая картина. Здесь высокое содержание углеводородов отмечается на участках

с наиболее погруженным залеганием фундамента, например в Амударьинской и Мургабской впадинах Туранской платформы, на севере Западно-Сибирской платформы. В этих районах содержание углеводородов, как правило, выше 97—98%. В зонах более поднятого залегания фундамента доля углеводородов в газе несколько снижается, но обычно не ниже 95—96%.

Наиболее низкие значения концентраций и упругостей углеводородов наблюдаются на палеозойских платформах, особенно в областях сводовых поднятий фундамента. Например, среднее содержание углеводородов на Пермско-Башкирском своде Русской платформы в залежах каменноугольных отложений составляет 75, а в отдельных случаях до 40%, на Жигулевско-Пугачевском своде (верхнепермские отложения) — 80%. В ордовикских и каменноугольных отложениях погребенных сводов Западного Внутреннего бассейна Северо-Американской платформы содержание углеводородов составляет 77—81, в то время как на остальной территории этого бассейна средняя концентрация углеводородов достигает 91%. В прогибах, примыкающих к палеозойским платформам, концентрация углеводородов значительно возрастает и становится более постоянной. Так, в Вилуйской синеклизе Сибирской платформы содержание углеводородов составляет в среднем 96—98%. Такая же величина характерна для залежей впадины Делавер-Вал-Верде Северо-Американской платформы. Среднее содержание углеводородов в прогибе Аркома Северо-Американской платформы 96—99, в Днепровско-Донецком авлакогене Русской платформы 95—97%.

В ряде случаев наблюдается довольно плавное изменение концентрации углеводородов в региональном плане при переходе от приподнятых участков земной коры к глубокопогруженным. Такой характер изменения наблюдается, например, на севере Волго-Уральской области, где с запада на восток происходит увеличение содержания углеводородов от 2—3 и менее в районе Татарского свода до 95—96% в Предуральском прогибе.

В региональном плане обычно происходит увеличение упругости углеводородов в газовых залежах от поднятых участков земной коры к зонам впадин и прогибов. Это увеличение вызывается ростом как пластового давления, так и концентраций углеводородов.

Таковы самые общие закономерности поведения содержания углеводородов в газовых залежах мира. В отдельных газоносных провинциях проявляются и другие черты поведения углеводородов, имеющие более локальное значение. Из них отметим уменьшение содержания углеводородов с глубиной на Скифской плите (вследствие увеличения содержания углекислоты), зависимость содержания углеводородов от начальных запасов газа (чем больше запасы, тем выше концентрация углеводородов) на Жигулевско-Пугачевском своде, в рифовой зоне Предуральского прогиба Волго-Уральского бассейна. Отметим также, что крупные

месторождения имеют обычно более углеводородный состав, чем мелкие, для которых характерна большая пестрота состава, хотя имеются и исключения, например месторождение Хьюгтон-Панхэндл на Северо-Американской платформе, содержащее 10—20% азота (а в округе Поттер — до 54%).

Изменение содержания углеводородов в газе сопровождается изменением соотношения между углеводородными компонентами. Обычно рост концентраций углеводородов происходит за счет более быстрого увеличения концентрации метана, который составляет основную часть углеводородов. Описывать подробно поведение концентрации метана в свободном газе нет необходимости, так как оно повторяет в общих чертах закономерности изменения углеводородов.

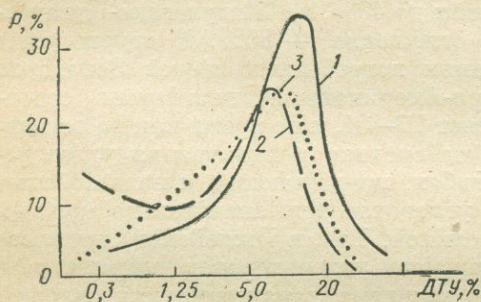


Рис. 34

Распределение величины доли тяжелых углеводородов (ДТУ) в газовых залежах палеозойских (1) и эпигерцических (2) платформ и геосинклинальных областей (3).

меняются от сотых долей до 30%, их упругость в подавляющей части залежей составляет 5—20 кгс/см². Увеличение концентрации тяжелых углеводородов происходит, как правило, в нефтегазонасыщенных зонах, в частности, в газовых шапках, а также и в газоконденсатных залежах. Наиболее высокие концентрации тяжелых углеводородов свойственны древним платформам (примерно 50% залежей содержит 3—10% тяжелых гомологов метана, а их средняя концентрация составляет около 5%). С увеличением глубины залегания залежей упругости тяжелых углеводородов закономерно растут. Однако увеличение концентраций тяжелых углеводородов при увеличении глубины вмещающих отложений, отмечаемое некоторыми исследователями, происходит лишь в некоторых районах. Такое увеличение фиксируется, например, для газовых залежей Скифской и Туранской плит.

Весьма показательное поведение доли тяжелых углеводородов. Эта величина меняется в газах в широких пределах (от 0,2 до 80%). Наиболее низкие ее величины характерны для зон прогибов, а самые высокие свойственны областям поднятий фундамента на древних платформах. В результате распределения величин доли тяжелых углеводородов для молодых прогибов и эпи-

дение концентрации метана в свободном газе нет необходимости, так как оно повторяет в общих чертах закономерности изменения углеводородов. Отметим только, что в большинстве газовых залежей его концентрация находится в пределах 90—95, а максимальные концентрации достигают 99%. Такие концентрации свойственны, например, газовым залежам Адриатического бассейна. Концентрации тяжелых углеводородов в газовых залежах

герцинских платформ, с одной стороны, и палеозойских платформ, с другой — различаются (рис. 34). Самая распространенная величина доли тяжелых углеводородов для газов палеозойских платформ 10—12, а для эпигерцинских платформ и прогибов 5—10%. При близких геолого-тектонических условиях увеличение доли тяжелых углеводородов происходит в газовых шапках, а также в газоконденсатных залежах по сравнению с чисто газовыми залежами. Максимальные величины связаны с азотными залежами. Так, в некоторых азотных залежах Волго-Уральской провинции доля тяжелых углеводородов достигает 50—60%. В общем случае с увеличением глубины залегания происходит уменьшение доли тяжелых углеводородов. Таким образом, поведение соотношений углеводородов в свободных газах подтверждает общую закономерность увеличения метанонасыщенности глубоких впадин, отмеченную В. А. Соколовым [282].

Группа кислых газов характеризуется наименьшим распространением из всех выделенных, хотя газы этой группы могут служить основными (образующими) компонентами газовых залежей. Существует довольно значительное число залежей, почти нацело состоящих из газов кислой группы, причем наиболее часто преобладает углекислый газ. Содержание сероводорода в газах достигает 87%. Однако в целом в залежах преобладают низкие концентрации кислых газов. Более чем в половине залежей они ниже 0,5%, а в 94% залежей ниже 4%. Фоновая упругость кислых газов также обычно невелика и составляет 0,3—2,5 кгс/см², но с ростом глубины залегания вмещающих отложений она увеличивается. Фоновые концентрации и упругости кислых газов в разновозрастных отложениях отличаются мало.

Концентрация углекислоты в свободных газах колеблется в широких пределах от следов до 98,5%, причем часто ее концентрации находятся за пределами точности анализа и не учитываются при построении полигонов распределения концентраций. Распределение концентраций двуокиси углерода в газовых залежах на палеозойских и эпигерцинских платформах и в прогибах близки между собой. Аналогично и распределение упругостей углекислого газа. Отличие состоит лишь в том, что максимальные упругости снижаются от 160 и более на эпигерцинских плитах, до 20—40 в прогибах и до 10—20 кгс/см² на палеозойских плитах.

В целом в газовых залежах преобладают низкие концентрации углекислоты. Залежи газов с содержанием углекислоты более 4—5% являются аномальными. Они встречены в разных частях земного шара, как на древних платформах, так и в геосинклинальных областях, в Европе, Азии, Северной Америке. Особенно богата углекислотой провинция Скалистых Гор (район Четырех Углов), Гордон-Крик (89—98%), Хиггинс Доум (80%), Блэк Каньон (82%) и Пермский бассейн в США. В СССР высокие концентрации углекислого газа встречены в газовых залежах Западной Сибири и Сахалина (Межовское, Семивидовское,

Тунгор). Русская платформа и Туранская плита характеризуются низкими содержаниями углекислоты. Однако и в этих районах встречаются залежи с повышенным содержанием углекислого газа. Так, на Русской платформе такое содержание зафиксировано в тульской залежи Западно-Рыбушанского месторождения (5,2%), в упинской залежи Давыдовского месторождения (5,5%), в тульской залежи Иловлинского месторождения

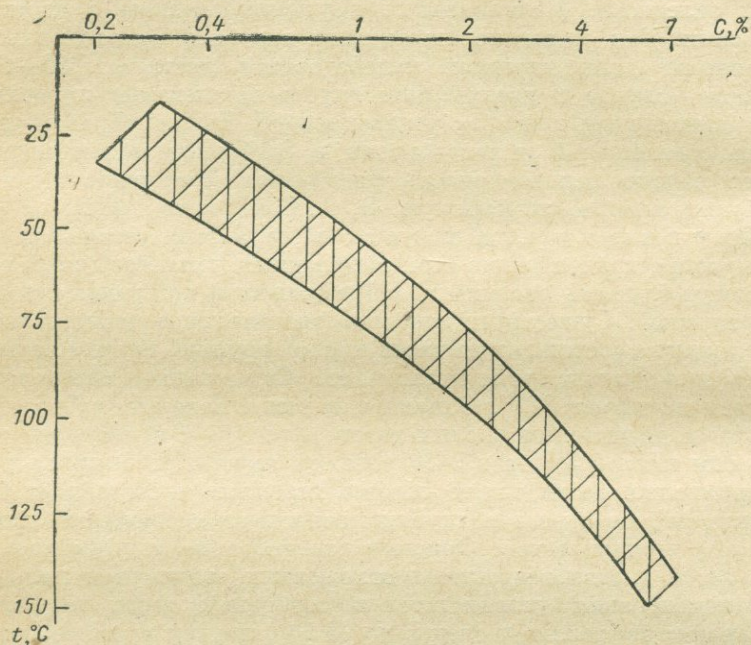


Рис. 35

Зависимость концентраций углекислоты в газовых залежах Предкавказья от температуры вмещающих отложений.

(9,6%). В Предуральском прогибе повышенное содержание углекислоты установлено в Тазовском (Пермская область), Исимовском, Саратовском месторождениях, а также в ряде залежей рифовых массивов. Повышенные фоновые содержания углекислого газа характерны для Скифской плиты.

С увеличением глубины во всех районах отмечается рост упругости углекислоты, концентрация же меняется в меньшей степени. Так, слабый рост концентрации CO_2 отмечен на Русской платформе. Более заметный рост наблюдается на Скифской плите. Отмечается хорошая корреляционная связь содержания углекислоты с температурой вмещающих отложений (рис. 35). Для отдельных районов характерна довольно тесная связь концентраций углекислого газа с литологией вмещающих отложений.

Такая связь, например, фиксируется для газов Туранской плиты, где в карбонатных породах концентрация CO_2 обычно на несколько процентов выше, чем в терригенных. Отмечается приуроченность повышенных концентраций углекислоты к карбонатным коллекторам на Северо-Американской платформе. Но в целом жесткой связи с литологией не наблюдается, так как высокие концентрации CO_2 обнаружены как в терригенных, так и в карбонатных коллекторах. Можно отметить приуроченность некоторых газовых залежей с высоким содержанием углекислого газа к районам магматической деятельности.

Сероводород присутствует в свободных газах в меньших количествах, чаще всего его концентрации не превышают 1—2%. Однако отмечены случаи и более высокого его содержания. Так, в ряде залежей Западной Канады, связанных с рифовыми известняками девона, оно достигает 15—87%. В Европе наиболее высокие концентрации сероводорода известны во Франции на месторождении Лак (15—17%). Высокое содержание сероводорода (до 40%) отмечается в месторождении Бандар Исахпур (Иран). В СССР повышенные содержания сероводорода встречены на Туранской плите (Уртабулак — 4,8, Денгизкуль — 3,3%), на Западно-Сибирской платформе (Нижнехетское — 4,2%), на Русской платформе (Исимовское — 5,5, Саратовское — 4,2%). Огромные запасы сероводорода сосредоточены на Оренбургском газоконденсатном месторождении, где его концентрация достигает нескольких процентов.

Связь концентраций сероводорода с литологией вмещающих отложений проявляется менее отчетливо, чем для углекислоты. Так, на Туранской плите в терригенных отложениях фоновое его содержание такое же, как в карбонатных (рис. 36). Однако в первых отсутствуют аномальные концентрации сероводорода. Повышенное содержание сероводорода очень часто сопровождается повышенными концентрациями углекислоты.

Группа азота и инертных газов по распространенности уступает только углеводородам. Существуют и газовые залежи с резким преобладанием инертных газов, хотя число их значительно меньше, чем углеводородных. Так, залежи

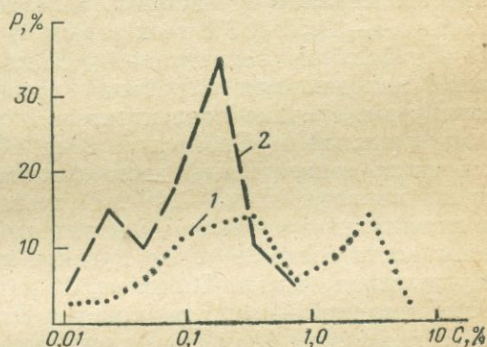


Рис. 36

Распределение концентраций сероводорода в газовых залежах, приуроченных к карбонатным (1) и терригенным (2) отложениям Туранской плиты.

с содержанием газов инертной группы 90% составляют около 3% против 72% залежей с таким же содержанием углеводородов.

В группе инертных газов главенствующее положение занимает азот, относительное содержание которого в ней приближается к 100%. Случаи, когда относительное содержание азота снижается менее 90%, единичны. Зачастую все остальные инертные газы включаются в состав азота.

Поведение концентраций азота в общих чертах зеркально повторяет поведение концентраций углеводородов. Наиболее распространенными в газовых залежах являются концентрации азота 0,4—12,5% (83% всех залежей) и упругости 0,5—2,5 кгс/см².

Наибольшие концентрации азота свойственны газовым залежам, находящимся в районах древних платформ. На Русской платформе средние концентрации азота составляют 7, на Северо-Американской и Сибирской 3 и 4% соответственно. Фоновые значения концентраций азота для палеозойских платформ находятся в пределах 1,5—20%. К древним платформам приурочено и значительное число азотных залежей, т. е. залежей с концентрацией азота более 90%. На Русской платформе это Акаршурская, Булдырская, Кызыл-Кючская, Кокарская и другие, на Северо-Американской — залежи района Пинта Доум. В Притиманье известна азотная залежь Елмач-Парма. На Сибирской платформе до настоящего времени азотные залежи не встречены, что, возможно, связано со слабой ее разведанностью. Обычно наиболее высокие фоновые концентрации азота в пределах древних платформ приурочены к сводовым поднятиям и значительно снижаются в прогибах. Так, если на Пермско-Башкирском своде средние концентрации азота составляют 24%, то в Юрезано-Сылвенской впадине они снижаются до 6%. В зоне погребенных сводов провинции Мидконтинент среднее содержание азота возрастает до 18 по сравнению с 8% в других районах этой провинции. В Иркутском бассейне при фоновой концентрации азота 3—5 более высокие концентрации 8—10% свойственны залежам Непского, Усть-Кутского и Братского сводовых поднятий.

На молодых платформах содержание азота в свободных газах редко поднимается выше 5%. Фоновые концентрации его в газовых залежах молодых платформ составляют 1,5—3%. Так, для газоносных провинций Предкавказья среднее содержание азота составляет 2—3, для Амударьинской впадины — 1%. С погружением фундамента и увеличением мощности осадочного чехла содержание азота падает до долей процента. Наиболее же высокие концентрации его приурочены здесь, как и на древних платформах, к поднятиям фундамента. На Центрально-Каракумском своде Туранской плиты зафиксированы залежи с концентрацией азота до 47%. В районах молодых платформ, в бассейнах со сложной тектонической историей встречены залежи азотного газа. Так, в Чу-Сарысуйском бассейне, представляющем собой омоложенный участок древней платформы, в пермско-каменноугольных

отложениях известны азотные залежи Учарал и Кемпиртубе. В зонах наибольшего прогибания фундамента, а также в передовых прогибах и глубоких межгорных впадинах содержание азота составляет, как правило, лишь десятки доли процента. Таковы газы Южно-Каспийской, Трансильванской впадин, Паданского, Предальпийского и других прогибов Европы, Предараканского прогиба в Азии, Примексиканской впадины в Северной Америке, Сахалина. В этих районах залежи азотного газа неизвестны.

Подобным же образом меняется и упругость азота. Зоны глубоких прогибов характеризуются невысокой упругостью азота, не превышающей 1—2 кгс/см². Газы молодых платформ обладают упругостью 2,5—10 кгс/см². Максимальные фоновые упругости азота (до 20—35 кгс/см²) свойственны газовым залежам древних платформ. Так, для Русской и Северо-Американской платформ средняя упругость составляет около 7, а фоновые ее значения находятся в пределах 1,5—35 кгс/см². Для Сибирской платформы средняя упругость азота равна 6 кгс/см². К древним платформам приурочены и самые высокие упругости азота в газовых залежах; до 130—150 на Русской платформе и 170—200 кгс/см² на плато Колорадо и бассейне Уиллистон на Северо-Американской платформе. С увеличением глубины залегания вмещающих отложений отмечается небольшое уменьшение концентраций азота на древних платформах, в других районах концентрация азота в вертикальном плане почти не меняется. Поэтому для больших глубин разница в фоновых концентрациях для древних и молодых платформ сокращается.

Упругость азота, как видно на рис. 37, с ростом глубины нахождения залежи в целом не увеличивается. Незначительный рост отмечается лишь в некоторых районах.

В региональном плане изменение величины упругости азота в общем повторяет изменение величин концентраций, хотя меняется она более прихотливо. Так, в районах неглубокого залегания фундамента происходит увеличение упругости азота вопреки падению пластового давления. Такая картина наблюдается, например, на Русской платформе в районах Пермско-Башкирского и Татарского сводов, на Северо-Американской платформе в Западном Внутреннем бассейне, в Иркутском амфитеатре Сибирской платформы.

Ни с возрастом, ни с литологией вмещающих отложений содержание азота в газовых залежах в общем не связано. Как и для углеводородов, для азота в некоторых районах выявляются локальные закономерности поведения концентраций и упругости: связь с запасами газового скопления (в Предуральском прогибе, на Жигулевско-Пугачевском своде), зависимость от коэффициента положения (Пермско-Башкирский свод), связь с концентрацией тяжелых углеводородов.

Фиксируется также увеличение содержания азота в газовых шапках по сравнению с чисто газовыми залежами и в более общем

плане в нефтеносных районах по сравнению с газоносными.

В группе инертных газов наиболее высоких содержаний достигает гелий. Максимальные его концентрации в свободных газах

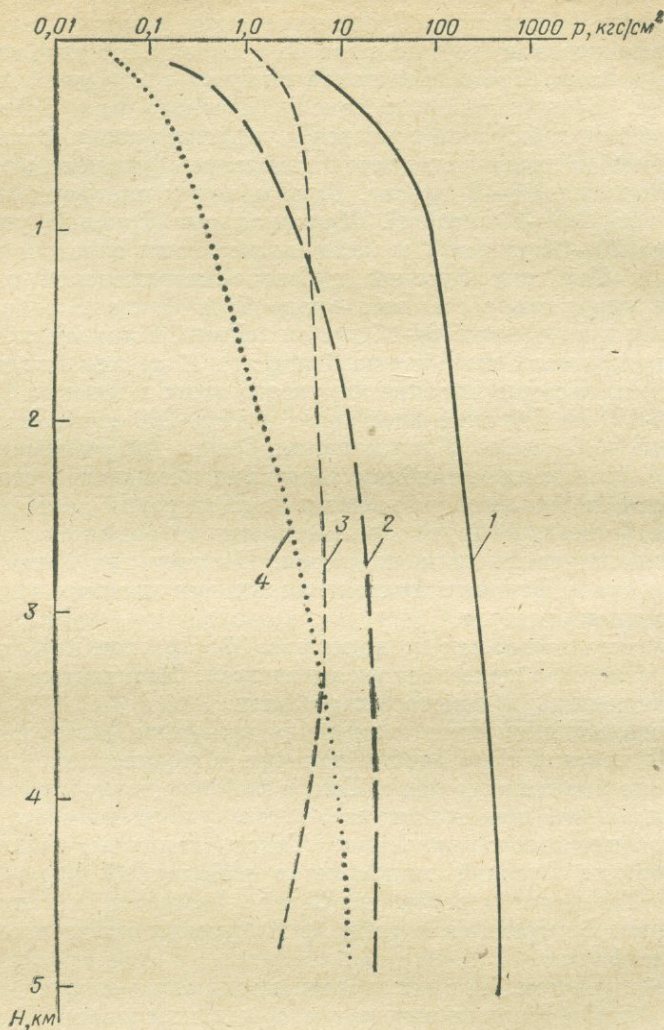


Рис. 37

Зависимость средней упругости метана (1), тяжелых углеводородов (2), азота (3) и кислых газов (4) в газовых залежах от глубины вмещающих отложений.

составляют 10%, а упругости — 16 кг/см². Почти 80% всех залежей обладает концентрацией 0,01—0,20%. Фоновые упругости гелия равны 0,02—0,5 кг/см². Наиболее существенные изме-

нения в концентрации и упругости гелия наблюдаются при переходе от одного геоструктурного комплекса к другому (рис. 38). В пределах же отдельных структурных комплексов концентрация гелия меняется в гораздо меньших пределах.

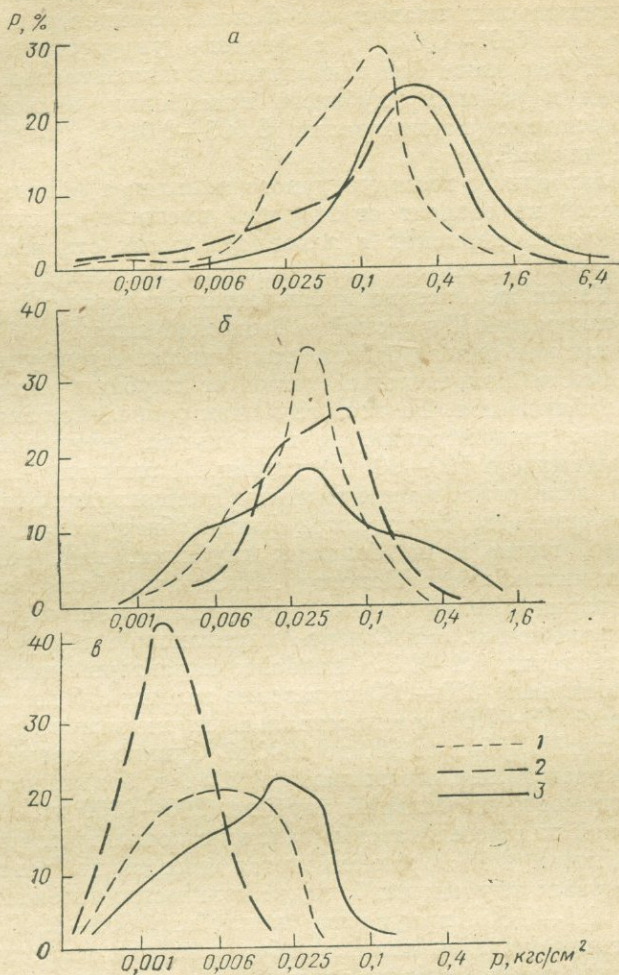


Рис. 38

Распределение упругостей гелия в газах (1), водах (2) и нефтях (3) для древних (а), молодых (б) платформ и в современных геосинклиналях (в).

На древних платформах фиксируются самые высокие аномальные концентрации гелия, достигающие 10%, а также и самые высокие фоновые, составляющие в среднем по залежам 0,06—0,15%. Газовые залежи древних платформ обладают и самыми

высокими упругостями гелия. Наиболее высокие фоновые упругости, равные 0,035—0,708 кгс/см², характерны для Северо-Американской платформы. Там же зафиксированы и максимальные упругости гелия в газовых залежах, превышающие 10 кгс/см².

На эпигерцинских платформах фоновые концентрации гелия снижаются до 0,01—0,025%, а фоновые упругости до 0,01—0,05 кгс/см². Еще ниже фоновые значения концентраций и упругостей гелия в районах глубокого прогибания земной коры. Здесь преобладают концентрации 0,005—0,010% и упругость менее 0,01 кгс/см².

В пределах одного геоструктурного комплекса фоновая гелиеносность газов не зависит от возраста вмещающих отложений. Так, для залежей пермских и каменноугольных отложений Русской платформы характер распределения концентраций гелия совпадает. Такая же картина наблюдается для залежей меловых и юрских отложений Туранской и Скифской плит.

В пределах как одного района, так и целых структурных этажей зависимости концентраций гелия от глубины нахождения залежи не наблюдается. На всех глубинах отмечаются значительные колебания концентраций, но наибольшая дисперсия характерна для малых (до 500—600 м) глубин. К этим глубинам приурочены и залежи с максимальными концентрациями гелия. Необходимо отметить, что имеются факты обнаружения высоких концентраций гелия и на больших глубинах, как, например, на месторождениях плато Колорадо. Несколько более отчетлива связь концентраций гелия одного структурного комплекса с коэффициентом положения. На Северо-Американской платформе для концентраций гелия 0,1—0,3% наиболее характерны наибольшие глубины в интервале 400—800 м; газовые залежи с более высокой концентрацией 0,3—1,0% распространены почти равномерно в широком интервале глубин от 400 до 1600 м. Однако газовые залежи с концентрацией гелия, превышающей 1%, в большинстве случаев располагаются на большей глубине (800—1600 м).

На Русской платформе газовые залежи с концентрацией гелия, не превышающей 0,1%, располагаются достаточно равномерно во всем интервале глубин; наибольшее количество залежей с концентрацией 0,1—0,3% приурочено к глубине 800—1200 м.

Любопытным оказался анализ выборки из всего массива данных по гелиеносности газовых залежей, вскрытых в отложениях карбона, с высокой концентрацией гелия (от 0,3% и выше). Всего выявлено таких залежей во всем мире 145. Распределение их по глубине в зависимости от содержания гелия приведено в табл. 43. Как видно из таблицы, самые высокие концентрации гелия (более 3%) обнаружены в залежах, располагающихся на глубинах свыше 1600 м, тогда как залежи с концентрацией гелия около 0,3% тяготеют к глубинам до 1600 м.

Несмотря на значительную дисперсию значений концентраций гелия, можно отметить, что с приближением к фундаменту они

ТАБЛИЦА 43

Вероятность встречи, %, в отложениях карбона газовых залежей с концентрацией гелия, превышающей 0,3%, на различной глубине

Концентрация гелия, %, более	Количество залежей	Глубина залегания залежи, м					
		0—400	400—800	800—1200	1200—1600	1600—2000	2000
0,3	145	15	25	22	29	4	5
0,5	94	17	20	20	30	6	7
1,0	33	12	9	27	25	12	15
3,0	8	—	—	—	12	38	50

растут. Интересно, что даже для залежей отложений, значительно отличающихся по возрасту, но находящихся в едином геоструктурном комплексе, при одинаковом коэффициенте положения концентрации гелия весьма близки. Так, залежи девонских отложений Тимано-Печорского бассейна и кембрийских продуктивных горизонтов Восточной Сибири, находящиеся в непосредственной близости к фундаменту, имеют и близкую концентрацию гелия. Естественно, что для палеозойских и мезозойских отложений, для которых коэффициент положения рассчитывали по отношению к разному фундаменту (архейскому и палеозойскому), зависимость концентраций от коэффициента хотя и одинакова по значению, но для палеозойских отложений она значительно более контрастна. При одинаковом удалении от фундамента залежи в отложениях различного возраста характеризуются близкими фоновыми значениями. Так, в интервале 0—400 м от фундамента подавляющее большинство залежей Русской, Сибирской, Северо-Американской и Африканской платформ в отложениях кембрия, силура, девона и карбона обладают концентрациями гелия 0,2—0,4%, при удалении от фундамента на 400—800 м фоновые концентрации гелия в девонских отложениях Русской и в залежах карбона Северо-Американской платформы составляют 0,1—0,2%, в интервале 800—1200 м от фундамента в отложениях девона Русской и Северо-Американской платформ, а также в залежах карбоновых и меловых отложений Северо-Американской платформы преобладают концентрации гелия 0,05—0,10% (рис. 39).

Хорошо прослеживается связь концентраций гелия с глубиной залегания фундамента (мощностью осадочного чехла). При увеличении последней региональная фоновая гелиеносность плавно падает от максимальных значений в районе над сводами и поднятиями до минимальных в передовых прогибах. Например, в Тимано-Печорском бассейне при удалении от Тимана к Предуральскому прогибу рост мощности осадочных отложений сопровождается снижением концентраций гелия в 4—5 раз. На Северо-

Американской платформе снижение концентраций гелия происходит вместе с погружением фундамента в сторону Мексиканского залива. Так, если фоновые концентрации гелия в залежах карбонатовых отложений Северного Мидконтинента составляют 0,1—0,3%, то в Пермском бассейне — сотые доли процента.

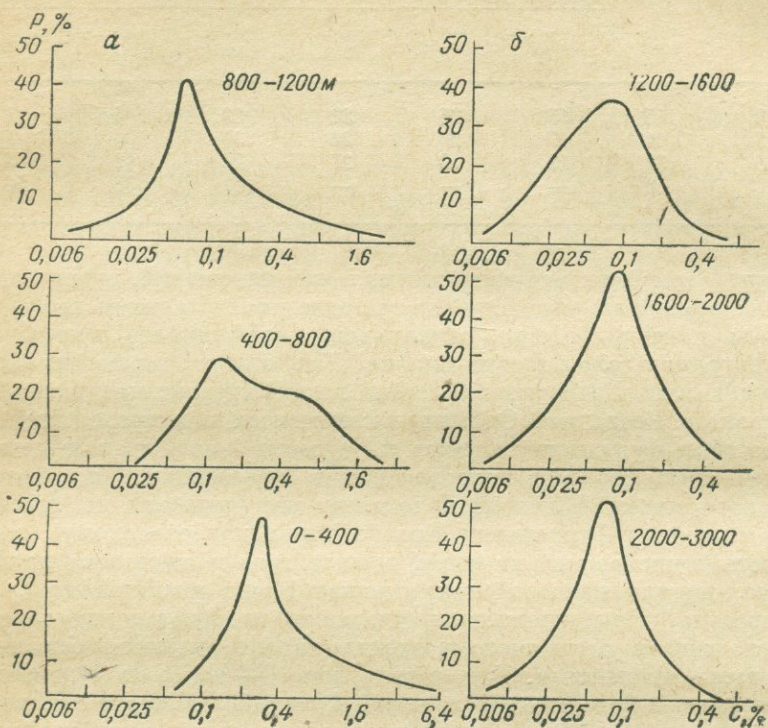


Рис. 39

Полигоны распределения концентраций гелия в залежах, удаленных на различное расстояние от докембрийского фундамента. а — в зоне влияния глубинного гелиевого потока; б — вне зоны проникновения глубинного потока гелия.

Упругость гелия растет с увеличением глубины залегания и возраста вмещающих отложений (рис. 40). Вблизи фундамента упругость гелия в газовых залежах существенно возрастает.

Для некоторых нефтегазовых бассейнов фиксируется связь концентрации гелия с запасами газа, коэффициентом положения, температурой, минерализацией воды. По концентрации гелий хорошо коррелируется с азотом. Для общей выборки 1207 залежей, приуроченных к различным геолого-тектоническим регионам Европы, Азии и Северной Америки, коэффициент корреляции составляет 0,58, для залежей Северо-Американской платформы 0,73. Коэффициенты корреляции для единичных в геолого-тектониче-

ском плане районов показывают еще более тесную связь между концентрациями гелия и азота. Так, для залежей Северного Мидконтинента коэффициент корреляции равен 0,79, в Мичиганском бассейне 0,80, на плато Колорадо 0,93. Для залежей свободных газов Скифской плиты он составляет 0,70. Поскольку концентрация гелия связана с концентрацией азота положительной связью, естественно, что с общим содержанием углеводов она связана отрицательной связью.

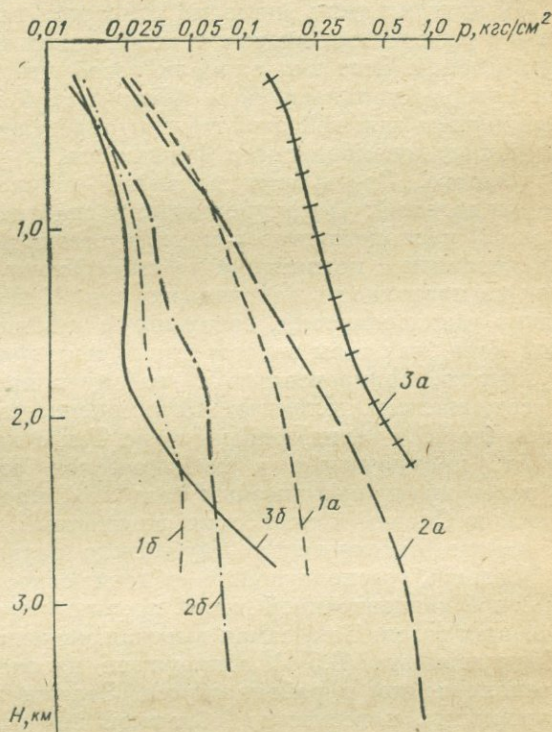


Рис. 40

Зависимость средней упругости гелия в газах (1), водах (2) и нефтях (3) древних (а) и молодых (б) платформ от глубины залегания вмещающих отложений.

Более сложен вопрос о взаимоотношении гелия с тяжелыми углеводородами. В. Ф. Никонов, анализируя соотношение гелия и тяжелых углеводородов [211], пришел к выводу о наличии прямой связи между их концентрациями и даже сделал заключение о генетическом их родстве. Однако в общем случае эта связь не фиксируется. Лишь в некоторых районах отмечается значимая положительная связь. Среди газовых залежей с аномально высокими концентрациями гелия выделяются два основных типа гелиевых аномалий. Первый тип образуют залежи верхней части осадочной толщи, характеризующиеся большим удалением от фундамента и находящиеся либо в верхней гидродинамической зоне, либо вблизи нее. Аномальное содержание гелия в таких залежах определяется процессами разрушения углеводородной

части залежей и, как следствие, обогащением их инертными компонентами. К таким залежам могут быть отнесены газовые скопления Кызыл-Кюч, Большой Толкай на Русской платформе, газовые залежи бассейна Мичиган, свода Суитграсс Северо-Американской платформы.

Статистический анализ показал, что аномалии этого типа характеризуются в большинстве случаев концентрациями гелия от 0,3 до 1,0%.

К другому типу аномалий относятся газовые залежи, связанные с различными видами тектонических нарушений и выступов фундамента. Этот тип аномалий особенно широко распространен на Северо-Американской и Африканской платформах. Обогащение гелием залежей этой группы определяется поступлением его из пород докембрийского фундамента, в различной степени нарушенного. Среди этих аномалий можно выделить несколько групп залежей: 1) приуроченные к грабенам и глубинным разломам; 2) расположенные в непосредственной близости от сбросов; 3) связанные с поднятиями докембрийского фундамента и с выходом на поверхность интрузивных тел. К первой группе относятся такие газопроявления, связанные с крупными разломами в земной коре, как газы золоторудного месторождения Витватерсранд в Африке, приуроченного к грабену в протерозойских породах, с содержанием гелия до 13%, высокогелиеносные спонтанные газы (до 18% гелия) района озера Танганьика и долины Централ Рифт, приуроченные в тектоническом отношении к грабену, образованному грандиозным разломом, протягивающимся из Африки в Сирию, гелиеносные спонтанные газы (до 14% гелия) в районе Днестровского глубинного разлома.

Залежи, расположенные вблизи сбросов, часто отличаются высокой концентрацией гелия, превышающей гелиеносность окружающих газов. Так, самая высокая концентрация гелия в районе Мидконтинента (6,5%) обнаружена на месторождении Басголл, расположенном в районе сброса. Залежи погребенных поднятий фундамента повсеместно обладают значительно более высокой гелиеносностью газов, чем остальные залежи районов. Например, в провинции Северный Мидконтинент концентрацией гелия свыше 0,4% в отложениях карбона обладают 87% залежей погребенных сводов.

Концентрация гелия в залежах, относящихся ко второму типу аномалий, как правило, выше, чем в аномалиях первого типа. Почти все залежи с концентрацией, превышающей 1%, обнаруживают весьма тесную связь с зонами активных тектонических дислокаций.

Исследование поведения аргона в свободных газах сопряжено со значительными трудностями из-за большой величины дисперсии воспроизводимости, вызываемой примесью воздушного аргона, которая, по данным А. Н. Воронова и Э. М. Прасолова [55], составляет около 50 р. р. т. Концентрация аргона в свободных

газах составляет 0,001—1 при фоновых значениях 0,01—0,03%. Наибольшие концентрации аргона фиксируются в газах палеозойских платформ. Фоновые значения для палеозойских платформ составляют: для Русской 0,015—0,066, для Сибирской 0,009—0,015%. На эпигерцинских платформах фоновые концентрации аргона в газах 0,01—0,02%. Для зон прогибов они ниже 0,01%. Для концентраций аргона характерна довольно тесная корреляционная связь с содержанием гелия. Так, для газов Скифской плиты коэффициент корреляции равен 0,47 при $\sigma_r = 0,096$. Поэтому, как правило, максимальные значения концентраций аргона приурочены к тем же месторождениям, что и гелия, а закономерности поведения аргона повторяют, но в завуалированном виде, поведение концентрации гелия. Так, наблюдается снижение концентраций аргона от областей неглубокого залегания фундамента к районам его глубокого погружения. На Русской платформе, например, происходит незначительное снижение концентрации аргона от центральных областей в сторону Предуральского прогиба. В западных областях Волго-Уральской области характерная концентрация аргона составляет 0,05, в Пермско-Башкирском своде 0,04, в Предуральском прогибе 0,02%.

Для концентраций аргона не отмечается связи с возрастом, глубиной и относительным положением вмещающих отложений. В пределах большинства нефтегазоносных бассейнов, в особенности в условиях молодых платформ и зон молодой складчатости, геохимическая дисперсия значений концентраций аргона не выявляется. Лишь в некоторых случаях фиксируется связь содержания аргона с запасами газовой залежи.

Упругость аргона в природных газах доходит до 0,5 кгс/см². Так же как и для концентраций, максимальные фоновые значения приурочены к древним платформам. Например, на Русской платформе упругость аргона составляет 0,012—0,081 кгс/см². Для молодых платформ характерные значения лежат в пределах 0,01—0,06 кгс/см². В общем поведение упругостей аргона не отличается принципиально от поведения его концентраций. С уменьшением глубин и возраста вмещающих отложений существенного изменения упругости аргона не отмечается.

Поведение концентраций радиогенного аргона изучено на меньшем, но более достоверном материале. Фактическим материалом (около 600 определений) охарактеризованы газосносные зоны Волго-Уральской, Тимано-Печорской областей, Днепровско-Донецкой впадины, Русской платформы, Иркутского амфитеатра и Вилуйской синеклизы Сибирской платформы, Скифской, Туранской и Западно-Сибирской молодых платформ, Сахалина и Южно-Каспийской впадины.

Величина концентрации радиогенного аргона в газах меняется в пределах 1—5000, а фоновая концентрация 7—109 р. р. т. Самые высокие концентрации отмечены на древних платформах, и в первую очередь на Северо-Американской, где в ряде залежей

плато Колорадо в районе Четырех Углов они превышают 5000 р. р. м. В пределах Советского Союза самые высокие концентрации радиогенного аргона (до 300—4500 р. р. м) отмечены на Сибирской платформе в Иркутском амфитеатре в газовых залежах, приуроченных к кембрийским отложениям. На Русской платформе повышенными концентрациями (более 200 р. р. м) отличается кыласовская зона Пермско-Башкирского свода. Ряд газоносных районов на древних платформах, обычно связанных с отрицательными структурными элементами, обладает аномально низкими концентрациями радиогенного аргона. К таким зонам относятся, например, Днепровско-Донецкая впадина, Вилуйская синеклиза, Предуральский прогиб. Так же как и для гелия, для концентраций радиогенного аргона характерно снижение при погружении фундамента. Фоновые концентрации для залежей палеозойских платформ составляют 7—170 р. р. м.

Для молодых платформ фоновая концентрация радиогенного аргона по сравнению с древними снижается и составляет 7—67 р. р. м. На молодых платформах также выделяются участки с высокими концентрациями, обычно приуроченные к орогенным зонам. Так, в Афгано-Таджикской депрессии в месторождении Андыген концентрация радиогенного аргона достигает 400 р. р. м. Высокими концентрациями характеризуются многие залежи Ферганской впадины. Газовые залежи Западно-Сибирской платформы имеют пониженную концентрацию, составляющую 3—7 р. р. м. Для зон альпийской и молодой складчатости фоновая концентрация радиогенного аргона 3—18 р. р. м.

Отмечается довольно сильная корреляционная связь между концентрациями гелия и радиогенного аргона. В общем случае коэффициент корреляции составляет 0,788. Однако в различных нефтегазоносных бассейнах характер связи гелия и аргона меняется, а величина их отношения колеблется в значительных пределах. Концентрация радиогенного аргона также связана с содержанием азота. Содержание радиогенного аргона в общем случае не зависит от возраста, глубины, относительного положения и литологии вмещающих отложений.

Упругость радиогенного аргона в газовых залежах достигает 1—2 кгс/см² и обычно повторяет закономерности поведения его концентраций. Таким образом, в поведении азота и инертных компонентов можно отметить много общего, что подтверждается и наличием хорошей корреляционной связи между ними. Главные общие черты сводятся к следующему.

1. Концентрации азота и инертных компонентов в составе свободных газов древних, молодых платформ, зон прогибов и молодой складчатости существенно различаются. Наиболее высокие значения свойственны газам древних платформ, а наиболее низкие — зонам прогибов.

2. В пределах одного геоструктурного комплекса происходит снижение концентраций азота и инертных газов от зон приподня-

того положения фундамента к районам его глубокого прогибания.

3. В общем случае в пределах одного геоструктурного комплекса не проявляется четкой зависимости концентраций азота и инертных от глубины, возраста, коэффициента положения и литологии вмещающих отложений.

4. В большинстве нефтегазоносных бассейнов наблюдается параллельное региональное изменение концентраций азота и инертных. Обычно величины геохимической дисперсии отдельных компонентов бывают связаны, т. е. если в бассейне наблюдаются

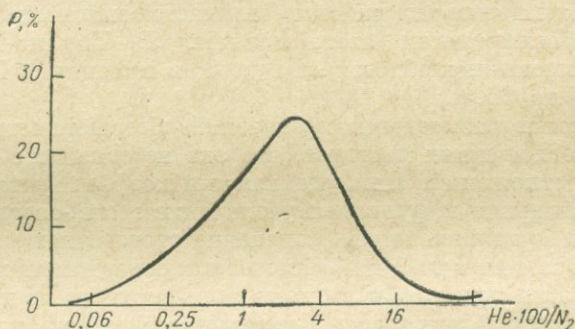


Рис. 41

Распределение значений отношения гелия к азоту в газовых залежах мира.

значительные геохимические колебания концентраций одного компонента, то они свойственны и остальным инертным.

5. Отмечаемые в некоторых нефтегазоносных бассейнах локальные закономерности изменений концентраций обычно свойственны всем инертным газам (например, зависимость от запасов газа).

Такие параллельные изменения концентраций азота и инертных компонентов могут быть вызваны не только общими закономерностями накопления и распределения инертных газов, но и степенью взаимодействия с другими группами газов. Наряду с этим каждому из инертных компонентов свойственны и свои специфические особенности распределения. В связи с этим большой интерес представляет рассмотрение отношений инертных компонентов, которые позволяют оценить их поведение вне зависимости от взаимодействия с углеводородной и кислой группами газов.

Остановимся более подробно на отношениях гелия и азота, гелия и радиогенного аргона. Как уже отмечалось, несмотря на сравнительно хорошую корреляционную связь концентраций, величины отношений меняются в значительных пределах. Так, величина отношения $He \cdot 100/N_2$ меняется от 0,01 до 65 (рис. 41). Большинство залежей (около 77%) характеризуется величиной отношения от 0,5 до 8,0, т. е. разброс достаточно велик. Максимальные значения обогащенности азота гелием отмечены на Се-

веро-Американской (до 65) и Восточно-Сибирской (до 10) платформ. При переходе к отдельным районам и газоносным зонам диапазон изменения отношения значительно сужается. Так, для эпигерцинских платформ для 67% залежей оно составляет 0,05—4, на Русской платформе 86% всех залежей характеризуются величиной отношения 0,25—4. Естественно, что в районе с тесной корреляционной связью между азотом и гелием диапазон колебаний этого отношения становится минимальным. Примером может служить район Четырех Углов на Северо-Американской платформе. В то же время ряд районов отличается значительной изменчивостью обогащенности азота гелием. В Тимано-Печорской области отношение колеблется от 1 до 6, в провинции Мидконтинент от 0,5 до 65.

Из полигонов распределения значений обогащенности в разновозрастных отложениях явствует, что она не связана с возрастом вмещающих отложений. При уменьшении коэффициента положения и приближении к фундаменту значение гелий-азотного отношения обычно увеличивается. Изменение этого отношения может происходить за счет колебаний абсолютных содержаний как гелия, так и азота. Для того чтобы выявить роль каждого из них в этом изменении, были построены корреляционные графики гелий-азотного отношения с упругостью этих компонентов. Оказалось, что для ряда районов величина отношения довольно жестко коррелируется с упругостью азота. Для канадской провинции Альберта связь отношения с величиной упругости азота характеризуется коэффициентом корреляции $-0,42$, связь же с величиной упругости гелия отсутствует. Для Русской платформы коэффициент корреляции составляет $-0,72$, а связи с упругостью гелия не отмечается. Другая картина наблюдается для нефтегазоносных провинций Мидконтинента: соответствующие значения коэффициентов корреляции составляют 0,10 и 0,39. Таким образом, есть основание считать, что в ряде случаев главной причиной изменения соотношения является колебание в содержании азота. Это — большинство газоносных зон Русской, Сибирской платформ, бассейн Альберта в Канаде и т. д. Для указанных районов диапазон изменения упругости азота значительно больше, чем у гелия. Существуют и районы, где отмечаются большие колебания концентраций гелия. Таким районом, например, является провинция Мидконтинента, плато Колорадо. В этих районах обнаруживается довольно тесная корреляционная связь гелий-азотного отношения с расстоянием залежи от фундамента. Так, в Западном Внутреннем бассейне Мидконтинента коэффициент корреляции гелий-азотного отношения с расстоянием залежи до фундамента равен $-0,66$.

В работе [228] рассмотрено изменение гелий-азотного отношения в трех типах районов: 1) характеризующихся спокойной геолого-тектонической обстановкой, залежи которых удалены на значительное расстояние от фундамента, 2) расположенных

вблизи фундамента и 3) в районах выступов докембрийского кристаллического фундамента. В первой группе отношение гелия к азоту почти у 90% всех залежей составляет 0,1—4, во второй 50% залежей имеют отношение 2—4. Самые высокие отношения свойственны третьей группе районов: гелий-азотное отношение у 59% залежей составляет 8—16 и у 84% выше 4. Увеличение гелий-азотного отношения в двух последних группах, тесно связанных с фундаментом, может быть вызвано изменениями концентрации как гелия, так и азота. Для того чтобы [выяснить,

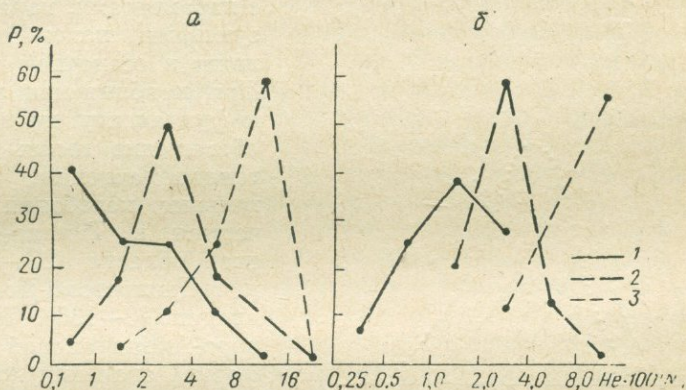


Рис. 42

Полигоны распределения значений гелий-азотного отношения в газовых залежах, удаленных от фундамента на расстояние свыше 1200 (1) и до 100 м (2) и в погребенных поднятиях (3).

а — при различной упругости азота; б — при упругости азота 5—10 кгс/см².

какое изменение является определяющим, были построены полигоны гелий-азотного отношения в залежах с близкими значениями упругости азота. Как видно из рис. 42, полигоны распределения гелий-азотного отношения не отличаются от таковых, построенных для залежей с разными значениями упругости азота. Таким образом, изменение гелий-азотного отношения обусловлено колебанием содержания гелия, которое связано с расстоянием залежи газа от фундамента.

Отношение гелия к радиогенному аргону меняется в свободных газах от 1 до 180, а среднее его значение составляет 12. Средние значения и пределы колебаний различаются для разновозрастных геоструктур (рис. 43). Такой характер изменения определяется в первую очередь значительным относительным увеличением концентраций гелия на древних платформах. Исследование зависимости величины отношения гелия к радиогенному аргону от расстояния залежи до фундамента, глубины его залегания, мощности осадочного чехла, возраста, литологии вмещающих отложений и запасов газа показало, что в общем случае связь не выявляется.

В пределах различных нефтегазоносных бассейнов величина отношения колеблется в значительных пределах. На Русской платформе самые высокие значения отмечаются в Тимано-Печорской области и на Жигулевско-Пугачевском своде. Отдельные высокие значения зафиксированы в газовых залежах Предуральяского прогиба и высокоазотных залежах севера Волго-Уральской области. На Пермско-Башкирском своде и в прилегающих районах отмечается широкий диапазон изменения отношения, причем его

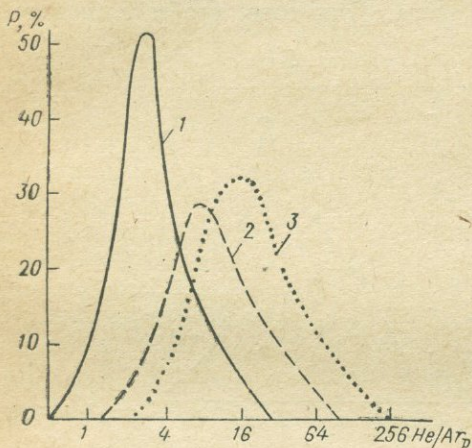


Рис. 43

Распределение значений отношения гелия к радиогенному аргону в газовых залежах древних (1) и молодых (2) платформ и зон молодой складчатости (3).

величина коррелируется с параметрами, характеризующими положение залежи в осадочной толще. При приближении залежи к фундаменту происходит обогащение гелия радиогенным аргоном. Значительные колебания отмечаются в Тимано-Печорской области (28—181) и в Днепровско-Донецкой впадине (6—135). Для Северо-Американской платформы значения отношения гелия к радиогенному аргону по сравнению с Русской платформой несколько снижаются.

зуются несколько меньшим диапазоном изменения этого отношения. Наиболее низкие значения приурочены к Скифской плите, и особенно к Западно-Кубанскому прогибу. Здесь среднее значение He/Ar_r составляет 3,3. В Амударьинском бассейне оно находится в пределах 5—40, в Афгано-Таджикской депрессии 3—21, в Ферганском бассейне 4—41. На Западно-Сибирской платформе это отношение несколько выше и составляет 9—57, в среднем равно 24.

Зоны альпийской и современной складчатости отличаются невысокие значения отношения и незначительный диапазон его изменения. В Южно-Каспийской впадине среднее значение составляет 3 при колебании 1,5—15, а на Сахалине—3,3 при колебании 1—20.

Состав газов, растворенных в нефтях (попутных газов)

Нефть всегда в том или ином количестве содержит растворенные газы, Верхним пределом газонасыщенности является давление насыщения, размер которого зависит от состава нефти и газа и условий нахождения залежи.

Несмотря на то что в нефтегазоносных бассейнах газонасыщенность нефтей колеблется в широком интервале, средние ее значения остаются довольно близкими. Так, средний газовый фактор для нефтей СССР в целом может быть принят равным $48 \text{ м}^3/\text{т}$ при колебаниях фоновых значений в пределах $20\text{—}110 \text{ м}^3/\text{т}$. Для древних платформ средняя газонасыщенность ($47 \text{ м}^3/\text{т}$) несколько ниже, чем для молодых платформ ($55 \text{ м}^3/\text{т}$). Некоторым увеличением газового фактора характеризуются нефти молодых прогибов.

В пределах отдельных нефтегазоносных бассейнов обычно также наблюдаются определенные закономерности в поведении газонасыщенности нефтей. Так, для большинства из них отмечается рост газового фактора при увеличении глубины залегания вмещающих отложений с приближением к зонам глубокого погружения фундамента, а также в районах газонакопления. В некоторых бассейнах отмечается определенное постоянство газового фактора отдельных продуктивных горизонтов. Так, Т. А. Ботнева и др. [26] отмечают, что нефти свиты горячего ключа в пределах Невинномысского вала в Среднекаспийском бассейне отличаются невысоким газовым фактором, составляющим $3\text{—}5 \text{ м}^3/\text{т}$. В то же время нефти караганских отложений Анастасиевско-Краснодарской зоны характеризуются высоким газонасыщением от 100 до $345 \text{ м}^3/\text{т}$. Аномально низкое газонасыщение свойственно нефтяным залежам Балтийской синеклизы, где нефти кембрийских отложений содержат в среднем $25 \text{ м}^3/\text{т}$ растворенного газа.

Рядом исследователей отмечается связь газонасыщенности нефтей с возрастом вмещающих отложений: более древние отложения характеризуются меньшим газовым фактором. Однако при глобальном рассмотрении всего материала такая связь не подтверждается. Действительно, если, как уже упоминалось, нефти кембрийских отложений Балтийской синеклизы значительно недонасыщены газом, то в кембрийских отложениях Иркутского амфитеатра газонасыщенность достигает $250 \text{ м}^3/\text{т}$. Если в целом районы Предкавказья отличаются высокой газонасыщенностью нефтей, то в ряде зон продуктивные горизонты содержат нефти с небольшим газовым фактором. Так, по данным Т. А. Ботневой и др. [26], нефти миоценовых отложений северного склона Кавказа обладают газонасыщенностью, не превышающей $30 \text{ м}^3/\text{т}$.

Таким образом, следует подчеркнуть, что величина газового фактора нефтей в весьма сильной степени зависит от местных, локальных причин, что вызывает существенный диапазон ее колебаний в отдельных районах и продуктивных горизонтах. Однако среднее значение газонасыщенности, отражающее более общие условия взаимоотношения нефти и газа, сохраняется довольно постоянным.

Состав попутных газов и закономерности поведения газовых компонентов служили объектом изучения многих исследователей. Наиболее полная характеристика геохимии попутных газов дана

в работах Т. А. Ботневой, Р. Г. Панкиной, В. А. Соколова [26], а для отдельных нефтегазоносных бассейнов — в трудах Л. А. Анищенко [5], В. Е. Нарижной [198], И. С. Старобинца [287], В. Ф. Раабена [243] и других.

В попутных газах углеводородная фракция играет еще большую роль, чем в свободных. Обычно углеводороды составляют в попутном газе 90—98%. Лишь в 35% всех исследованных залежей их концентрация снижается ниже 90%. Таким образом, поведение газонасыщенности нефтей в основном обуславливается поведением растворенных углеводородов и останавливаться на нем подробно не имеет смысла. Необходимо только отметить, что состав попутных газов молодых платформ отличается большим содержанием углеводородов. Если на эпигерцинских платформах залежи с концентрацией углеводородов в попутном газе более 94% составляют 88%, то на древних — лишь 30%. Содержание углеводородов ниже 75% наблюдается в первом случае только в 1% залежей, а во втором — в 17%. Тенденция к увеличению концентрации углеводородной фракции отмечается также в попутных газах зон молодых прогибов и впадин.

Соотношение углеводородных компонентов в попутных газах существенно отличается от такового в свободных газах. В попутных газах концентрация тяжелых углеводородов сопоставима с концентрацией метана, а в некоторых случаях превосходит ее. Фоновое содержание тяжелых углеводородов в попутных газах составляет 20—40%. Среди гомологов метана обычно преобладает этан, а содержание пропана и бутана резко повышено по сравнению со свободными газами.

Доля тяжелых углеводородов в попутных газах колеблется в весьма широких пределах (от 10 до 90%). Как показали исследования Т. А. Ботневой и др. [26], эта доля снижается в региональном плане к прогибам и впадинам.

Группа кислых газов имеет в попутных подчиненное значение. Обычно их содержание не превышает 2—3%, в редких случаях достигает 10—15% и выше. Поведение концентраций кислых компонентов в попутных газах в настоящее время изучено очень слабо. Концентрация углекислоты обычно выше, чем сероводорода.

Содержание азота в попутных газах может достигать значительных количеств. Так, концентрация азота в попутных газах в некоторых случаях составляет 60—70%, а азотный фактор 50—60 м³/м³. Однако в общем для попутных газов характерно низкое содержание азота. Более 65% всех нефтяных залежей содержит попутный газ с концентрацией азота не выше 12%. Попутный газ эпигерцинских платформ характеризуется концентрацией азота 1,5—6% (60% залежей). На древних платформах концентрация азота в попутных газах обычно выше. Более половины всех исследованных залежей нефти содержит попутный газ с концентрацией азота 6—25%. Интересно отметить, что рост

концентрации азота в попутном газе сопровождается увеличением доли тяжелых углеводородов. Так, по данным Н. Г. Заикина [105], при увеличении средней концентрации азота в попутном газе с 8,4 до 30,2% происходит рост доли тяжелых углеводородов с 12 до 78%. Фоновая концентрация азота в нефти составляет 1—7,5 м³/м³. При этом средние концентрации азота в нефтях древних и молодых платформ и зон прогибов несколько отличаются. Самыми высокими концентрациями характеризуются древние платформы. Для нефтегазоносных бассейнов Русской платформы средние концентрации азота в нефти составляют около 5 м³/м³. Для эпигерцинских платформ они снижаются:

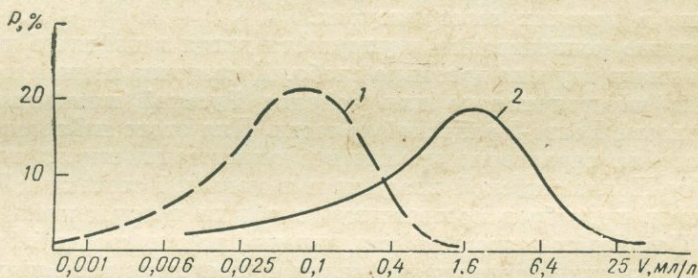


Рис. 44

Распределение концентраций гелия в водах (1) и нефтях (2).

для Скифской плиты до 1,3, для Туранской до 1,1 м³/м³. В районах глубоких прогибов содержание азота еще более снижается. Например, на Сахалине среднее содержание азота составляет 0,6 м³/м³.

Подобным образом ведет себя и упругость азота в нефтях, фоновые значения которой находятся в пределах 10—78 кгс/см². На древних платформах упругость азота выше, чем на молодых. Средняя упругость азота на древних платформах равна 38, а на молодых 12 кгс/см². Максимальные упругости азота в нефтях, превышающие 300 кгс/см², зафиксированы на древних платформах.

Содержание азота, растворенного в нефти, не связано или связано очень слабо с глубиной нахождения нефти и возрастом вмещающих отложений. В региональном плане как азотный фактор, так и упругость азота в нефти ведут себя весьма прихотливо. Выделяются зоны повышенных концентраций азота (Пермско-Башкирский свод).

Закономерности распространения гелия в нефтях подробно рассмотрены в работах В. П. Якуцени [342], К. Б. Аширова и др. [16]. Концентрация гелия в попутном газе составляет 0,001—0,50%, фоновые ее значения лежат в пределах 0,005—0,050%. Как и для других растворенных компонентов, в значительной мере концентрация гелия в попутном газе зависит от газового фактора, в связи с чем удобнее рассматривать поведение гелие-

насыщенности нефтей по гелиевому фактору. Содержание гелия в нефтях колеблется в широких пределах — от 0,03 до 326 мл/л (рис. 44), а упругость — от 0,008 до 10 кгс/см². При этом фоновые значения этих параметров составляют соответственно 6—25 мл/л и 0,025—0,4 кгс/см².

При увеличении глубины залегания нефтей упругость гелия растет как на палеозойских и эпигерцинских платформах, так и в областях прогибания. Фиксируется также увеличение упругости гелия в нефтях при уменьшении коэффициента положения.

Отмечается зависимость гелиевого фактора и упругости гелия от приуроченности нефтяных залежей к древним или молодым платформам, а в их пределах от возраста вмещающих отложений: они выше в древних геоструктурах.

Поведение концентрации и упругости гелия в нефтях в региональном плане изучено довольно слабо. Достаточно полная характеристика имеется только для районов Русской платформы, и в особенности Волго-Уральской области. Для этого нефтегазонасного бассейна характерно увеличение гелиенасыщенности нефтей в сторону Прикаспийской впадины и в меньшей степени к Предуральскому прогибу в соответствии с общим погружением отложений. Поскольку в этом же направлении растет газовый фактор нефтей, процентное содержание гелия в попутном газе меняется незначительно.

Упругость гелия в нефтях Тимано-Печорской области составляет 0,2—0,8, в Днепровско-Донецкой впадине 0,12—0,82 кгс/см². Для последней отмечается рост упругости гелия к северо-западному борту впадины и уменьшение к юго-востоку и центру ее, что связано с изменением глубины залегания фундамента. Высокой упругостью гелия характеризуются нефти осинского горизонта Восточной Сибири (до 0,36 кгс/см²). На эпигерцинских платформах упругость гелия обычно ниже. Например, значение упругости гелия в нефтях Западной Сибири составляет 0,05—0,07 кгс/см². Для нефтяных залежей молодых прогибов характерна упругость гелия 0,005—0,01 кгс/см². Необходимо отметить, что, несмотря на низкие величины концентрации и упругости гелия в районах эпигерцинских платформ и зон молодой складчатости, встречены нефтяные месторождения с аномально высоким содержанием гелия. В некоторых горизонтах Жетыбайского и Узеньского месторождений на Мангышлаке упругость гелия составляет 0,18 кгс/см². Наиболее высокие упругости гелия встречены в пределах палеозойских платформ. Они приурочены к девонским отложениям Русской платформы на склонах Прикаспийской впадины.

Концентрация аргона в попутных газах составляет 0,025—0,100%. Аргоновый фактор нефтей колеблется в довольно широких пределах, а фоновые его значения равны $(4 \div 40) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$. Фоновые значения упругости аргона в нефти находятся в пределах 0,02—0,22 кгс/см². Аргоновый фактор и упругость аргона в неф-

тях палеозойских платформ несколько выше, чем соответствующие показатели нефтей эпигерцидских платформ. В зонах молодых прогибов величины аргонового фактора и упругости снижаются еще больше. Средний аргоновый фактор для нефтей палеозойских и эпигерцидских платформ и зон прогибов составляет соответственно 0,015, 0,012, 0,04 м³/м³. Аномально высокое аргононасыщение отмечается на Озексуатском мегавале в Среднекаспийском бассейне. Здесь величина аргонового фактора в некоторых нефтях достигает 0,5 м³/м³, а упругость превышает 2 кгс/см². Существенного изменения в содержании аргона в нефтях при изменении глубины и возраста вмещающих отложений не отмечается. Изотопный состав аргона нефтей изучен в настоящее время недостаточно. Наиболее полный обзор имеющихся данных приведен в работах И. Д. Зверева [109] и К. С. Солдатовой [283].

Состав газов, растворенных в подземных водах осадочной толщи

Как показали исследования гидрогеологов [112, 110], газонасыщенность подземных вод меняется в широких пределах. При этом в значительной степени она зависит от нефтегазоносности. В нефтегазоносных бассейнах газонасыщенность подземных вод повышается как в региональном плане, так и в зоне непосредственного контакта с залежами углеводородов. Такое изменение газонасыщенности, как будет показано ниже, вызывается главным образом поведением углеводородов. Газонасыщенность в нефтегазоносных бассейнах составляет 100—5000, тогда как в ненефтегазоносных районах она редко превышает 500 см³/л. В районе нефтегазоносных бассейнов она меняется в значительных пределах. Фоновая газонасыщенность составляет 200—1000 см³/л. При этом можно отметить, что нефтегазоносные бассейны древних платформ характеризуются меньшей газонасыщенностью подземных вод, чем молодых платформ. Так, для Русской платформы средняя фоновая газонасыщенность равна 260, для Сибирской 400 см³/л. В Каракумском бассейне газовый фактор в среднем равен 407, в Среднекаспийском 1000 см³/л. Высокая фоновая газонасыщенность характерна для Западно-Сибирской платформы (590 см³/л). Максимальная фоновая газонасыщенность отмечается в прогибах и зонах молодой складчатости. Так, по данным В. М. Зорькина [112], максимальное значение газового фактора до 9 м³/м³ отмечено в Индоло-Кубанском прогибе. Для всех нефтегазоносных районов отмечается рост газонасыщенности подземных вод при увеличении глубины залегания вмещающих отложений. Так, для подземных вод Скифской плиты коэффициент корреляции газонасыщенности с глубиной составляет 0,470 ($\sigma_r = 0,028$) при величине выборки 766. Можно отметить, что в бассейнах молодых платформ увеличение газонасыщенности происходит интенсивнее, чем в бассейнах древних платформ.

В региональном плане во всех нефтегазоносных бассейнах происходит увеличение газонасыщенности к зонам впадин и прогибов. Так, в пределах Волго-Уральского бассейна рост газового фактора происходит в сторону Предуральского прогиба и Прикаспийской впадины. В наиболее погруженных частях нефтегазоносных бассейнов газонасыщенность достигает предельных значений, т. е. упругость растворенных газов становится равной пластовому давлению. Такие районы известны в Прикаспийской впадине, Западной Сибири, Средней Азии, Предкавказье. Известны и нефтегазоносные бассейны, в которых воды в значительной степени недонасыщены газом. Примером такого района может служить Балтийская синеклиза. Для большинства же зон нефтегазоносных бассейнов характерно промежуточное состояние, когда подземные воды в разной степени недонасыщены растворенным газом.

Водорастворенные газы обладают наиболее пестрым составом. Однако, как и для попутного газа, более показательным является отношение объемов растворенного газа к объему растворителя или величина парциальной упругости газов. Распределение углеводородов в пластовых водах отличается крайней неравномерностью. Во многих районах в водорастворенных газах углеводороды не обнаруживаются, в других районах содержание их достигает 5000—6000 см³/л. Концентрация углеводородов в первую очередь зависит от степени общей углеводородной насыщенности недр. Она резко возрастает в нефтегазоносных районах, а также в локальном плане вблизи контура залежей. Как показали многочисленные исследования, зона непосредственного влияния залежей составляет в плане несколько километров. Естественно, что такие ореолы рассеивания могут быть обнаружены только в случае недонасыщенности подземных вод растворенными газами.

В общем же фоновые концентрации углеводородов в пределах нефтегазоносных бассейнов составляют 100—800 см³/л. Обычно они возрастают при увеличении глубины вмещающих отложений, а в региональном плане растут к зонам прогибов и впадин. Нефтегазоносные бассейны молодых платформ характеризуются большим содержанием углеводородов в подземных водах, чем нефтегазоносные бассейны древних платформ. Так, если для Волго-Уральского бассейна фоновое содержание углеводородов в водах составляет 200—400, то в пределах Скифской плиты оно превышает 800 см³/л.

Концентрация углеводородов в общем случае не связана с возрастом и литологией вмещающих отложений.

По составу водорастворенные углеводороды резко отличаются от углеводородных фракций газовых и нефтяных залежей. Для водорастворенного газа характерно преобладание метана, содержание же его тяжелых гомологов находится в подчиненных количествах.

Обычно вне зоны влияния залежей концентрация тяжелых углеводородов составляет менее 25 см³/л. Во многих нефтегазоносных бассейнах отмечается некоторое увеличение концентрации тяжелых углеводородов в водах при росте глубины вмещающих отложений.

Поведение кислых газов, растворенных в водах, изучено весьма слабо ввиду сложных взаимоотношений между химически связанными и свободными углекислотой и сероводородом. Подвижное равновесие между разными формами существования этих компонентов смещается в зависимости от физико-химических условий пласта. Однако можно отметить, что в тектонически подвижных районах содержание углекислого газа в подземных водах существенно возрастает. Ряд исследователей указывает на повышение концентраций кислых газов в зоне гипергенеза, в условиях биохимического разрушения углеводородных залежей.

В общем поведение кислых газов в подземных водах отличается большим непостоянством. В. Е. Нарижная, много лет изучавшая закономерности поведения кислых газов в недрах [198], считает, что их содержание в водах зависит в основном от процессов окисления.

Концентрация азота и газов инертной группы в водах отличается наибольшим постоянством. Фоновые значения концентраций азота в воде составляют 25—165 при среднем содержании около 65 см³/л. Содержания азота в водах древних и молодых платформ отличаются мало, хотя можно отметить незначительные повышения фоновых концентраций в первом случае. В пределах нефтегазоносных бассейнов в региональном плане концентрации азота меняются весьма постепенно. Отмечается некоторое увеличение концентраций азота в районах развития нефтяных залежей. Так, в пределах Волго-Уральской нефтегазоносной области наиболее высокие концентрации азота (до 400 см³/л) отмечаются в районах Пермско-Башкирского свода, на участках же развития газовых залежей они составляют 50—100 см³/л. Повышаются также концентрации в водах Ферганского бассейна, где они обычно выше 200 см³/л.

В вертикальном разрезе концентрация азота в водах также меняется мало. Если увеличение глубины до 1000 м сопровождается некоторым возрастанием концентрации азота, то при последующем увеличении глубины вмещающих отложений заметного изменения содержания азота не происходит.

Идентично и поведение упругостей азота в водах, фоновые значения которых составляют 3—34 при средней упругости 10 кгс/см². Различие между древними и молодыми платформами выступает более контрастно. Для древних платформ средняя упругость азота составляет 15, а для молодых 6,6 кгс/см². Для древних платформ отмечается и большая дисперсия значений упругости азота. Максимальные упругости азота в водах, достигающие 200 кгс/см², также зафиксированы на древних платфор-

мах. Для пластовых вод Русской платформы характерна упругость азота 10—80, для Среднекаспийского бассейна 5—40, Каракумского 2,5—10 кгс/см². В водах Западной Сибири наиболее распространены упругости азота от 2 до 15 кгс/см². Какой-либо связи концентрации или упругости азота в водах с возрастом или литологией вмещающих отложений не отмечается.

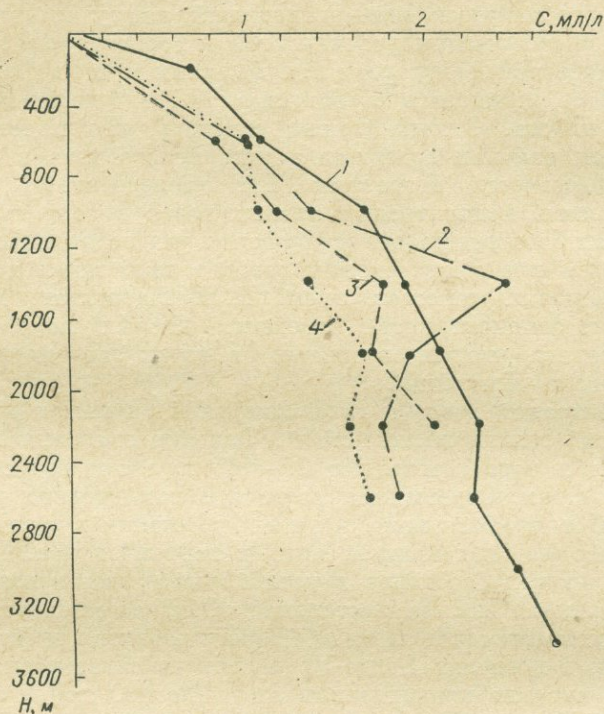
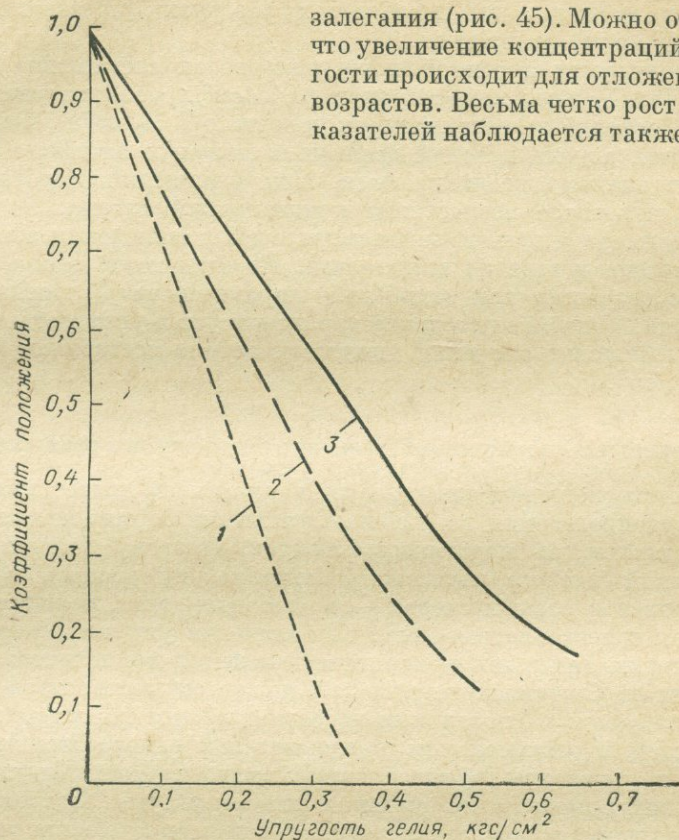


Рис. 45

Сопоставление зависимостей гелиевого фактора пластовых вод от глубины залегания на Русской платформе (1), в Северном Предкавказье (2), Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области (3) и на Западно-Сибирской платформе (4).

Закономерности распространения гелия в подземных водах изучены намного лучше, чем для других инертных компонентов. Фоновая концентрация гелия в водах составляет 0,2—0,8 мл/л, а фоновая упругость 0,010—0,325 кгс/см². Значительно различаются параметры распределения содержания гелия для подземных вод древних и молодых платформ и зон прогибов и молодой складчатости. Наиболее высокие упругости, достигающие 3,5 кгс/см² приурочены к древним платформам, а минимальные, составляющие менее 0,001 кгс/см², — к зонам прогибов. Так, для Русской платформы средняя упругость гелия в водах равна 0,12, для Иркутского амфитеатра Сибирской платформы

0,30 кгс/см². На молодых платформах фоновые значения упругости значительно ниже. На Туранской плите они составляют 0,03, на Скифской 0,05 кгс/см². Во всех районах отмечается увеличение гелиевого фактора и упругости при увеличении глубины



залегания (рис. 45). Можно отметить, что увеличение концентраций и упругости происходит для отложений всех возрастов. Весьма четко рост этих показателей наблюдается также при от-

Рис. 46

Зависимость средней упругости гелия в пластовых газах (1), водах (2) и нефтях (3) нефтегазоносных бассейнов мира от коэффициента положения.

носителем приближения вмещающих отложений к фундаменту. Так, на рис. 46 приведена зависимость средней упругости гелия в пластовых водах мезо-кайнозойских отложений эпигерцинских платформ от коэффициента положения. Концентрация и упругость гелия в водах проявляют связь с возрастом вмещающих отложений, а коэффициент корреляции между содержанием гелия в воде в миллилитрах на литр и возрастом вмещающих пород в миллионах лет для Скифской плиты составил 0,518 (при $\sigma_r =$

= 0,046). Для содержания гелия в водах отмечаются весьма четкие аномалии, приуроченные в основном к бассейнам молодых платформ. Такие аномалии, например, фиксируются в Среднекаспийском, Каракумском бассейнах и т. д. Как правило, эти аномалии расположены в областях разгрузки подземных вод более глубоких горизонтов.

Концентрация аргона в подземных водах составляет 0,10—0,75 см³/л. Средняя концентрация (0,45 см³/л) близка равновесной с атмосферой в поверхностных условиях (0,39 см³/л). Фоновые содержания аргона в водах древних и молодых платформ и зон прогибов значимо не отличаются. При увеличении глубин происходит некоторое возрастание концентраций аргона. В региональном плане никаких закономерностей в изменении концентраций аргона в воде не выявляется. Не отмечается также связи аргона с возрастом или какой-либо характеристикой вмещающих отложений. Такое же поведение характеризует и упругость аргона в водах. Фоновые значения упругости аргона составляют 0,01—0,10 кгс/см².

Характеристика соотношений газовых компонентов в разных средах

Большая подвижность газовых компонентов делает процессы их перераспределения важнейшим фактором формирования газовой составляющей подземных флюидов. Поэтому большой геохимический интерес вызывает сравнение содержаний газовых компонентов в разных средах — в свободном газе, нефти и воде. При этом сопоставляться могут как значения упругостей газовых компонентов, так и закономерности поведения компонентов в разных средах. Сравнение упругостей может осуществляться в разных масштабах: в глобальном по самым общим характеристикам упругостей, в региональном по показателям одного бассейна или зоны и в локальном, когда сравниваются упругости компонента в пределах одного месторождения или структуры. С точки зрения выявления общих закономерностей в распределении газовых компонентов в недрах наибольший интерес представляет глобальная корреляция.

В общем, глобальном, плане упругость углеводородов в водах существенно ниже, чем в нефтяных и газовых залежах. Такое же соотношение упругостей характерно в целом для большинства нефтегазоносных бассейнов. Так, например, для Волго-Уральского бассейна фоновая упругость углеводородов в водах составляет 20—40, тогда как в залежах она колеблется в пределах от 20 до 300 кгс/см². Тем не менее во многих бассейнах обнаружены зоны, где расчетная упругость углеводородов в воде близка или равна величине пластового давления. Такие зоны обычно приурочены к глубоководным горизонтом впадин и прогибов (например, девонские и каменноугольные отложения бортовой зоны Прикаспийской впадины).

Поскольку именно углеводороды являются главной составляющей газов, равенство упругостей в водорастворенном газе и газовых залежах накладывает существенный отпечаток на весь облик газовой смеси, что позволяет выделить соответственный тип геохимической провинции. В тех районах, где упругость углеводородов в водах ниже, чем в залежах, создаются предпосылки для разубоживания последних. Фактически наблюдаемая картина подтверждает это положение, и многие исследователи отмечают факт снижения упругости углеводородов от контура залежи.

Характер поведения углеводородов во всех пластовых флюидах идентичен. Главной его особенностью является повышение концентраций и упругости углеводородов к глубоким впадинам и прогибам, которое происходит даже при отсутствии увеличения глубин вмещающих отложений. Второй общей особенностью наблюдаемого распределения является рост параметров, характеризующих величину углеводородной составляющей природных флюидов, при увеличении глубины вмещающих отложений. Наконец, можно отметить, что более молодые геоструктурные образования характеризуются более высокой степенью насыщенности пластовых флюидов углеводородами.

В отдельных бассейнах проявляются и другие особенности взаимоотношений углеводородов различных сред, имеющих местное, локальное значение.

Соотношение кислых газов разных сред почти не изучено. Можно отметить только, что обычно повышение концентраций кислых газов в газовых залежах сопровождается увеличением их содержания и в водорастворенном газе.

Наиболее высокие упругости азота свойственны нефтям, а наиболее низкие — газовым залежам. Средняя упругость азота в нефтях составляет 27, в пластовых водах 10, а в газовых залежах 5 кгс/см². Подобный характер отношений упругостей сохраняется как для общей выборки, так и для отдельных геоструктур и нефтегазоносных бассейнов. Так, на Русской платформе средняя упругость азота соответственно в нефтях, водах и свободных газах составляет 38, 15 и 7 кгс/см². В Амударьинском бассейне для нефтей характерна упругость 10—20, для вод — 2,5—10, а для газов 2—3 кгс/см².

Однако степень неравновесия систем пластовые воды — свободные газы — нефти по азоту несколько меняется в разных районах. Например, для Скифской плиты характерна большая близость упругости азота в газах и водах, чем для Русской платформы. Для отдельных месторождений сдвига в сторону более высоких упругостей в системе газ — вода не наблюдается, в этом случае преобладают системы, близкие к равновесию.

В региональном плане поведение азота в разных флюидах в общем примерно одинаково. Для всех флюидов отмечается уменьшение параметров, характеризующих содержание азота,

к зонам прогибов и впадин. Зоны аномально высоких содержаний азота обычно также прослеживаются по всем флюидам. Так, например, зона аномально высоких содержаний на Пермско-Башкирском своде отмечается и в свободных, и в водорастворенных, и в попутных газах. На Скифской плите такая аномалия отмечается на Ставропольском своде, Озексуатском мегавале и вале Карпинского. Так же пространственно совпадают и зоны отрицательных аномалий.

Поведение азота в вертикальном разрезе в разных флюидах не совсем идентично. Если для растворенного газа характерен заметный рост упругости при увеличении глубины залегания, то в свободных газах упругость азота обычно сохраняется постоянной, а концентрация уменьшается.

Наиболее близкими из всех газовых компонентов параметрами распределения в разных флюидах характеризуется гелий, хотя, так же как и для азота, в общем упругость растворенного гелия выше упругости его в свободных газах. Подобные соотношения сохраняются для большинства изученных нефтегазоносных бассейнов. Например, средняя упругость гелия в Западно-Сибирском бассейне равна в водах 0,050, а в газах 0,015 кгс/см². В то же время в некоторых бассейнах наблюдаются близкие значения упругости гелия в водах и газах. Таким является, например, Лено-Вилюйский бассейн, где упругость гелия в воде и в газе составляет 0,020 кгс/см².

В конкретных системах преобладают случаи, близкие к равновесию. Поведение упругости гелия в свободных и растворенных газах в региональном плане обычно совпадает: зоны положительных и отрицательных аномалий прослеживаются во всех флюидах. Однако иногда повышение упругости гелия отмечается только в какой-либо одной среде (например, на Жигулевско-Пугачевском своде в пермских отложениях только в газовых залежах). В вертикальном разрезе в водах и нефтях упругость гелия при увеличении глубины вмещающих отложений растет быстрее, чем в свободных газах, где она сохраняется почти постоянной.

Сравнение поведения аргона в газах, водах и нефтях довольно затруднительно из-за низкой точности параметров, характеризующих его содержание. Однако в первом приближении можно отметить, что упругость аргона в водах в общем случае несколько выше, чем в газовых залежах, а в нефтях выше, чем в водах.

Рассмотренный материал по поведению основных составляющих газовых групп показывает, что суммарное положение закономерностей распределения отдельных компонентов ведет к образованию определенной газогеохимической зональности, по-разному проявляющейся в вертикальном и региональном плане.

Общая зависимость всех без исключения компонентов от геотектонического фактора позволяет прежде всего выделить геохимические провинции по приуроченности к различным образованиям. По этому принципу могут быть выделены газы древних,

Характеристика газовых ассоциаций различных геоструктурных зон

Параметры	Платформы		Зоны молодой складчатости
	древние	молодые	
Содержание, %:			
углеводородов	90,6—96,8	95,4—98,3	97,3—99,2
тяжелых углеводородов	1,2—14,1	1,1—11,7	1,1—7,1
кислых газов	0,1—1,2	0,2—2,0	0,2—2,7
азота	1,8—14,8	0,8—5,2	0,2—2,2
гелия	0,021—0,195	0,010—0,046	0,001—0,004
аргона	0,012—0,055	0,007—0,019	0,005—0,021
Содержание радиогенного	8—173	8—71	4—20
аргона, р. р. ш.			
$^3\text{He}/^4\text{He}$, 10^{-8}	0,8—2,0	5—15	10—80
$^4\text{He}/\text{Ar}$	7,4—46,8	5,0—19,9	1,2—14,7
$\text{He} \cdot 100/\text{N}_2$	0,8—4,4	0,7—2,8	0,2—0,4
Упругость в воде, кгс/см ² :			
азота	5—55	3—19	1—11
гелия	0,02—0,65	0,01—0,11	0,001—0,006
аргона	0,02—0,15	0,01—0,09	0,005—0,03

молодых платформ, а также зон молодой складчатости. Характерные особенности этих газовых ассоциаций для свободного газа приведены в табл. 44. В ней граничные значения концентраций компонентов и их изотопных соотношений даны на основании распределения запасов газа. Примерно 70% всех запасов газа в пределах одного геоструктурного этажа имеют концентрации в указанном интервале. Не исключено, однако, обнаружение залежей с концентрациями, отличающимися от приведенных, но вероятность таких отклонений тем меньше, чем больше их величина, и они не имеют существенного значения в ресурсном балансе газовых месторождений. Такие отклонения представляют собой аномалии и, как правило, связаны с аномальными геотектоническими, литологическими и гидрохимическими условиями.

Как видно из табл. 44, наиболее существенна разница в содержании газов инертной группы, а также в общем содержании углеводородов. В поведении остальных газовых компонентов разница между древними, молодыми платформами и геосинклинальными областями не так заметна. Можно отметить только, что в углеводородной фракции древних платформ несколько больше тяжелых гомологов, чем в газах молодых платформ и геосинклинальных областей, а сухие метановые газы чаще встречаются в районах глубокого прогибания фундамента. Высокие концентрации двуокиси углерода чаще встречаются в районах молодой складчатости и почти отсутствуют в газах стабильных частей древних платформ.

Подобные особенности наблюдаются и для состава водорастворенного и попутного газов. Для некоторых инертных компонентов разница между выделенными газовыми ассоциациями проявляется даже более контрастно. Такова, например, разница в концентрации водорастворенного гелия. Как уже указывалось, средние фоновые концентрации гелия в водах древних платформ составляют 0,4—1,20, а молодых 0,2—0,5 мл/л.

Изменение соотношения групп газовых компонентов в пределах отдельных геоструктур определяет существование газогеохимической зональности, которая проявляется как в вертикальном плане, так и горизонтальном. Наиболее четко эта зональность проявляется для компонентов с неравномерным характером распределения, т. е. для углеводородов. Верхняя газогеохимическая зона характеризуется невысокой фоновой упругостью углеводородов. В составе водорастворенных газов преобладают азот и инертные газы. Углеводородная часть залежей в этой зоне подвергается разубоживанию, а залежи насыщаются инертными компонентами. В результате в этой зоне могут быть встречены залежи с повышенными концентрациями азота и гелия.

Нижняя геохимическая зона отличается высокой углеводородной насыщенностью недр. Поэтому все остальные газовые компоненты находятся в резко подчиненном положении. Газовые залежи этой зоны характеризуются однородным углеводородным составом с преобладанием метана и низкими концентрациями инертных. Подземные воды зачастую до предела насыщены углеводородами, в составе водорастворенных газов преобладают углеводороды.

Переходная зона занимает промежуточное положение, и здесь могут быть встречены залежи любого состава. Фон водорастворенных газов постепенно меняется, происходит снижение концентраций углеводородов. Горизонтальная газогеохимическая зональность прежде всего является выражением вертикальной зональности и определяется мощностью осадочного чехла. Мощность зон в вертикальном разрезе меняется в значительных пределах в зависимости от геоструктурного строения региона. Газогеохимические зоны не обязательно последовательно сменяют по вертикали друг друга. Эта последовательность может быть смещена в пространстве и в регионе может быть отмечено наличие только одной зоны.

Фоновые концентрации газовых компонентов меняются и в региональном плане, что также может служить причиной горизонтальной газогеохимической зональности. Так, например, в зависимости от возраста геоструктуры меняется фоновая концентрация гелия и радиогенного аргона. В значительной степени меняются в региональном плане фоновые содержания азота. Все это позволяет выделить в региональном плане участки с относительно однородным составом природных газов — газогеохимические провинции.

В зависимости от меры, масштаба сравнения, а также целей, выделение геохимических провинций может быть произведено по разным показателям или по их комплексу. Так, например, с точки зрения оценки перспектив гелиеносности интерес представляет выделение провинций с близкой гелиенасыщенностью флюидов или однородными коррелятивами гелия (отношение гелия к радиогенному аргону или азоту). Для характеристики углеводородов могут быть выделены провинции по сухости газа, по соотношению изотопов углерода и т. д. Наконец, выделение провинций может быть проведено по комплексу показателей, в особенности когда они взаимосвязаны.

Как уже указывалось, наиболее общим разделением будет выделение газов древних и молодых платформ, зон прогибов, переходных территорий и межгорных впадин. Газовые ассоциации этих геоструктур отличаются по целому ряду признаков.

В пределах разновозрастных геоструктурных образований может быть проведено более дробное подразделение. Например, могут быть выделены газовые ассоциации поднятий и сводов, впадин и прогибов и т. д. Наконец, в пределах структур I порядка могут быть выделены участки с однородным геохимическим составом газовых залежей — газогеохимические зоны.

Сопоставление роли различных источников

Фактический материал по распределению газовых компонентов в природных флюидах позволяет оценить степень изменчивости их содержания, что в свою очередь дает возможность сопоставить относительную роль различных источников поступления их в природные флюиды. Так как статистическое распределение упругостей газовых компонентов описывается логнормальной функцией, равномерность распределения этих величин можно характеризовать средним квадратическим отклонением σ логарифмов упругостей. Чем меньше σ , тем уже интервал преобладающих значений упругостей и тем равномернее распределен газовый компонент в пластовых флюидах.

Оценка равномерности распределения газовых компонентов произведена в работе [300], где предложен метод выбора наиболее постоянного компонента, который мог бы служить в качестве геохимического репера. Этот метод позволяет избежать ложной корреляции, связанной с использованием данных, выраженных в процентах, и получить информацию о варьировании абсолютных концентраций других компонентов. Следует отметить, что понятие «постоянный компонент» относительно, ибо абсолютно равномерно распределенного компонента в природе быть не может. Попытки выбора таких реперов делались и раньше. В. П. Савченко [265], а затем А. Л. Козлов [134] предложили использовать в качестве репера упругость аргона, допустив, что весь аргон в пластовых флюидах атмосферного происхожде-

ния. Однако в дальнейшем было установлено наличие значительной доли в составе аргона его радиогенного изотопа. В качестве репера в геохимических исследованиях аргона ныне используется его изотоп ^{36}Ar . В. В. Тихомиров предложил использовать в качестве репера такой компонент, дисперсия которого σ_r и исследуемого компонента σ_i связаны соотношением $\sigma_i \geq 2\sigma_r$. При этом он исходил из следующих рассуждений.

Допустим, что в качестве репера выбран компонент, равномерность распределения которого характеризуется величиной σ_i . Это значит, что с риском 32% мы можем принять величину упругости выбранного компонента постоянной и равной $p_r \pm \sigma_r$. Упругость газовых компонентов и их концентрации в газовых залежах связаны соотношением

$$p_i/p_r = C_i/C_r,$$

где p_i и C_i — упругость и концентрация исследуемого газового компонента; p_r и C_r — упругость и концентрация газового компонента, выбранного в качестве репера.

Если принять величину p_r постоянной, то, зная ее значение, можно было бы оценить упругость любого газового компонента исходя из процентного состава газа:

$$p_i = C_i p_r / C_r.$$

Точность такого расчета упругостей компонентов полностью определилась бы достоверностью величины p_r , как наименее точной.

В табл. 45 приведены данные, характеризующие статистическую равномерность распределения упругостей отдельных газовых компонентов. Наибольшей равномерностью распределения отличаются инертные газы. Поэтому аргон, гелий и азот могут служить в качестве репера по отношению к метану.

ТАБЛИЦА 45

Характеристика степени равномерности распределения газовых компонентов

Газовый компонент	Число объектов	σ^2	σ
Метан	341	0,66	0,81
Тяжелые углеводороды	1183	0,45	0,67
Углекислота	1200	0,43	0,65
Азот	1227	0,31	0,56
Гелий-4	979	0,38	0,61
Радиогенный аргон	189	0,29	0,54
Гелий-3	139	0,21	0,46

Примечание. Значения приведены для метана в пластовых водах, а для стальных компонентов — в свободных газах.

Самым неравномерно распределенным компонентом оказался метан. Для исследования поведения двуокиси углерода, тяжелых углеводородов, азота и гелия в качестве репера можно было бы использовать более равномерные компоненты с величиной $\sigma \leq \leq 0,30$. Достаточно равномерное распределение можно ожидать от компонентов химически неактивных, совсем или почти совсем не образующихся в земных условиях и в наибольшей степени подверженных процессам диссипации. Этим условиям в наибольшей степени отвечают первозданные нерадиогенные изотопы инертных газов ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{84}Kr и ^{130}Xe , а также, возможно, ^3He , ^{21}Ne , ^{38}Ar , которые образуются в незначительных количествах. В настоящее время еще недостаточно имеется материалов по поведению нерадиогенных изотопов инертных газов, чтобы можно было бы оценить их пригодность для использования в качестве репера. Однако следует обратить внимание, что наиболее изученный из перечисленных изотопов ^3He обладает значением $\sigma = 0,46$. Не исключено, что по мере увеличения объема выборки эта величина уменьшится.

Распространенность и характер изменения концентраций отдельных групп газовых компонентов, распределение значений которых характеризуется различной дисперсией, свидетельствует о разной распространенности источников их генезиса.

Судить о поведении наиболее постоянного компонента — легкого изотопа гелия — практически не представляется возможным, так как изменения в отношении $^3\text{He}/^4\text{He}$ вызваны главным образом изменением величины концентрации тяжелого изотопа гелия, колебания которой связаны в первую очередь с возрастом геоструктурных образований. Для более древних пород и районов с более древним фундаментом происходит увеличение абсолютной концентрации тяжелого изотопа гелия. В пределах крупных геоструктурных образований соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ обычно меняется мало и не зависит ни от возраста, ни от коэффициента положения. Для радиогенного аргона, связанного с гелием-4 хорошей корреляцией, в общем характерны такие же закономерности. Однако рост абсолютной концентрации гелия-4, видимо, обгоняет рост концентраций радиогенного аргона. Диапазон изменения концентраций радиогенного аргона несколько уже диапазона изменения концентрации гелия. Однако эта закономерность не универсальна. Например, для Волго-Уральской области изменение величины отношения $^4\text{He}/\text{Ar}$ связано скорее с колебанием концентраций радиогенного аргона. Для водорастворенных газов закономерность поведения радиогенных газов проявляется четче. С увеличением возраста пород, изменением относительного положения вмещающих пород в осадочной толще (с приближением их к фундаменту), увеличением возраста фундамента происходит увеличение концентраций и упругости радиоактивных газов. Равномерное распределение радиоактивных изотопов гелия и аргона свидетельствует о том, что источники их

генерации распределены в недрах относительно равномерно. Действительно, радиоактивные элементы урано-ториевого ряда, а также калий присутствуют повсеместно. При этом различные зоны генерации сопоставимы по своей мощности, что в какой-то степени затрудняет в каждом конкретном случае выделение главных из них.

Характер поведения абсолютных концентраций азота, хорошая его корреляция с радиогенными газами, повсеместное распространение также свидетельствуют о том, что источники азота распределены довольно широко и повсеместно. Однако их генерирующая мощность значительно колеблется, что создает большие перепады упругостей. Из всех известных в настоящее время источников образования азота в осадочной толще наиболее продуктивным является органическое вещество пород. Генерирующиеся количества азота способны полностью насытить пластовые воды и создать в некоторых случаях самостоятельную газовую фазу. Об этом также свидетельствует и тот факт, что фоновые упругости азота в воде обычно выше, чем в газе.

Вторым возможным источником азота в пластовых флюидах являются нефти, что доказывается увеличением содержания азота во флюиде в нефтяных районах. Такое увеличение фиксируется, например, в северных районах Волго-Уральской области или в нефтеносных зонах Ферганской впадины. Наконец, не исключено и глубинное происхождение определенной части азота, особенно если учесть первичные высокие содержания связанного азота в кристаллических породах и процессы их метаморфизации. Соотношение этих трех основных источников азота, видимо, меняется в значительных пределах. К формированию азотных залежей могут приводить процессы разрушения углеводородной части залежи. При этом при достаточно быстром течении процесса упругость азота в газе может превзойти таковую в окружающих водах. В этом случае залежь обречена на разрушение, тем более быстрое, чем больше величина дефицита упругости.

Азотные залежи могут возникнуть в результате разгазирования азотонасыщенного флюида (как пластовой воды, так и нефти).

Кислые газы отличаются большой неравномерностью распределения, причем для них отмечается наиболее пестрая и неравномерная картина, что свидетельствует о множественности, сопоставимости и локальности источников. В зоне гипергенеза углекислота обязана своим происхождением биохимическим реакциям. Для зоны катагенеза характерно накопление ее в результате разрушения известняков под влиянием гидроксидических и геотермических процессов. Углекислота также может иметь глубинный и вулканический источник, что подтверждается приуроченностью ее залежей к районам постплатформенной орогении. Образуется она и в результате термokatалитических реакций при катагенной метаморфизации нефтей и битумов. Кроме того, углекислота вместе с сероводородом может образовываться и за

счет абиогенной сульфатредукции нефтей и газов. Также многочисленны источники поступления в пластовые флюиды сероводорода. Как и углекислота, сероводород может образовываться в зоне гипергенеза в результате окислительных процессов. Существует большое количество химических процессов, приводящих к образованию сероводорода (см. гл. IV).

Для углеводородных газов по рассмотренному материалу наблюдается наибольшая локализация очагов генезиса. Об этом свидетельствует и характер распределения их упругости в свободных газах, и поведение концентраций и упругости углеводородов в подземных водах. Более вероятно расположение очагов углеводородообразования в глубоких зонах наиболее погруженных участков земной коры, так как именно к ним направлено увеличение концентраций и упругостей углеводородов в водах, газах и нефтях, а также углеводородного обогащения недр, определенного по инертным газам.

Все остальные источники генерации углеводородов имеют, видимо, резко подчиненное значение и в балансе углеводородных газов играют незначительную роль.

VII

ГЛАВА

МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Газовая геохимия как самостоятельная ветвь геохимии начала развиваться в начале XX в. и связана с именами В. И. Вернадского, В. П. Савченко, А. Л. Козлова, В. А. Соколова. Последний указывал в 1971 г., что «геохимия природных газов выделяется как самостоятельная ветвь науки о Земле в связи с особенностями состава и состояния газообразных веществ, их образования, изменения и миграции».

Особенности газовой геохимии и ее методики обусловлены двумя группами причин. Первая группа связана со спецификой объекта изучения, а именно с физико-химическими свойствами газовых компонентов. Эти свойства обуславливают их большую геохимическую подвижность. Для газовых компонентов с момента их рождения и в течение всей жизни характерна значительная мобильность. Даже самое их стабильное состояние — газовое скопление — отмечается неустойчивостью. Большая подвижность газовых компонентов способствует их широкому, повсеместному распространению, обуславливает тесную связь всех геологических объектов и геосфер. Так, газы, образующие залежи, тесно связаны с окружающими газовое скопление водами, в которых содержатся водорастворенные газы, с вмещающими и окружающими залежь породами, в которых могут происходить процессы генерации и преобразования газов. Определенные особенности накладывает также наличие специфической газовой оболочки Земли — атмосферы. Наряду с химически стойкими или даже инертными газами (аргон, гелий) существуют весьма нестойкие, химически активные газы (водород, сероводород, уголекислота и т. д.). Широкий диапазон изменения растворимости разных газовых компонентов, многообразие растворителей, весьма различная диффузионная активность, многочисленность форм миграции, разнообразные термодинамические условия обуславливают весьма сложную картину распределения газовых компонентов в лито-

сфере. Все это создает значительные трудности в расшифровке геохимической истории газовых компонентов, образующих залежь.

Вторая группа особенностей тесно связана с практическими задачами обслуживания нефтегазовой геологии. Отсюда наибольшее внимание к углеводородам, и в особенности к их промышленным скоплениям — месторождениям. Все возрастающая ценность углеводородного сырья, рост его потребления, постоянная потребность в открытии новых его месторождений предъявляют требования в первую очередь к выработке поисковых признаков. Эти причины вызывают некоторую однобокость, неравномерность развития прикладной газовой геохимии, происходящую на фоне поступления огромного по объему фактического материала.

Характер развития нефтегазовой геологии обусловил и крайнюю неравномерность распределения фактического материала и неоднородность его качества. Газонефтяные залежи представляют собой обычно сгусток информации, а в региональном плане фактическим материалом освещены бывают только исследованные нефтегазоносные бассейны. Распределение газовых компонентов в воде обычно охарактеризовано гораздо хуже, чем в газовых залежах, а газы пород освещены лишь спорадически. Весьма неравномерно распределен фактический материал и по вертикальному разрезу оболочек Земли. Нижняя его граница определяется глубинами бурения, а максимум информации приходится на нефтегазоносные горизонты. По разному изучены и отдельные газовые компоненты: лучше углеводороды, особенно метан, несколько хуже азот, гелий и аргон. Весьма слабо изучены химически активные газовые компоненты, такие как сероводород, углекислота, водород. Существование в газовых залежах свободного кислорода до сих пор является дискуссионным. Практически не изучено поведение в природных газах неона, криптона и других благородных газов. Только начато изучение распределения изотопов гелия, аргона, азота, тогда как по изотопному составу углерода, входящего в состав углеводородов, накоплен значительный по объему материал. Наконец, качество всего фактического материала из-за разнообразных приемов и методик отбора и анализа проб газа, разной степени точности, примеси воздуха и т. д. весьма неоднородно. Все это вызывает дополнительные трудности, с которыми сталкивается исследователь при обобщении, интерпретации фактических данных по природным газам и их использованию для решения вопросов нефтегазовой геологии.

При изучении природных газов выделяются три основных этапа или уровня исследований.

1. Сбор, обработка и первичное обобщение фактического материала по составу природных газов в газовых залежах, нефтях, водах и породах.

2. Выявление закономерностей в распределении газовых компонентов и формировании состава газовых и газонефтяных залежей.

3. Использование выявленных закономерностей для решения прикладных и теоретических вопросов геохимии, нефтегазовой геологии и гидрогеологии (проблема происхождения углеводородов, формирование залежей, поисковые критерии, прогнозирование состава газовых и нефтяных залежей и т. д.).

Эти этапы, образующие как бы три ступени познания вопроса, тесно связаны между собой, и их развитие идет параллельно. Однако представляется целесообразным рассмотреть современное состояние и задачи каждого этапа в отдельности.

§ 24

СБОР, ОБРАБОТКА И ПЕРВИЧНОЕ ОБОБЩЕНИЕ ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

С самого начала изучения природных газов началось бурное накопление фактического материала, представляющего собой данные о составе газов и их геохимических свойствах. В нашей стране особенно активное поступление фактического материала в довоенный период связано с деятельностью треста Гелиегазразведка, в задачи которого входило опробование всех известных газопроявлений. Еще более интенсивное накопление данных о составе газа началось со времени организации геологоразведочных работ на газ и развития газовой промышленности в СССР. Ныне количество произведенных газовых анализов достигает десятков тысяч. Однако, как уже указывалось, распределение этого фактического материала весьма неравномерно. Даже по наиболее изученным природным объектам — газовым залежам — охарактеризованность газовыми анализами весьма различна. Если по некоторым месторождениям выполнены сотни анализов, то для других сделаны один-два анализа. Многие залежи, открываемые на новых разведочных площадях, долгое время остаются неохарактеризованными по составу. Еще более неравномерно изучены попутные, и в особенности водорастворенные, газы. Весьма различно и качество анализов. С совершенствованием методов анализа, появлением новых методов и оборудования, расширилось количество исследуемых компонентов, повышалась точность анализов. Из-за этого зачастую старые и новые анализы одного и того же природного объекта трудносопоставимы. В последние годы появились данные об изотопном составе газовых компонентов.

Освоение огромного по объему и разнородного по качеству фактического материала в настоящее время представляет собой значительные трудности и требует привлечения современных методов обработки и обобщения. В первую очередь необходима стандартизация записи первичной информации, обязательное указание методов анализа. Желательно, чтобы обобщение фактического материала проводилось по единой методике. Хотя ска-

занное очевидно и общеизвестно, до настоящего времени при обобщении фактического материала допускаются серьезные просчеты. Так, в приводимых анализах газа часто не ясно исключался ли кислород, определялись ли пропущенные компоненты, включены ли благородные газы в азот и т. д. Внедрение единой для всего Союза карточки для записи результатов анализа газа должно значительно исправить положение.

Тот огромный объем фактического материала (десятки тысяч анализов) по составу природных газов, которым располагает в настоящее время геологическая служба СССР, получен главным образом за последние 15 лет. Число газовых лабораторий растет, методика анализа совершенствуется. Каждый год делаются тысячи анализов газа.

Решение сложных проблем, связанных с генезисом и формированием свободных газов, а также прогнозная оценка запасов и состава этих газов в перспективных районах требуют наиболее полного использования всего объема аналитического материала. Поэтому правильная организация документации и хранения первичного материала играет все более значительную роль.

Система документации с помощью таблиц крайне неэффективна. Все более широкое применение находит систематизация фактического материала с помощью картотек. При этом особенно удобно пользоваться картами с краевой перфорацией.

В связи с этим в разных организациях СССР были внедрены макеты с краевой перфорацией для хранения результатов газового анализа. Однако эти макеты не универсальны и ориентированы на документацию строго ограниченной группы природных газов. Кроме того, в них имеет место информация целевого назначения. Для организации централизованной информационно-поисковой системы карта с краевой перфорацией должна характеризовать только непосредственно результат анализа, его качество, административную и геологическую привязку. В качестве такой унифицированной карты с краевой перфорацией предлагается макет, показанный на рис. 47. Достоинство этого макета в его универсальности и строгой документации условий всех этапов, предшествующих получению результатов анализа. Эта карта может быть использована для характеристики свободных, попутных, спонтанных газов, газов пород и т. д. Она содержит исчерпывающую информацию не только по месту отбора пробы, но и по характеру дегазируемой среды, условиям отбора, хранения и анализа.

Кроме того, предусмотрено использование карт с краевой перфорацией для целевых картотек. В частности, для создания картотек при лабораториях, располагающих постоянной коллекцией проб газа, предусмотрена информация по использованному и оставшемуся объему проб, наличию дубликатов и местоположению последних в коллекции. На случай использования этих карт непосредственно при геохимических исследованиях оставлены

Физико-химические свойства и состав природных газов							
01. Местоположение							
02. Адм. привязка							
03. Нефтегазоносная							
04. Тектоническая							
05. Стратиграфическая				06. СКВ №		07. Глубина залегания	
08. Пласт							
09. Дата отбора		10. Проба №		Компо- ненты		.1. об.%	2. $\frac{мг}{м^3}$, $\frac{мг}{кг}$
11. Глубина или место отбора				30. C_nH_{2n-2}		45. H_2	
12. Дегазируемая среда				31. TU		46. H_2S+CO_2	
13. Литология				32. CH_4		47. H_2S	
14. Плотность нефти (d_4^{20}) или минер. воды				33. C_2H_6		48. CO_2	
15. Метод отбор. (как, чем, во что)				34. C_3H_8		49. O_2	
16. $p_{пл}$ ()				35. $U_{30}-C_4H_{10}$		50.	
17. $T_{пл}$, °C				36. $H-C_4H_{10}$		51.	
18. $p^*_{нас}$ ()				37. $U_{30}-C_5H_{12}$		52.	
19. $T_{н.сеп.}$, °C				38. $H-C_5H_{12}$		53. $N_2 + i$	
20. $p^*_{сеп.}$ ()				39. C_6H_{14}		54. N_2	
21. $p_{атм}$, мм. рт.ст				40. C_7H_{16}		55. $Ar+Kr+Kг$	
22. $T_{отм}$, °C				41.		56. $He+Ne$	
23. Объем извлеченного газа				42.		57.	
24. Объем, масса или дебит дегазируемой среды				43.		58.	
25. Газовый фактор .1. Не прив. .2. Прив.				44.		59.	
26. Объем пробы				60. Плот- ность по воздуху		Расчит. 2. Ликном.	64. Изотопы
27. Примечание				Теплоты сгорания ккал/м ³ (2. Без H_2S)		1. Общая	Стан- дарт
28. Организация, отобравшая пробу				62. Вязкость, спз		2. Отклонение от стандарта	
29. Оборудование произвел				63. Примечание			

65. Лаборатория				70. Анализ №	
66. Дата анализа				68. Использованный объем пробы	
67. Присутствие воздуха, об. %		69. Примечание			
71. Метод анализа	№	1. Компоненты, изотопы	2. Метод анализа, прибор	3. Чувствительность прибора	4. Примечание
72. Ответств. исполнитель			Зав. лабораторией		
73. Объем дубликата пробы			74. Местонахождение дубликата		
75. Дополнительные сведения					
76. Источник информации					
77. Карточку заполнил (организация, ФИО)					78. Дата

Рис. 47

Макет унифицированной карты с краевой перфорацией К-5 для систематизации анализов любого природного газа,

свободные поля для внесения дополнительной информации целевого назначения.

Значительные трудности представляет существующая практика первичной обработки фактического материала. Надо сказать, что часть трудностей носит объективный характер. Таким, например, является вопрос о кислороде. По господствующей точке зрения природные газы не содержат кислорода и его обнаружение во время анализа свидетельствует о захвате воздуха [259]. По А. А. Саукову [269], основная масса свободного кислорода находится в атмосфере и лишь небольшая его часть содержится в растворах гидросферы. В растворенном состоянии кислород может попадать на небольшую глубину в литосферу, где из-за высокой химической активности он быстро расходуется на реакции окисления. Однако ряд исследователей допускает нахождение кислорода в природных газах. Так, Ю. А. Спевак [284] описывает факт обнаружения кислорода в IX продуктивном горизонте Газлинского месторождения, который он объясняет поступлением вод, насыщенных воздухом. Л. К. Гуцало [96] на основании корреляции концентраций радия и кислорода в водах и высокой упругости последнего считает кислород продуктом радиоллиза воды. Таким образом, ряд исследователей полагает неправильным исключение кислорода и соответственного количества других воздушных газов из результатов анализа. Поэтому в определенной части первичной информации содержание кислорода указано. Однако, поскольку в подавляющем большинстве хорошо отобранных проб присутствие кислорода не установлено, мы полагаем, что в настоящее время вплоть до постановки специальных исследований, позволяющих решить этот вопрос, следует кислород из состава газа исключать.

Единичный геохимический объект. Весьма важным вопросом геохимических исследований является вопрос о том, что считать единичным объектом исследования. Естественно, что само понятие единичного объекта может существенно меняться в зависимости от целей и вида исследований, однако желательно, чтобы в однотипных случаях соблюдалась определенная стандартность. В настоящее время в практике геохимических исследований употребляются разные способы. Иногда за единичный объект принимаются данные по одной скважине, иногда по залежи. И в том и в другом случае объект может характеризоваться либо единичным анализом, либо средним составом, либо пределами колебаний компонентов. Однако зачастую метод и обоснование принятого вида характеристики не приводится, а данные о среднем составе газа не сопровождаются сведениями о числе исходных данных, методике расчета и тем более его точности. Вопрос о правильном выборе и наиболее объективной характеристике единичного объекта газогеохимических исследований представляет несомненный практический и теоретический интерес, что заставляет нас остановиться на нем более подробно.

При региональных геохимических исследованиях свободных газов естественно за единичный объект принять газовую залежь, т. е. самостоятельное и изолированное скопление газа. При этом размеры скопления могут быть сколь угодно велики. Правильная характеристика состава газовой залежи зависит от целого ряда обстоятельств: цели исследования, величины колебаний в составе газа, точности анализа и т. д. Для большинства региональных и теоретических геохимических исследований достаточной и наиболее объективной характеристикой состава залежи является средний состав газа. Но иногда интерес представляет и изменение концентраций в пределах залежи или во время эксплуатации. Все остальные изменения в пределах залежи являются с точки зрения геохимических исследований мешающими или шумовыми. Для учета их уровня и разделения суммарной дисперсии на геохимическую и шумовую может быть применен дисперсионный анализ, методика которого не сложна и достаточно подробно рассмотрена в работах В. В. Налимова [89] и Л. Ф. Демьтеева [98].

Изменение состава газа в пределах залежи. Вопрос о существовании и величине геохимической дисперсии в пределах залежи представляет собой значительный теоретический и практический интерес, в особенности для микрокомпонентов. Так, изменение содержания гелия и сероводорода по площади залежи может иметь существенное значение при планировании разработки месторождения и подсчете запасов этих важных компонентов. Следует подчеркнуть, что существование геохимической дисперсии не вызывает сомнений и в дальнейшем речь будет идти о ее величине и значимости по сравнению с другими, шумовыми дисперсиями.

Вопрос о геохимической дисперсии по площади залежи обсуждается в литературе давно. Классическим примером изменения состава газа по площади, приводимым во многих исследованиях, является Мельниковское месторождение, в котором, по данным А. Л. Козлова [134], контакт западной части залежи с инфильтрационными водами вызывает разубоживание углеводородной части газа и весьма заметное увеличение концентрации инертных компонентов. В уникальном по запасам месторождении Хьюгтон-Панхендл существенное изменение состава газа, выражающееся в увеличении концентраций азота, гелия и сероводорода, происходит в юго-западной части залежи [411]. Колебания в составе газа по площади Оренбургского месторождения отмечены в работе [217].

В исследованиях Л. А. Анищенко указывается на изменения в содержании азота и благородных газов в газовых залежах Притиманья [5], В. Ф. Никонов [209] приводит несколько примеров изменения состава газа в пределах газовой залежи. Обзор исследований, в которых рассматриваются вопросы колебания состава газа в пределах залежи, приводится в работе А. Х. Мах-

мудова [169]. Приуроченность высоких концентраций гелия в центральной части некоторых нефтяных месторождений Удмуртии отмечено в работах К. Б. Аширова и др. [16]. Однако во многих из перечисленных работ остался не проанализированным уровень значимости геохимической дисперсии. Существование колебаний в составе газа в пределах залежи несомненно, однако причин, обуславливающих их, может быть много. Среди них не только геохимическая дисперсия, но также и разные условия и время отбора, выполнение анализов разными лабораториями, лабораторная погрешность и т. д. Для выявления величины и значимости указанных колебаний выполнена серия дисперсионных анализов, в которых изучаемая дисперсия сравнивалась с суммарной, вызванной иными причинами. Для этого подбирались такие данные, чтобы величина шумовых факторов была минимальна.

Условия отбора. Как правило, особенности отбора проб газа не фиксируются и их описание не сопровождает газовый анализ. Поэтому в большинстве случаев дисперсия, вызванная разными условиями отбора, не поддается выявлению и включается в другие виды дисперсии, чаще всего в межлабораторную. Собственно говоря, в чисто газовых залежах в правильно отобранных пробах трудно ожидать каких-либо изменений в составе газа в результате разных условий отбора. Однако положение меняется когда опробуется газоконденсатная залежь, газовая шапка или залежь, где присутствует хотя бы незначительная нефтяная оторочка. В этом случае разная растворимость газовых и нефтяных компонентов и разные условия дегазации могут существенно повлиять на состав отбираемой газовой фазы. Поэтому обычно газоконденсатные залежи и газовые шапки характеризуются гораздо большей суммарной дисперсией в пределах залежи, причем значительная доля в ней принадлежит дисперсии условий отбора.

Еще более сильно влияют условия отбора на состав попутного и водорастворенного газов [284]. Наиболее правильно отражают состав растворенного газа глубинные пробы, подвергшиеся дегазации в стандартных условиях. В других случаях сопоставление состава газа затруднительно, так как колебания в составе газа из-за разных условий отбора проб весьма значительны и подавляют другие изменения.

Определенные колебания в составе газа могут вызываться и разными условиями хранения проб газа. Подавляющее большинство проб газа до настоящего времени отбиралось в стеклянные емкости с небольшим водяным затвором. Однако в последнее время отбор проб все чаще производится в стальные баллоны под давлением, что практически исключает прихват воздуха. Поэтому представляется интересным сравнить результаты анализов проб, отобранных при прочих равных условиях в стальные баллоны и стеклянные емкости с водяным затвором для компонентов, на содержании которых существенно отражается примесь воздуха,

т. е. аргона, радиогенного аргона, гелия и азота. Для этого была выполнена серия параллельных отборов с последующим анализом

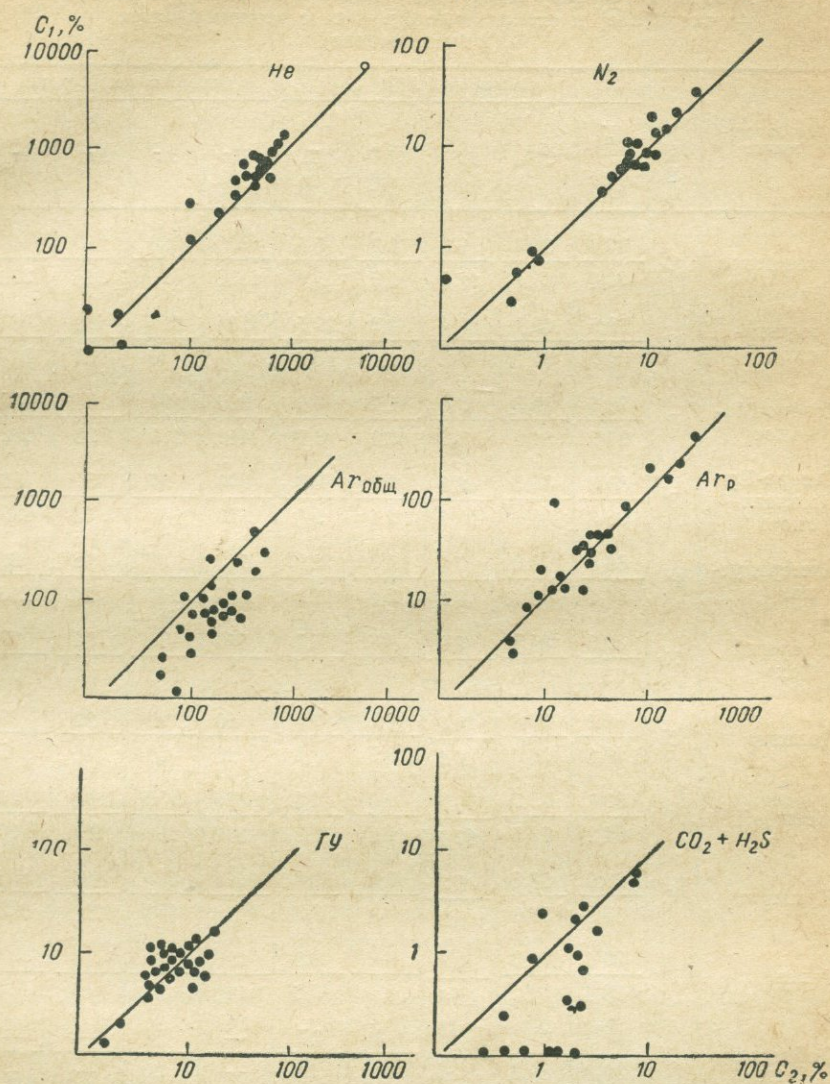


Рис. 48

Сравнение данных по составу газа, отобранного в стальные баллоны C₁ и стеклянные бутылки C₂ с водяным затвором.

в лаборатории ВНИГРИ. Результаты сравнения для основных компонентов приведены на рис. 48 и частично в табл. 46. Как видно из графиков, наиболее значительная разница наблюдается

ТАБЛИЦА 46

Данные по составу газа, отобранного в стальные баллоны
(в числителе) и стеклянные бутылки с водяным затвором
(в знаменателе)

Месторождение	Возраст	Состав газа, %					Содержание, р. р. м.			
		C_nH_{2n+2}	CH ₄	TU	$H_2S + CO_2$	N ₂ +1	He	Ar	Ar _p	Ar _v
Ожгинское	С	93,6	84,3	9,3	1,0	5,4	1360	260	215	45
		92,4	80,1	12,3	1,7	5,9	1130	420	214	206
Мазунинское	С	79,5	69,1	10,4	0,0	20,5	1134	225	162	63
		85,3	77,1	8,2	1,1	13,6	830	430	181	249
Северо-Маячное	Р	91,3	82,3	9,0	1,7	7,0	590	71	34	37
		87,7	81,9	5,8	3,6	8,7	440	190	28	162
Северо-Ермолаевское	Р	89,3	80,5	8,8	0,9	9,8	703	97	31	66
		88,3	78,0	10,3	2,1	9,3	510	240	45	195
Кумертауское	Р	86,8	79,0	7,8	0,3	12,9	712	88	28	60
		84,1	76,8	7,3	2,1	13,8	650	240	24	216
Северный Сох	К	89,5	84,5	5,0	4,8	5,7	540	130	51	79
		87,0	83,6	3,7	6,7	6,3	520	150	81	69
Колендо	N	98,8	96,8	2,0	0,9	0,3	10	25	22	3
		98,6	96,5	2,1	0,9	0,5	10	50	45	5
Жетыбай	J	90,2	73,7	16,5	0,0	0,8	490	250	216	34
		91,2	73,5	17,7	1,6	7,2	330	160	124	36
Кумырлы	С	67,0	58,8	8,2	0,0	33,0	6410	440	64	376
		65,8	59,6	6,2	0,0	33,9	6120	450	112	338
Тенге	J	99,4	92,3	7,1	0,0	0,6	120	10	6	4
		99,4	94,0	15,4	0,0	0,6	110	70	66	4
Нефтечала	N	91,3	91,3	6,1	0,4	2,2	—	50	—	—
		89,8	89,8	6,6	1,0	2,6	—	90	—	—

для аргона и азота, т. е. для компонентов, содержание которых в воздухе велико. Примесь воздуха в бутылочных пробах увеличивает содержание общего аргона и в меньшей степени азота. Менее существенна разница для гелия, концентрация которого в баллонных пробах выше, чем в бутылочных. Для радиогенного аргона, благодаря специфике его расчета, влияние воздушного

загрязнения не сказывается. Интересно отметить, что в баллонных пробах заметно снижается содержание кислых газов и повышается содержание углеводов.

Время отбора может иметь значение только для эксплуатируемых месторождений. Состав чисто газовых скоплений, как показали исследования, во время эксплуатации в основном не меняется и лишь при значительном падении давления возможно некоторое его изменение. В большинстве случаев дисперсия из-за разного времени опробования незначима. Однако уже при наличии небольшой нефтяной оторочки или содержании в газе конденсата в зависимости от режима эксплуатации может сказываться эффект растворимости, что приводит к более или менее значительному изменению состава получаемого газа. Чем больше нефтяная оторочка, чем сильнее снижается пластовое давление, тем резче может меняться состав газа. Наиболее активно изменяется он при эксплуатации нефтяных залежей в режиме растворенного газа. Первоначально газ обычно обогащен труднорастворимыми компонентами. Это приводит, например, к потере значительных количеств гелия в первый период эксплуатации как одного из наиболее труднорастворимых и, следовательно, легко выделяющихся компонентов. В некоторых случаях заметное изменение состава газа во время эксплуатации может указывать на наличие необнаруженной нефтяной оторочки. Интересный пример изменения концентрации сероводорода во время эксплуатации Коробковского месторождения приведен в работе [115], где падение концентрации сероводорода авторы объясняют взаимодействием с законтурными водами, не содержащими сероводород. К сожалению и в этой работе уровень описываемых колебаний не сопоставлен с другими изменениями.

Межлабораторная дисперсия*. Во многих случаях состав газовой залежи бывает охарактеризован результатами анализов нескольких лабораторий. Использование данных одной лаборатории ведет к значительной потере информации и в то же время не дает гарантии в правильности используемых результатов. Вопросам выявления межлабораторной дисперсии воспроизводимости по инертным компонентам уделено много внимания в работе [300], где проанализированы результаты определения концентраций азота, аргона и гелия в газовых залежах Средней Азии десятью лабораториями и установлены существенные межлабораторные расхождения. При этом величина расхождения оказалась связанной с концентрацией компонента. Наиболее благоприятно обстоит дело с определением гелия, для которого при одной концентрации воспроизводимость отдельного определения не зависит от лаборатории, а средние арифметические характеристики содержания гелия сопоставимы между собой.

* Фактически величина межлабораторной дисперсии включает в себя дисперсии условий отбора проб, анализа, времени отбора и т. д., которые, однако, не поддаются разделению без специальных исследований.

Анализ результатов проб, отобранных в стеклянные емкости с водяным затвором, показал наличие прихвата воздуха. Количество, например, захваченного атмосферного аргона составляет 30—70 р. р. м. Это обуславливает довольно низкий порог чувствительности в определении концентраций аргона и азота и весьма значительную межлабораторную дисперсию. Таким образом, в районах с низким содержанием азота и аргона можно говорить лишь о порядке величины концентрации.

Анализ межлабораторной дисперсии по инертным компонентам, выполненный для газов палеозойских платформ, где их концентрации значительно выше [56], показал незначимость межлабораторной дисперсии (табл. 47).

ТАБЛИЦА 47

Результаты дисперсионного анализа концентраций гелия и азота по установлению значимости межлабораторной дисперсии воспроизводимости в газовых залежах Русской платформы

Месторождение	Дисперсия						Показатель достоверности S_1^2/S_2^2
	общая		межлабораторная		остаточная		
	n	S_0^2	n	S_2^2	n	S_1^2	
Гелий							
Коробковское	17	0,0025	1	0,0026	16	0,0043	91
Луговское (Саратовская обл.)	16	0,0065	1	0,0003	15	0,0069	—
Горючкинское	11	0,0224	1	0,0010	10	0,0245	—
Урицкое	14	0,0168	1	0,0273	13	0,0160	1,2
Фурмановское	9	0,0172	1	0,0189	8	0,0169	1,1
»	23	0,0257	2	0,0077	21	0,0274	—
Азот							
Фурмановское	20	0,0091	2	0,0079	18	0,0092	—
Горючкинское	11	0,0321	1	0,0510	10	0,0302	1,7
Урицкое	13	0,1696	1	0,0430	12	0,1802	—

Развитие изотопных исследований делает интересным сопоставление данных разных лабораторий по изотопному составу газов. Для примера рассмотрим результаты определения концентраций радиогенного аргона лабораторий ВНИИГаза (данные Е. Я. Гаврилова и Г. И. Теплинского), ВСЕГЕИ (данные М. С. Гуревича и Т. А. Мишвиной) и ВНИГРИ (данные Э. М. Прасолова) по Оренбургскому месторождению. Для этого был проведен дисперсионный анализ, который показал, что величина межлабораторной дисперсии для концентраций радиогенного аргона оказалась незначимой. Несущественным оказалось и различие средних

Сравнение результатов измерений концентраций радиогенного аргона в Оренбургском месторождении лабораторий ВСЕГЕИ, ВНИИГаз и ВНИГРИ

Лаборатория	Количество определений	Пределы колебания концентраций	Средние концентрации	Характеристика измерений дисперсии логарифм-концентраций
ВСЕГЕИ	43	4—120	29	0,147
ВНИИГаз	5	26—34	29	0,015
ВНИГРИ	27	19—40	28	0,006

концентраций радиогенного аргона, рассчитанных по данным разных лабораторий (табл. 48). Для многих газовых компонентов оценить величину межлабораторной дисперсии затруднительно из-за малого числа определений. Можно предположить, однако, что ее величина для таких компонентов, как сероводород, углекислота, водород, тяжелые гомологи метана (выше пропана), будет весьма существенна.

Поэтому в каждом конкретном случае при наличии данных нескольких лабораторий целесообразно проводить дисперсионный анализ с целью оценки значимости межлабораторной дисперсии. Необходим также индивидуальный подход к выбору надежных данных о концентрациях каждого компонента. Усреднение данных разных лабораторий допустимо в случае установления отсутствия значимой межлабораторной дисперсии. В некоторых случаях может быть рекомендован поправочный коэффициент.

Из всего сказанного вытекает вывод о необходимости стандартизации методов анализа газа и межлабораторной привязки, создания системы всесоюзных эталонов.

Геохимическая дисперсия в пределах залежи. Для уверенного выявления геохимической дисперсии в пределах газовой залежи необходимо сопоставить ее с суммарной шумовой дисперсией, складывающейся из дисперсии условий и времени отбора, межлабораторной дисперсии и т. д. Для оценки ее значимости была проведена серия дисперсионных анализов, а также ряд специальных опробований для выявления ее значимости для некоторых инертных компонентов. Для дисперсионного анализа выбирались наиболее крупные месторождения с достаточно изученным составом газа, находящиеся в самых разнообразных геологических условиях (табл. 49).

Дисперсионный анализ проводился для гелия, аргона, азота и некоторых других компонентов. Как видно из таблицы, в подавляющем большинстве случаев геохимическая дисперсия в пределах залежи не выявляется, т. е. дисперсия воспроизводимости,

ТАБЛИЦА 49

Результаты дисперсионного анализа концентрации газовых компонентов по выявлению геохимической дисперсии в пределах залежи

Месторождение	Компонент	Дисперсия						Показатель достоверности S_1^2/S_2^2	Выводы о геохимической дисперсии
		общая		между скважинами		остаточная			
		n	S_0^2	n	S_2^2	n	S_1^2		
Верховское	Гелий	8	0,0139	3	0,0199	5	0,0108	1,9	Незначима
Горючкинское	»	9	0,0081	2	0,0084	7	0,0094	—	
Степновское	Азот	40	0,0764	2	0,0455	8	0,0841	—	»
	Гелий	62	0,0814	14	0,0186	48	0,0997	—	»
»	Азот	54	0,0860	14	0,0594	40	0,0954	—	»
	Аргон	39	0,2008	12	0,1975	27	0,2033	—	»
Адамташ	Гелий	50	0,9744	8	0,0177	42	0,0202	—	»
»	Азот	52	0,0768	8	0,2407	44	0,0470	5,1	0,0340
	Этан	48	0,0307	6	0,1571	41	0,0122	12,8	0,0188
Нибель	Азот	41	0,0041	8	0,0018	32	0,0047	—	Незначима
»	Этан	8	0,0047	3	0,0070	5	0,0038	1,8	»

объединяющая колебания концентраций в результате разной методики и времени отбора, хранения, анализа и т. д. подавляет ее. К таким же выводам, основанным на большом фактическом материале по концентрации гелия, пришли В. В. Тихомиров и А. Х. Махмудов [298]. Это не означает, конечно, что геохимическая дисперсия в пределах залежи отсутствует, но стандартные, обычные методы исследования для ее выявления не подходят. Поэтому случаи ее выявления, упомянутые выше, связаны либо с большой величиной геохимической дисперсии, существенно превышающей шум (как в месторождении Хьюгтон-Панхендл или Мельниковском), либо со специальными высокоточными исследованиями (как, например, работа о содержании сероводорода в Оренбургском месторождении [217]). В большинстве же случаев фиксируемые колебания в содержании газовых компонентов вызваны видимо шумовыми факторами.

Нами проведена специальная работа по выявлению геохимической дисперсии для инертных компонентов и их изотопов в нескольких месторождениях. Для этого с целью сведения дисперсии воспроизводимости к минимуму отбирались серии проб в строго идентичных условиях из одних и тех же скважин. Так, например, на Оренбургском месторождении из скважин, характеризующихся значительным разбросом по площади, было отобрано 9 серий проб. Дисперсионный анализ проводился для азота, гелия и радиогенного аргона (табл. 50). Для гелия и радиогенного аргона

ТАБЛИЦА 50

Результаты дисперсионных анализов логарифмов концентраций гелия, радиогенного аргона и азота в основной залежи Оренбургского месторождения

Компонент	Лаборатория	Количество скважин	Количество анализов	Логарифм средней концентрации	Оценка дисперсий			
					Общая	Между скважинами	Воспроизводимости	Вывод о геохимической дисперсии
Гелий	ВНИГРИ	11	39	1,76	0,0065	0,0063	0,0066	Незначима
»	ВСЕГЕИ	8	29	1,56	0,0611	0,0814	0,0543	»
Радио- генный аргон	ВНИГРИ	11	27	1,45	0,0066	0,0025	0,091	»
	ВСЕГЕИ	18	43	1,48	0,1473	0,0467	0,2158	»
Азот	ВНИГРИ	11	36	0,74	0,0200	0,0509	0,0077	0,0135

геохимическая дисперсия не выявляется, для азота она фиксируется. Для сравнения в таблицу и рисунки включены также результаты дисперсионного анализа данных лаборатории ВСЕГЕИ (М. С. Гуревич), которые подтверждают полученную картину. Как видно из рис. 49, разные лаборатории дают значительный разброс значений концентраций радиогенного аргона, что не позволяет установить характер геохимической дисперсии.

Было проведено также изучение поведения инертных компонентов в пределах залежи по данным баллонных проб. Такое исследование выполнено для Канчуринского и Конаревского месторождений. И в том и в другом случае колебания концентраций инертных по площади залежи оказались несущественными (табл. 51). Отметим, что величина ошибки определения средней

ТАБЛИЦА 51

Состав газа Канчуринского и Конаревского месторождений по данным баллонных проб

Месторождение	Номер скважины	Состав, %				Содержание, р. р. m			
		CH ₄	TU	CO ₂	N ₂	He	Ar	Ar _D	Ar _B
Канчуринское	5	84,1	9,6	0,6	5,7	232	69	31	38
	8	86,2	6,7	0,7	6,4	220	67	30	37
	17	86,5	7,1	0,0	6,4	227	68	30	38
	25	86,5	7,4	0,4	5,7	233	71	31	40
Среднее Конаревское		85,9	7,5	0,4	6,2	230	69	31	38
	4	83,7	9,5	0,0	6,8	329	65	11	54
	15	82,0	11,6	0,2	6,2	333	65	11	54
	22	92,9	10,0	0,3	6,8	323	65	11	54
	23	84,4	8,4	0,0	7,2	341	61	10	51
Среднее		83,2	10,0	0,2	6,6	331	63	11	52

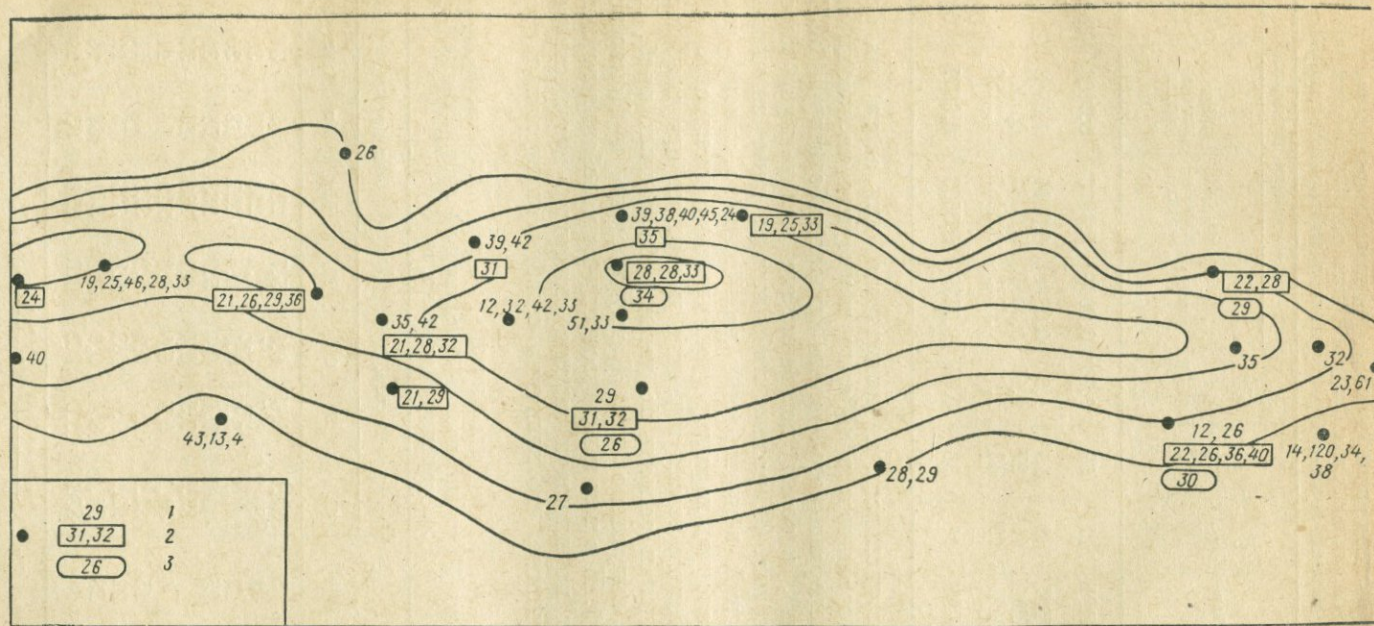


Рис. 49

Концентрации радиогенного аргона в основной залежи Оренбургского месторождения по данным лабораторий ВНИГРИ (1), ВСЕГЕИ (2) и ВНИИГаз (3).

концентрации инертных намного снижается по сравнению с бытовыми пробами.

Таким образом, за редким исключением, фиксируемые колебания концентраций в пределах залежи вызываются негеохимическими причинами. Геохимические изменения в пределах газовой залежи, безусловно, имеют большой практический и теоретический интерес, но для их изучения требуется проведение специальных высокоточных исследований.

Вопрос о величине и значимости геохимической дисперсии тесно связан с возможностью расчета среднего состава газовой залежи и точностью получаемых данных, особенно при подсчете запасов компонентов малых концентраций.

Средний химический состав газовой залежи. Исходя из вышеизложенного наиболее объективной характеристикой состава газовой залежи представляется средний состав. Как правило, состав газовой залежи характеризуется весьма неоднородным набором анализов газа, часто выполненных разными лабораториями, отобранными в разное время и разными методами. Весьма часто количество определенных компонентов различно. Задачей исследователя является получение из этого материала наиболее полной, объективной и точной информации о составе газа. Для этого анализы сначала подвергаются грубой отбраковке, при которой анализы, выполненные с явной погрешностью (большая примесь воздуха, сумма компонентов не равна 100%, содержание какого-либо компонента отличается в одном анализе от других анализов в несколько раз) отбраковываются. В случае если анализы выполнены разными лабораториями, проводится сравнение данных разных лабораторий с целью выявления систематической погрешности [300]. В случае когда это возможно, следует провести сравнение результатов по условиям и времени отбора. Если указанные дисперсии не выявляются, можно рассматривать все анализы как единую совокупность.

В настоящее время нет единых теоретических представлений о характере распределения концентраций отдельных компонентов в природных объектах относительно модального значения. А исследование его заключается главным образом в рассмотрении аппроксимации фактического распределения к нормальному или логнормальному. Поскольку распределение концентраций обусловлено как методическими, так и геохимическими причинами, есть смысл рассмотреть накопленный материал по частотному распределению в геохимическом и методическом плане.

В геохимическом плане вероятностное распределение, особенно негасовых компонентов, исследовалось многими авторами. Анализируя большой объем материала, Н. К. Разумовский [247] и Л. Х. Арнс [415] пришли к выводу, что исследуемое распределение носит повсеместно логнормальный характер. Однако А. Б. Вистелиус [42] считает, что в природе преобладает нормальное распределение компонентов и минералов. Д. М. Шоу [415], обобщив

результаты многочисленных работ в этом направлении, пришел к выводу, что для описания частотного распределения рассеянных, второстепенных, компонентов в породах наиболее близкой является логнормальная функция.

Частотному распределению газовых компонентов уделено меньше внимания. В 1961 г. Р. Е. Зартман и Ж. Вассербург [421] обратили внимание на логнормальное распределение средних значений содержания гелия в газах США. В 1965 г. Н. Г. Заикин [105], исследуя состав газа земной коры, пришел к выводу, что ни один из газовых компонентов не дает распределения, близкого к нормальному. В большинстве случаев эти распределения носят резко асимметричный характер, который в ряде случаев вполне удовлетворяет логнормальной функции.

Оказалось, что частотное распределение упругостей и концентраций гелия в пластовых флюидах СССР не противоречит выводам американских ученых [308]. Наконец, в 1970 г. А. Н. Воронов и Г. И. Вишнякова [54] обратили внимание на тот факт, что характер распределения концентраций и упругостей азота в пластовых флюидах Русской платформы в целом не противоречит логнормальной функции распределения.

Все эти сведения дают основание полагать, что случайные геохимические процессы обуславливают частотное распределение микроконцентраций газовых компонентов, весьма близкое к логнормальной функции.

Проверке гипотезы нормальности в аналитической работе также уделено весьма много внимания. Как отмечает В. В. Налимов [189], выводы работ, посвященных этому вопросу, весьма противоречивы. С одной стороны, В. И. Кленси, изучивший 250 распределений для различных аналитических методов, показал, что практически только в 10—15% случаев имеет место нормальное распределение. В то же время имеется много работ, в которых показано, что методические случайные погрешности достаточно хорошо описываются функцией нормального распределения. В. В. Налимов приходит к выводу, что «нормальное распределение имеет место тогда, когда мы объединяем в одну совокупность анализы проб, у которых концентрация компонента колеблется, как правило, не более чем в 3—4 раза». Это значит, что нормальное распределение имеет место при достаточно низких значениях коэффициента вариации, по-видимому тогда, когда, согласно Бес де Берку [415], нормальное распределение становится неотличимым от логнормального.

Все это дает основание полагать, что частотное распределение методических погрешностей так же полнее описывается логнормальной функцией, которая при малых коэффициентах вариации становится неотличимой от нормальной.

Таким образом, эмпирические данные показывают, что и геохимические процессы и методические ошибки обуславливают частотное распределение отдельных значений, весьма близкое

к логнормальному, которое при достаточно малой величине коэффициента вариации становится неотличимым от нормального распределения.

Кроме эмпирических имеются и теоретические предпосылки логнормального распределения. Гальтон еще в 1879 г. обратил внимание на свойство функции нормального распределения предсказывать отрицательные значения концентраций. Эта функция также допускает существование нереальных концентраций больше 100%. А. В. Фаас и О. В. Сарманов [314] высказывают предположение, что наблюдаемые в геохимии скошенные распределения процентных величин могут являться следствием процентного пересчета нормально распределенных величин. Поиск последних пока ведется простым подбором функции, которая могла бы удовлетворять двум требованиям: вероятность отсутствия любого компонента в природном объекте бесконечно мала; вероятность существования абсолютно чистого и однородного по составу природного объекта также бесконечно мала.

Н. Н. Боровко [27] предложил функцию $\lg [x/(1-x)]$, распределение которой удовлетворяет этим требованиям.

Не исключено, что существуют и другие функции, удовлетворяющие этим требованиям. Однако их использование резко увеличивает объем счетных работ. При исследовании низких концентраций, обычно характерных для инертных газов и достаточно часто для азота, удобней пользоваться логнормальной функцией, что и было сделано в настоящей работе. Среднее содержание преобладающего компонента (метана, реже азота) определялось вычитанием из 100% суммы концентраций всех остальных компонентов.

Такая методика позволяет в каждом конкретном случае дать наиболее полную и объективную характеристику содержания компонента и оценить величину относительной погрешности определения концентрации каждого компонента.

Точность определения концентрации газовых компонентов. Данные о величине относительной погрешности позволяют оценить среднюю точность определения концентраций компонентов в залежах, которая различна для разных компонентов. Наибольший интерес представляет ее оценка для компонентов, содержащихся в незначительном количестве, т. е. микрокомпонентов. В работе [298] исследована точность определения среднего содержания гелия в газовых залежах и установлено, что величина относительной погрешности определения содержания в зависимости от концентрации гелия меняется от 85 до 7% (табл. 52). По данным работы [56] эта величина для газовых залежей Нижнего Поволжья составляет 22%. Такой же анализ, проведенный для концентраций азота и аргона, показал, что для них относительная погрешность составляет соответственно 37 и 52%.

Средневзвешенные характеристики точности отдельных определений разных концентраций гелия [298]

Характеристика точности	Концентрация гелия, %					
	0,001— 0,003	0,003— 0,010	0,010— 0,030	0,030— 0,100	0,100— 0,300	0,300— 1,000
Дисперсия отклонений логарифмов концентраций	0,142	0,058	0,006	0,003	0,002	0,001
Средняя квадратическая погрешность логарифма концентраций	0,37	0,24	0,08	0,05	0,04	0,03
Относительная погрешность отдельного определения концентраций гелия, %	85	55	18	11,5	9	7

Анализ точности определения средних концентраций гелия, аргона и азота выполнен В. В. Тихомировым в работе [300], в которой показано, что точность оценки зависит от концентрации и числа анализируемых проб. Относительная случайная погрешность растет при уменьшении концентрации газовых компонентов. Оценка погрешности в определении радиогенного аргона произведена в работе А. Н. Воронова и Э. М. Прасолова [55]. Для этого авторами на ряде месторождений из одних и тех же скважин были отобраны пробы газа в идентичных условиях. Таким образом геохимическая дисперсия в этих пробах была сведена к минимуму. Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 53. Относительная погрешность определения концентрации радиогенного аргона изменяется от 3 до 64 при среднем значении 23%. Подобная же работа [283], выполненная на более обширном материале, позволила уточнить величину средней относительной погрешности. По данным исследования 29 скважин месторождений, находящихся в самых разнообразных геолого-тектонических условиях, она составила около 19%.

Произведена оценка относительной погрешности определения концентрации радиогенного аргона по данным отдельных залежей (табл. 53). Поскольку геохимическая дисперсия для концентраций радиогенного аргона оказалась незначимой, относительная погрешность определяется в основном методической и составляет 4—82 при среднем значении 28%. Как показали исследования [55], она вызывается главным образом ошибкой в определении содержания общего аргона. Для ее уменьшения необходимо широкое внедрение баллонных проб. Так, относительная погрешность в определении концентрации аргона, радиогенного аргона и гелия по данным баллонных проб составила соответственно всего 1—2%.

Необходимая и достаточная информация. Анализ точности определения газовых компонентов

Концентрация и относительная погрешность в определении радиогенного аргона в природных газах

Месторождение, скважина	Возраст	Количество определений	Среднее содержание, р. р. м.	δ , р. р. м.	Относительная погрешность, %
-------------------------	---------	------------------------	------------------------------	---------------------	------------------------------

По данным отдельных скважин

Кызыл-Кюч, 46	P	3	60	16,8	28
Усть-Айское, 1017	C	2	62	2,8	4
Маталинское, 1064	C	2	127	64,0	50
Северо-Ермолаевское, 11	P	2	52	33,2	64
Южно-Ермолаевское, 1	P	2	33	1,4	4
Центрально-Кумертауское, 8	P	2	28	5,7	20
Мусийское, 10	P	2	44	10,9	25
Северо-Маячное, 12	P	3	33	16,4	50
Татышлинское, 59	C	2	4	19,1	45
Оренбургское, 15	P ₁ kg	3	4	1,6	39
7	P ₁ s-a	3	29	9,5	32
14	P ₁ s-a	3	31	5,0	16
18	P ₁ s-a	3	29	2,8	10
20	P ₁ s-a	2	33	1,4	4
32	P ₁ s-a	2	25	4,2	23
35	P ₁ s-a	3	29	3,5	12
37	P ₁ s-a	2	30	1,0	3
41	P ₁ s-a	2	25	5,0	20
Нижняя Омра, 215	D	3	60	6,0	10

По данным отдельных залежей

Канчуриное	P	2	26	7,7	30
Кумертауское	P	8	23	10,5	23
Татышлинское	C	4	48	23,0	48
Новоказанчинское	C	3	109	90,0	82
Метелинское	C	5	78	27,0	34
Средневиллоиское	T	4	12	1,4	12
Кульбешак	J	2	25	2,8	11
Майлису	K	6	175	51,0	30
Котуртепе	N	4	11	4,0	36
Северный Мубарек	J	2	73	8,5	11
Нарын-Худук	P	2	52	7,7	15
Хаджибад	K	2	13	2,8	21
Коюн	K	2	40	2,8	7
Газли	K	6	16	4,0	25
Учкыр	J	5	12	3,6	30
Солоховское	J	3	22	5,6	25
Шебелинское	P	2	5	3,6	72
Бельское	T	2	10	2,2	22
Рыбальцы	K	4	21	2,4	11
Северо-Ставропольское	N	3	8	0,7	9
Тунгор	N	6	11	2,4	22
Староминское	K	7	42	2,2	5
Каневское	K	6	45	14,8	33
Ленинградское	K	9	48	13,0	27

Месторождение, скважина	Возраст	Количество определенных	Среднее содержание, р. р. м.	δ , р. р. м.	Относительная погрешность, %
Челбасское	K	6	51	19,4	38
Кунцевское	K	8	45	6,5	14
Тунгор	J	2	5	1,4	28
Семивидовское	J	2	46	7,7	16
Вуктыл	P	83	10	2,6	26
Пегоргородское	P	3	7	2,2	30
»	C	2	34	1,4	4
Нижняя Омра	D ₂	2	95	10,6	11
То же	D ₃	3	60	6,1	10
Нямедь	D ₂	2	36	2,8	8

позволяет оценить имеющийся фактический материал, правильно решить вопрос о количестве необходимой и достаточной информации. В газогеохимических исследованиях часто проявляется две крайности. Иногда используются, несмотря на обилие фактического материала, единичные анализы, хотя, как показано выше, погрешность определения концентраций достигает весьма существенной величины. Поэтому применение недостаточной информации может привести к неправильным выводам. Естественно, что чем больше произведено анализов, тем более точными оказываются характеристики содержания компонентов. Однако необходимо учитывать, что точность лимитируется суммарной погрешностью опробования, хранения и анализа и должна соответствовать целям исследования, так как излишнее количество проб также нецелесообразно. Для определения необходимого количества проб, для заданной точности, могут быть использованы методы, применяемые в математической статистике. Так, по данным В. В. Тихомирова и А. Х. Махмудова [298], для определения гелиеносности залежи при точности 2% рекомендуемое число проб составляет 25.

Необходимое число проб может быть установлено также методами теории информации [52]. С этой целью используются графики изменения энтропии (рис. 50). Как видно из графиков, построенных для концентраций гелия, первые 10—20 анализов дают резкое изменение энтропии, но при дальнейшем увеличении числа анализов энтропия практически не меняется. Особенно наглядно видно это на графике изменения плотности информации, т. е. количества информации, приходящейся на каждый новый анализ (рис. 51). Таким образом, наиболее информативными являются первые анализы. При обычных исследованиях, не требующих особой точности, очевидно, можно ограничиться первыми

10—20 анализами. Однако для точной стабилизации энтропии требуется около 100 анализов.

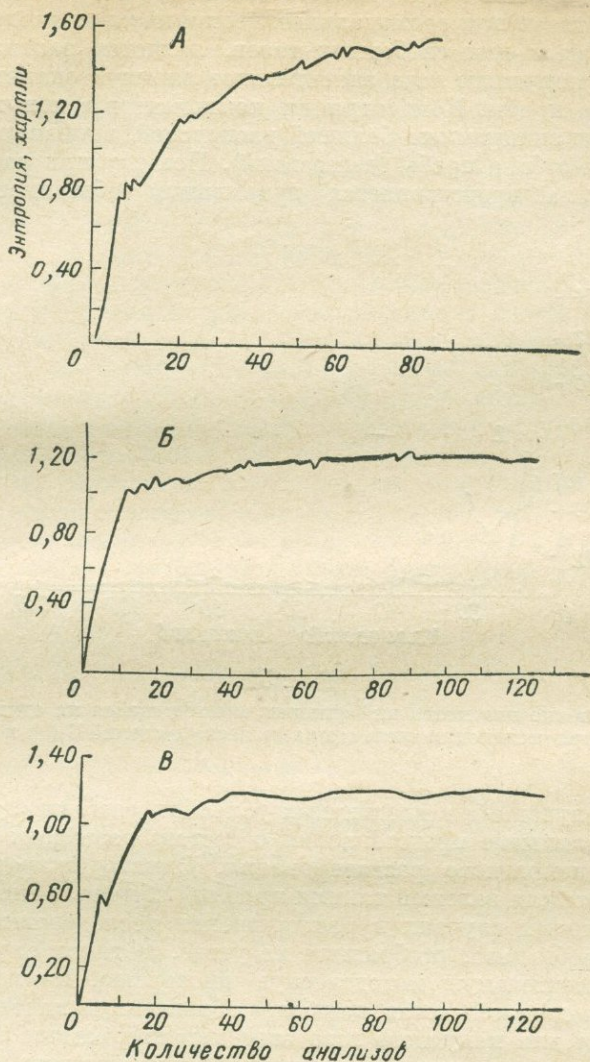


Рис. 50

Изменение энтропии концентраций гелия месторождений А, Б и В при увеличении числа анализов.

Все сказанное относится к свободным газам. Расчет среднего содержания попутного и водорастворенного газа имеет свои особенности, заставляющие остановиться на них отдельно.

Особенности характеристики состава попутного газа. Естественным единичным объектом для попутных газов при региональных геохимических исследованиях, так же как и для свободных газов, является залежь. Однако на состав попутного газа значительное влияние оказывают условия отбора пробы. Концентрации компонентов в попутных газах отличаются значительно большей дисперсией, вызванной разными условиями отбора пробы (дегазацией). Поэтому при расчете среднего состава представляется правильным объединять только

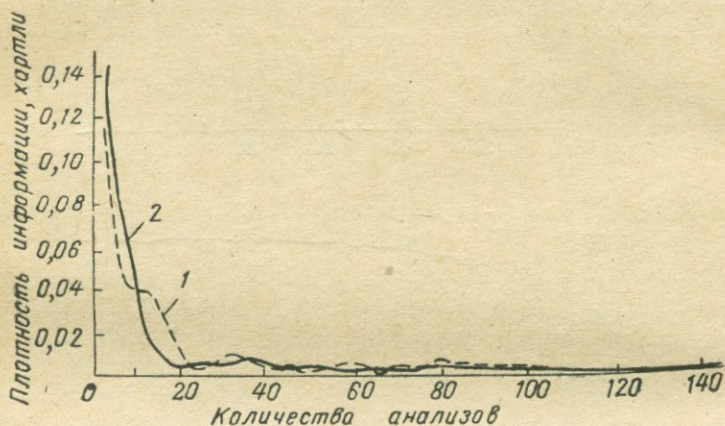


Рис. 51

Изменение плотности информации, приходящейся на один анализ, при увеличении числа анализов месторождений Б (1) и В (2).

пробы, полученные в идентичных условиях разгазирования. Наиболее правильные представления о составе газа дают глубинные пробы однократного разгазирования. Однако охарактеризованность нефтяных залежей такими пробами обычно очень невысокая и в некоторых случаях в распоряжении исследователя имеются только пробы газа, отобранные на устье. В таких случаях, учитывая значительную методическую дисперсию, приходится рассчитывать средний состав, как более объективную характеристику.

Однако для попутного газа этой характеристики оказывается недостаточно, так как она не позволяет сравнивать содержание газовых компонентов в разных залежах. Для этого необходимо рассчитать компонентный газовый фактор, т. е. содержание газового компонента на объем растворителя. В случае глубинных проб, разгазировавшие которых производится с замером газового фактора, такой подсчет осуществляется индивидуально для каждой пробы, а затем при наличии нескольких проб рассчитывается средний компонентный состав. В других случаях средний процентный состав умножается на средний по залежи газовый фактор.

Для геохимических целей лучше использовать начальный газовый фактор.

Особенности характеристики состава водорастворенного газа. Если для газовой и нефтяной залежей в силу их четкой ограниченности в пространстве вопрос о расчете среднего состава не вызывает каких-либо методологических трудностей, то в случае водорастворенного газа дело обстоит гораздо сложнее. Для свободных и попутных газов естественным единичным объектом исследования (геохимической точкой) служит залежь, тогда как для водорастворенного газа, строго говоря, геохимической точкой может служить лишь непосредственный объект опробования ввиду непрерывного характера распределения подземных вод. Дополнительная сложность вызывается тем обстоятельством, что состав водорастворенного газа, особенно в зоне непосредственного влияния залежи, является весьма непостоянным. Поэтому средний состав водорастворенного газа может быть рассчитан только в случае повторных опробований одного объекта. Как и для попутного газа, усреднение проводится не по процентному содержанию компонентов, которое зависит от общей газонасыщенности подземных вод, а по содержанию газовых компонентов на объем растворителя. Дальнейшее усреднение состава водорастворенного газа будет рассмотрено ниже.

§ 25

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Еще большее значение приобретает правильный методический подход на втором этапе геохимических исследований, когда полученный и обработанный фактический материал подвергается анализу и обобщению с целью выявления закономерностей в распределении газовых компонентов в недрах. К сожалению, даже самый беглый обзор литературы по геохимии природных газов показывает, что интерпретация фактического материала ведется зачастую с нарушением методологических приемов, основанных на законах формальной логики. Вопросам правильного методического подхода к решению геологических задач в настоящее время уделяется большое внимание, что вызвано объективной необходимостью формализации геологических представлений и математизации геологии [50, 51, 89, 98, 151].

Основным приемом при анализе геохимических закономерностей является сравнение. Однако во многих работах оно осуществляется без каких-либо строгих критериев. Обширен круг работ, в которых широко употребляются выражения «значительно больше», «весьма мало», «одинаково», хотя диапазон изменения концентраций компонента остается неизвестным. Так, сравнивая состав газов грязевых вулканов и газовых залежей Южно-Каспийского бассейна, В. А. Соколов [282] отмечает, что содержание

тяжелых углеводородов в первом случае «резко отлично от газов нефтегазовых месторождений». Между тем, приведенные им данные свидетельствуют, что концентрации тяжелых углеводородов колеблются в первом случае от 0 до 3, а во втором от 0 до 4%.

Весьма часто сравнивается содержание не одного какого-нибудь компонента, а весь состав газа. В таких случаях употребление терминов «сходство» или «различие» газов еще более неопределенно, поскольку в таких случаях газ, действительно отличающийся по одним компонентам, может в то же время содержать близкие концентрации других. На основании установленного «сходства» или «различия» газов делаются генетические выводы. Так, Т. А. Ботнева с соавторами [26], рассматривая попутные газы Волго-Уральской области, весьма широко употребляет указанные термины. Например, установив, что состав попутных газов в некоторых районах в отложениях разного возраста (девон — карбон) близок, авторы предполагают «схожесть» условий нефтегазообразования в различные периоды, между тем диапазон изменений концентраций газовых компонентов в попутных газах девонских и каменноугольных отложений во всех районах Волго-Уральской области весьма велик. Так, например, концентрация азота на Жигулевско-Пугачевском своде составляет для залежей девонских отложений 3—20, для каменноугольных 5—30%. Еще более существенно разнятся концентрации гелия. Здесь же допускается и более серьезная методическая ошибка, о которой мы будем говорить ниже: сравнение состава растворенного газа не по компонентному газовому фактору, а по процентному.

В работе А. С. Великовского и др. [36] сделаны выводы о том, что газы севера Тюменской области сходны по составу между собой и резко отличаются от газов других месторождений Советского Союза. Однако содержание большинства газовых компонентов в газах Тазовского, Заполярного, Уренгойского и других месторождений характерно для газовых залежей эпигерцинских платформ. С другой стороны, колебания концентраций (например, углекислоты) в рассматриваемых месторождениях существенны. Между тем отмеченные «различия» дают авторам основание предположить «уникальные» условия образования газовых залежей в этом районе.

Таким образом, ощущается отсутствие определенного эталона и критериев сравнения. Очевидно, что последние будут меняться в зависимости от целей и масштабов сравнения.

В одних случаях достаточно сравнить содержание углеводородов, в других — инертных газов, в третьих необходимо сравнить весь состав газа. Для осуществления сравнения необходимо знать диапазон изменения концентраций компонента как в глобальном масштабе, так и в масштабе изучаемого объекта. Чем лучше изучены параметры распределения компонента, тем более обоснованно будет проведено сравнение. Поэтому настоящей зада-

чей геохимии природных газов является изучение всего диапазона колебаний концентраций отдельных компонентов в составе природных газов и определение наиболее характерных, эталонных составов для различной геолого-геохимической обстановки. Наконец, обязательно надо знать нижний уровень сравнения, т. е. точность определения концентрации компонента.

Серьезные ошибки допускаются при сравнении содержания газовых компонентов в разных средах. Хотя неоднократно, во многих работах [308], подчеркивалось, что для сравнения содержания растворенных газовых компонентов следует использовать компонентный газовый фактор, а при сравнении их содержания в разных средах — упругости, до сих пор встречаются работы, в которых допускается эта методическая ошибка. В работах многих авторов при анализе закономерностей изменения гелия в региональном плане совместно рассматриваются данные о его процентном содержании в воде и в свободном газе. Естественно, что неучет этого методического правила намного снижает надежность получаемых выводов, а иногда приводит и к ошибочным заключениям.

Методика расчета упругости газовых компонентов в разных средах рассмотрена в работах А. Ю. Намиота [191], А. В. Черепеникова [330], Г. А. Мишиной и др. [183]. Наиболее просто рассчитывается упругость для свободного газа, являющаяся функцией пластового давления. Для растворенных компонентов упругость зависит от их растворимости и может быть рассчитана либо по растворимости, либо по константам фазового равновесия (см. гл. V).

Фон и аномалия. Важной является также проблема выделения фоновых и аномальных концентраций. Если в рудной геохимии этот вопрос достаточно разработан, то в геохимии природных газов, хотя эти термины и находят применение, но несут лишь определенную качественную характеристику. Как правило, в геохимических работах понятия «фоновые» и «аномальные» используются как синонимы «обычные» и «необычные». Например, В. А. Соколов [282] определяет фоновые как наиболее распространенные значения, не давая каких-либо качественных характеристик. Граница между фоновыми и аномальными значениями концентраций является условной и зависит от характера выборки и распределения концентраций. В зависимости от объема выборки, т. е. масштаба сравнения, граница фона и аномалии также смещается. Поэтому в каждом конкретном случае следует указывать район действия этих понятий и принципы, положенные в основу их выделения. Л. Ф. Дементьев [98] предлагает, учитывая небольшую точность геологических параметров, за границу между фоновыми и аномальными значениями принять $\pm 1,5 \delta$. В настоящей работе за фоновые приняты значения, отклоняющиеся от средних не более чем на величину среднего квадратического отклонения.

Располагая характеристиками единичных объектов и методами их сравнения, мы можем перейти к решению более сложной геохимической задачи: их группировке по одному или нескольким признакам, выделению геохимической зоны и ее характеристике.

Геохимическая характеристика газоносной зоны. Переходя от единичной геохимической точки к совокупности точек, мы сталкиваемся с типичной геолого-геохимической задачей, которая в общем виде не получила окончательного решения: как выделять геохимическую совокупность, т. е. где проводить границу и как лучше ее характеризовать. В настоящее время этот вопрос является предметом дискуссии [30, 255, 340].

Прежде всего нужно отметить, что выделение геологического объекта является весьма субъективным актом. Чаще всего в основу кладется принцип практической целесообразности. В практике геохимических исследований наиболее употребительно выделение границ геохимических объектов по геолого-тектоническим принципам. Так характеризуют «газы девонских отложений» или подземные воды Московской синеклизы. Другой метод требует определенных представлений о внутренних связях геохимического объекта. Тогда выделяют «зону азотных газов», «район развития хлор-кальциевых вод» и т. д. Недостатки того и другого метода очевидны. Однако, учитывая совершенную неразработанность в методическом плане этого вопроса, в настоящее время приходится использовать указанные способы.

Ввиду тесной связи газовой геохимии с нефтегазовой геологией удобно пользоваться нефтегеологическим и тектоническим районированием. Таким образом, мы будем характеризовать газовую залежь, месторождение, нефтегазовую зону, нефтегазоносную область (провинцию). Кроме того, будем использовать крупные тектонические элементы — платформы, впадины, прогибы, своды и т. д. Выделяя геохимические объекты того или иного масштаба, мы должны характеризовать его геохимические особенности. В случае нефтегазовых залежей мы сталкиваемся с дополнительными трудностями по сравнению с другими объектами, так как залежи пространственно разобщены. Объединяя их в одну совокупность, мы допускаем их некоторую общность, т. е. априори полагаем общность процессов формирования их состава, не доказав этого. Кроме этого допущения обычно имеются трудности и формального порядка (характеристика чрезвычайно неоднородной совокупности), хотя пути преодоления их имеются [83]. Рассматривая группу газонефтяных залежей как одну совокупность, мы объединяем газовые залежи разного масштаба. Здесь могут быть предложены два варианта, выбор которых определяется геохимическими задачами. Их объединение может быть произведено вне зависимости от размеров залежи, т. е. каждая залежь рассматривается как самостоятельная геохимическая единица. В тех случаях, когда важно оценить количест-

венную сторону процесса, нужно учитывать запасы газа, т. е. определять средневзвешенную по запасам концентрацию. Подобные же трудности встают на пути характеристики состава водорастворенного газа, для которого наблюдается значительная изменчивость, особенно в районах влияния газонефтяной залежи. Тем не менее и в этом случае мы вынуждены прибегать к условному в определенной степени выделению таких совокупностей, как «залежь», «месторождение», «зона» и т. д.

Таким образом, характеризуя состав газов газоносной зоны (провинции), нужно пользоваться параметрами распределения, дающими полное представление о характере поведения компонента. Выше уже говорилось, что поведение газовых компонентов лучше всего отвечает логнормальному закону распределения, поэтому параметры распределения относятся к логарифмам концентраций компонента. Для водорастворенных газов система обобщения идентифицирована с газовыми или нефтяными залежами. Единичные геохимические точки — опробованные объекты — объединяются в пределах площади структуры по одному водному горизонту. Затем идет объединение в газоносную зону, провинцию. Следует еще раз подчеркнуть, что объединение водорастворенного газа производится не по процентному составу, а по содержанию компонента на объем растворителя.

Выявление геохимической дисперсии. Одним из важнейших вопросов является установление в пределах выделенной газоносной зоны наличия геохимической дисперсии. Значительная методическая дисперсия (или дисперсия воспроизводимости) по залежам в некоторых случаях не позволяет выявить геохимическую дисперсию. В таких случаях исследование каких-либо внутренних закономерностей поведения компонентов в пределах зоны бессмысленно. Поэтому целесообразно сравнение геохимической дисперсии и дисперсии воспроизводимости для изучаемых компонентов. Так, в работе А. Н. Воронова [56] показано, что по разрезу большинства месторождений, а также по площади некоторых газоносных горизонтов геохимическая дисперсия не выявляется. Часть геохимического объекта, в пределах которого геохимическая дисперсия не выявляется, видимо, целесообразно принять за единую геохимическую зону изучаемого компонента.

Очевидно, что в зависимости от точности определений разных компонентов шумовая дисперсия будет различной. В случае выявления геохимической дисперсии в пределах какой-либо зоны (области, провинции) представляется удобным выделить фоновые и аномальные концентрации. Как уже отмечалось выше, учитывая невысокую точность геохимических данных по каждому компоненту, целесообразно за фоновые считать концентрации, отклоняющиеся от среднего значения не больше, чем на величину стандарта. Следует также различать разные масштабы выделения фоновых и аномальных концентраций. Целесообразно использовать

термин геохимическое поле какого-либо компонента, подразумевая под ним распределение этого компонента во всем поровом пространстве рассматриваемого объекта вне зависимости от характера заполняющего флюида. Для характеристики его следует использовать упругость компонента. Это позволяет как оценивать однородность геохимического поля, так и сравнивать различные поля между собой. Особенно интересным представляется сравнение упругости газовых компонентов в системе газ — нефть — вода, поскольку такое сравнение позволяет определить направление перераспределения компонента.

Геохимические закономерности и их анализ. При наличии геохимической дисперсии весьма интересным представляется анализ причин ее возникновения, т. е. установление факторов, влияющих на закономерное изменение концентраций компонента.

Геохимические процессы отличаются большой сложностью и влиянием на них многих взаимосвязанных факторов. Однако часто при рассмотрении геохимических явлений во внимание принимается только один фактор, а остальные игнорируются. Так, изменение состава углеводородов в цепочке вытнутых структур может быть вызвано поступлением углеводородов из разных источников, разным исходным материалом, процессами растворения и диффузии, биохимическими процессами и т. д. Увеличение содержания гелия в региональном плане в газовых залежах может быть вызвано разной гелиепroduцирующей способностью пород, разным начальным содержанием гелия в газе, процессами взаимодействия с окружающими залежь водами, разубоживанием углеводородной части залежи и т. д. Тем не менее во многих работах это объясняется либо изменением глубины залегания, либо разным возрастом залежей. В. Ф. Никонов [209], установив на примере выборки неизвестного объема, что в газовых залежах с увеличением возраста вмещающих отложений происходит изменение состава газа (увеличение концентрации тяжелых углеводородов, уменьшение содержания азота и т. д.), относит это изменение за счет глубины залегания залежей, хотя в данном случае в равной степени могли сказаться и многие другие факторы (возраст, литология, тектоника и т. д.). Естественно, что зачастую невозможно учесть все факторы, влиявшие и влияющие на состав газовой залежи. Однако необходимо оценить и проанализировать большинство из них. Следует отметить, что выводы в геохимии, имеющей дело со стохастическими процессами, носят вероятностный характер, поэтому исключать возможность того или иного объяснения никогда не следует. Это немаловажное обстоятельство очень часто забывается и выводам в исследованиях придается неоправданно жесткий характер.

Для выявления действующих факторов могут быть использованы одно- или многофакторный корреляционный анализ, а также одно- или многофакторный дисперсионный анализ.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ

В настоящее время имеется обширная литература, где данные о составе природных газов привлекаются как средство решения широкого круга вопросов нефтяной геологии и гидрогеологии. Это вопросы генезиса и миграции, формирования залежей, возраста подземных флюидов и т. д.

Несмотря на разнохарактерность этих исследований, как тематическую, так и методическую, все рассмотренные исследования имеют ряд общих слабых мест, главным из которых является недостаточно разработанная теоретическая основа применяемых методов. Отсутствие определенных теоретических предпосылок вызвано тем обстоятельством, что главные, кардинальные, вопросы нефтяной геологии в настоящее время остаются нерешенными. Такие проблемы, как происхождение углеводородов, их миграции, формирование залежей, время формирования и продолжительность существования залежей, в настоящее время не получили окончательного решения и остаются на уровне гипотез. Однако обычно в геохимических работах определенная гипотеза отождествляется с теорией и на ее основе строится геохимическая модель. При этом часто сама принятая теория не излагается и не называется, а только подразумевается. Более того, иногда геохимическая модель, созданная на принятой гипотезе, привлекается для доказательства гипотезы, т. е. допускается элементарная логическая ошибка.

В многочисленных работах нередко вначале допускается наличие миграции, затем изменение в составе газа или нефти объясняется этой миграцией, а потом используется как доказательство этой миграции. Так, Н. А. Пьянков [241], фиксируя закономерный рост упругости гелия в Прикамье в восточном направлении, объясняет его миграцией пластовых вод, что служит доказательством миграции углеводородов, формирующих нефтяные и газовые залежи в том же направлении.

Подобные же ошибки характерны и при решении вопроса о времени формирования и продолжительности существования залежей. Поскольку вопрос о времени существования залежей далеко не ясен, основывать какие-либо выводы на гипотетических предпосылках затруднительно.

Часто использование данных по геохимии газов основывается на устарелых сведениях. Примером могут служить работы, посвященные определению возраста подземных флюидов по гелий-аргоновому соотношению [86, 141], хотя в настоящее время установлена теоретическая невозможность определения возраста без знания всех элементов баланса гелия и аргона [57]. Ряд авторов предлагает модернизацию метода путем включения новых

или уточнения старых параметров, входящих в расчетную формулу, не изменяя по существу принципа, положенного в основу метода. Так, в работе А. Н. Павлова [224] предлагается использовать не средние данные о пористости и о содержании урана и тория, а более конкретные данные для отдельных литологических разностей, учитывая долю радиогенного аргона и пользуясь постоянным его соотношением с гелием. Кроме того, коэффициент отдачи гелия породами берется различным для кайно-, мезо- и палеозойских пород. Однако принципиально же предложенные модификации сводятся лишь к уточнению расчетных параметров и не изменяют сущности гелий-аргонового метода. Некоторые исследователи полученный на основании указанного метода возраст привлекают затем для обоснования выдвинутых гипотез. Так, В. З. Митрофанов [182], рассчитав возраст подземных вод и газов, выделяет два этапа нефтегазообразования в Волгоградском Поволжье: пермо-триасовый и позднепалеогеновый. А. С. Зингер [110] использует возраст нефтей и газов для подтверждения выдвинутой им гипотезы о двух этапах нефтегазообразования в Нижнем Поволжье.

Слабая изученность закономерностей поведения в природных газах изотопных соотношений газовых компонентов серьезно мешает их использованию в нефтегазовой геологии.

Существенным недостатком многих исследований является неучет точности используемых данных. Это приводит к тому, что оказывается неизвестной надежность выводов. Работ, посвященных этому вопросу, в настоящее время почти не существует. Между тем, как уже указывалось выше, точность определения многих газовых компонентов весьма низка. Так, в Нижнем Поволжье по содержанию инертных газов во многих зонах геохимическая дисперсия не выявляется, а следовательно, в пределах довольно крупных районов мы не имеем возможности выявить какие-либо закономерности. Невысокая точность характеризует данные по содержанию аргона. Тем не менее В. А. Терещенко [296, 297] предлагает использовать данные по аргону для расчета масштабов углеводородообразования. Если учесть, что и другие параметры, входящие в расчетную формулу, определяются со значительной погрешностью, станет ясно, что точность окончательных выводов будет весьма низка.

Часто при использовании геохимических данных привлекается явно недостаточное количество фактического материала.

Таким образом, приведенный краткий обзор существующего состояния методологии исследований показывает, что оно не отвечает задачам, поставленным в настоящее время. Поэтому исследования в геохимии должны быть направлены в первую очередь на исправление существующего положения. При этом задачи таких исследований общеизвестны, поскольку неоднократно ставились перед геологами и геохимиками. В первую очередь — это формализация понятий и терминов, математизация, приведение в порядок

огромной по объему информации, выработка методологических принципов и разработка теоретических основ.

Задачи третьего этапа геохимических исследований можно условно разбить на две группы. В первую объединены задачи, связанные с поисками и разведкой самих газовых компонентов, прогнозированием их концентраций, во вторую — те задачи, в которых газовые компоненты используются для решения других задач нефтегазовой геологии и гидрогеологии.

В решении задач первой группы могут быть указаны два направления. Одно — сравнительно-статистическое, когда выявленные на большом фактическом материале закономерности переносятся на изучаемый регион или зону. Выводы будут тем более достоверными, чем больший объем материала послужил основой для установления закономерностей и чем больше факторов подверглось анализу.

Второе направление — теоретически-генетическое, когда прогноз осуществляется на базе конкретных теоретических моделей, определяющих генезис и дальнейшее распределение компонента. Достоверность выводов будет зависеть от степени соответствия модели природным процессам и от того, насколько полно учтены разнообразные действующие факторы.

Решение задач второй группы также связано с указанными направлениями, но первостепенное значение в этом случае приобретает надежное установление связи между используемым компонентом и изучаемым объектом или процессом. Закономерность распространения используемого компонента или группы компонентов должна быть хорошо изучена.

Краткий обзор методологических и методических основ геохимии природных газов показывает, что они настоятельно нуждаются в значительной перестройке и развитии, ибо их неудовлетворительное состояние тормозит решение многих проблем как самой газовой геохимии, так и нефтегазовой геологии и гидрогеологии.

С выработкой методологических принципов и формализации основополагающих понятий геохимии природных газов тесно связано и состояние терминологии, которое, пожалуй, как ни в какой другой геологической отрасли отличается несовершенством. Основной, наиболее часто употребляемый термин «газ» имеет несколько смысловых значений (как состояние вещества, как тип подземного флюида, как компонент газовой залежи и т. д.), что весьма затрудняет чтение геохимической литературы. Общеупотребительно также разное написание терминов-прилагательных, таких как азотно-углеводородный, углеводородно-азотный, когда на первое место ставится как основной компонент, так и второстепенный.

Много терминов имеет неточный или неверный смысл, например «биогенный азот».

VIII

ГЛАВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ДАННЫХ ГЕОХИМИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ В ГЕОЛОГИИ

Проблемы нефтяной геологии, охватывающие широкий круг вопросов происхождения, миграции и разрушения углеводородов, закономерностей формирования, размещения и сохранения их залежей, стоят в ряду наиболее сложных проблем естествознания. Несмотря на значительное число исследований, направленных на решение этих вопросов, и огромный фактический материал, большинство из них еще не получило окончательного однозначного решения, а многочисленные гипотезы носят дискуссионный характер. Поэтому большое значение приобретают даже те методы исследований, которые позволяют приблизиться к решению проблем нефтяной геологии хотя бы и косвенным путем. В этом отношении наиболее перспективным представляется использование данных по геохимии природных газов, и в особенности данных об инертных газах, обладающих уникальными геохимическими свойствами.

§ 27

ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ О СОДЕРЖАНИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Специфические свойства инертных газов — их химическая инертность, сравнительная простота генезиса, возможность учета количественной стороны их происхождения, повсеместная распространенность — позволяют широко применять данные о их содержании при решении различных вопросов нефтяной геологии. Являясь постоянной, но генетически чуждой примесью к углеводородам, инертные газы на многих этапах своей геохимической истории имеют с ними общую судьбу, а в некоторых случаях и зависят от них. Так, только образование газовой залежи позволяет инертным газам находиться в свободной фазе в недрах, так как упругость их всегда намного ниже пластового давления. Различная реакция на действие одних и тех же факторов позволяет определить господствующий процесс и его направление.

Нарушения в геохимических закономерностях распределения инертных газов также позволяют делать определенные выводы о процессах, протекающих в недрах. Неудивительно поэтому, что многие исследователи обращались за подтверждением своих гипотез к инертным газам, пытаясь использовать их в качестве геохимических показателей.

Основоположником методов использования инертных газов в нефтяной геологии по праву считается В. П. Савченко [264, 266], хотя попытки применения инертных компонентов для решения вопросов генезиса газов делались значительно раньше. В работах французского исследователя Ш. Муре и его учеников, изучавших содержание аргона, ксенона, криптона, гелия и азота в различных газопроявлениях, на основании сравнительного постоянства отношений между аргоном, криптоном и ксеноном и в меньшей степени азотом утверждается их космическое происхождение. Большое отклонение от постоянства азота объясняется его более высокой, чем для инертных компонентов, химической активностью. Ш. Муре отмечает, что гелий не дает постоянных отношений из-за увеличения его количеств.

Выводы Ш. Муре подверглись критике со стороны В. И. Вернадского [37], который указал, что, рассматривая газопроявления, следует различать разные по составу типы газов, для которых отношения не остаются одинаковыми. Следует добавить и то, что французские исследователи не отличали спонтанный и свободный газы, а это методически неверно. Наконец, равенство отношений газов литосферы и атмосферы не может указать, какая среда определяет его.

Отношения инертных газов рассматривались и В. И. Вернадским [37]. Однако, различая газопроявления по составу, В. И. Вернадский также не разделял свободный и растворенные газы, что при существующей в то время степени изученности газов было практически невозможно.

В работах В. Г. Хлопина [323] также рассматриваются отношения инертных газов, выведенные Ш. Муре. В. Г. Хлопин приводит их в подтверждение своей гипотезы о геохимии инертных газов, согласно которой, имея первоначально космическое происхождение, эти газы затем распределяются в соответствии с растворимостью и подвижностью между атмосферой и литосферой, в результате чего «подземные атмосферы» обогащаются тяжелыми благородными газами и обедняются легкими. Применение В. Г. Хлопиным соотношений инертных газов вызывает те же возражения, что и в работах Ш. Муре. Что же касается космического происхождения инертных газов, то В. Г. Хлопин указывал, что криптон, ксенон и аргон могут образовываться в результате распада урана, тория и калия в литосфере. Он применяет соотношение легкого изотопа гелия и азота в газе и воздухе для доказательства того, что часть гелия в литосфере была заимствована из прежней атмосферы Земли, обогащенной гелием-3.

Таковы были первые попытки использования инертных газов в качестве геохимических показателей. В дальнейшем произошла значительная дифференциация направлений использования инертных газов и их изотопов. Для различного рода космогенических гипотез и изучения атмосферы они использовались наиболее успешно, но непосредственно к изучаемому вопросу отношения не имеют и здесь не рассматриваются. Также не рассматривается широкий круг вопросов, связанных с изучением содержания инертных газов в минералах, метеоритах и т. п.

Теоретическое обоснование возможности использования инертных газов в качестве геохимических показателей для решения геохимических, геологических и гидрогеологических проблем наиболее полно было дано в работах В. П. Савченко [264, 265, 266]. При этом он исходил из представления, что инертные газы поступают в литосферу из атмосферы вместе с растворившими их водами, а содержание их определяется тем количеством, которое может раствориться в воде при атмосферных условиях. Отношение их за время пребывания воды в литосфере существенно не меняется. Исключение представляет гелий, который поступает в воду также и из вмещающих пород в количествах, пропорциональных времени нахождения воды в породах. В. П. Савченко предложил использовать инертные газы при решении следующих вопросов:

- оценка степени обогащения природных газов биогенным азотом;
- определение возраста подземных вод, газов, нефтей;
- определение условий формирования и геохимической истории; залежи при помощи изучения упругости аргона в этих залежах;
- определение масштабов миграции газа;
- определение реликтовости солевого состава рассолов.

Наибольшее распространение получили первые два метода, широко используемые и в настоящее время в работах геологов, гидрогеологов и нефтяников. Многие авторы вносят в формулы, предложенные В. П. Савченко, коррективы и дополнения, однако принципиальная сущность методов не менялась. Ниже будет показано, что современное представление о геохимии инертных газов заставляет с большой осторожностью относиться к результатам расчетов по этим формулам. Представления, высказанные В. П. Савченко, были развиты на конкретном материале Русской платформы А. Л. Козловым [133, 134, 135], который придавал большое значение аргону, считая, что по нему можно судить о физико-химических изменениях, которые испытали подземные воды, а по отношению количества аргона к количеству других газов, в частности метана, можно судить об интенсивности газобразования. А. Л. Козлов также предлагал определять возраст подземных флюидов по гелий-аргоновому отношению. Интересен также пример использования А. Л. Козловым инертных газов для подтверждения гипотезы окисления углеводородов.

К. П. Флоренский [317, 318] продолжал развивать идеи В. П. Савченко и А. Л. Козлова, изучая соотношения изотопов аргона и отношение гелия, аргона и азота. Он указывал, что «при изучении соотношений газов по сравнению с их атмосферным соотношением необходимо учитывать условия их фазового равновесия». Поэтому К. П. Флоренский считал метод определения возраста недостаточно строгим и предлагал полученные результаты называть «эффективным возрастом». Применяя отношение гелия к аргону для классификации природных газов, он предлагал в зависимости от величины соотношения выделять древние, четвертичные и смешанные газы. Для классификации газов К. П. Флоренский предлагает использовать отношение аргона к азоту.

С развитием широких исследований по изотопии инертных газов число работ, посвященных использованию соотношений инертных газов и их изотопов, резко возросло.

М. С. Гуревич [92], изучая изотопный состав аргона, пришел к выводу, что отношение аргона воздушного к аргону радиогенному различно для газов разного химического состава и может быть использовано для суждения об их генезисе. Поскольку лишь часть аргона имеет воздушное происхождение, при определении генезиса газа следует вносить поправку на радиогенный аргон. Также следует учитывать изотопный состав аргона при использовании гелий-аргонового соотношения для оценки условий подземного водообмена.

Наиболее полно соотношения изотопов элементов нулевой группы рассматриваются в работах Э. К. Герлинга, И. Н. Толстихина, Ю. А. Шуколокова и других [77, 78, 304, 305, 335, 336], которые в своих исследованиях исходят из постулата, что изотопный состав и распространенность элементов нулевой группы могут быть использованы для выяснения источников природного газа. Отношение гелия к радиогенному аргону используется для суждения, в каких породах (обогащенных ураном или с кларковым содержанием) образовался газ. Также предлагается использовать отношение радиогенного и воздушного аргона для изучения природы газа и определения его возраста.

В азотных термах Забайкалья и Дальнего Востока нет радиогенного аргона, и поэтому авторы указывают, что эти термы нельзя считать глубинными образованиями. В последнее время появились работы, использующие в целях изучения происхождения природного газа и изотопы гелия [305]. Из зарубежных исследований в этой области следует назвать работы Е. Мазора, Дж. И. Вассербурга, Р. Е. Цартмана и других [397, 421], посвященные главным образом отношениям изотопов аргона и гелия.

Большое число работ отстаивает и дополняет способ расчета возраста пластовых флюидов по гелий-аргоновому соотношению. Таковы работы В. Г. Тыминского и И. А. Салменковой [307],

А. И. Овчинникова и Л. Б. Горбушиной [216], В. З. Митрофанова [182], М. Н. Митина [180], В. Н. Королева [141], Б. И. Жигалина [104], А. И. Чистовского [332]. Во всех этих работах за основу взята принципиальная схема В. П. Савченко, согласно которой накопление гелия во флюидах пропорционально времени пребывания их в пласте-коллекторе. Ряд авторов вносит поправки и уточняет параметры, входящие в расчетную формулу В. П. Савченко. Большинство из указанных исследователей считали возможным использовать полученный возраст для решения геологических вопросов. Так, В. З. Митрофанов на основании рассчитанных данных выделяет два этапа нефтегазообразования в Волгоградском Поволжье: пермо-триасовый и позднепалеогеновый.

По мнению А. И. Чистовского, метод определения возраста пластовых нефтей, газов и вод недостаточно широко применяется в нефтяной геологии. Для использования его в конкретных геологических условиях необходимо уточнение для каждого района величин содержания урана и тория, пористости и плотности пород, а также их способности отдавать гелий. Для определения возраста нефтей требуется дополнительное исследование растворимости в них гелия. А. И. Чистовский указывает, что полученные возрастные показатели «нужно использовать в совокупности с другими геолого-геохимическими методами для выяснения условий формирования залежей». Примерно к таким же выводам приходит В. Н. Королев считающий, что при тщательном анализе и благоприятных условиях отношение гелия к аргону дает возможность решать некоторые практические вопросы.

Не останавливаясь подробно на каждой из перечисленных работ, следует указать, что, с нашей точки зрения, предпосылки, положенные в основу метода, требуют в настоящее время тщательного анализа современных представлений о геохимии гелия и аргона. О принципиальной невозможности определения возраста нефтей по содержанию в ней разных газов пишет Л. К. Гуцало [95]. На основании анализа распределения гелия в системе нефть — вода он приходит к выводу о том, что в этой системе устанавливается равновесие по гелию.

Такие же данные для системы газ — вода приводятся в работах В. П. Якуцени, А. Н. Воронова и В. В. Тихомирова [57, 350]. Однако в этих работах указывается, что само отношение гелия к аргону не лишено геохимического смысла и в некоторых случаях может быть использовано для решения геохимических и гидрогеологических задач. Примером использования этого соотношения для выяснения условий водообмена является работа В. П. Якуцени [349]. Как показатель закрытости недр Д. Г. Осика [221] предлагает использовать отношение возраста газа, рассчитанного по формуле А. Л. Козлова, к возрасту вмещающих отложений.

Делаются попытки использовать гелий и аргон в качестве нефтегазопоискового признака. Л. К. Гуцало [94], рассматривая

природу гелиенасыщенности, пришел к выводу, что «гелиенасыщенность подземных вод может служить одним из показателей нефтегазоносности недр и определение гелиенасыщенности следует внести в комплекс газогидрохимических исследований, проводимых при поисках и разведке нефтяных и газовых месторождений». Такое заключение автор делает на основании того факта, что нефтяные и газовые месторождения в Днепровско-Донецкой впадине сопровождаются положительными гелиевыми аномалиями.

Развивая положения В. П. Савченко, В. А. Терещенко [296, 297] предлагает использовать дефицит аргононасыщенных пластовых флюидов как показатель газоносности недр.

Исследование природы гелиевых аномалий в подземных водах приводит к выводу о тесной их связи с тектоническими нарушениями. В статье В. Г. Тихомировой и В. В. Тихомирова [301] гелиевые аномалии используются как показатель вертикальной разгрузки подземных вод. Изотопные соотношения аргона использованы в качестве показателя при решении вопросов происхождения грязевых вулканов в работе И. А. Лагуновой [157].

Среди исследований недавнего времени разработке методов использования инертных компонентов в качестве геохимических показателей формирования состава газовых залежей посвящена работа В. В. Тихомирова [300]. Изучая поведение азота, гелия и аргона, а также их изотопов в природных флюидах юго-восточной части Туранской плиты, он пришел к выводу об участии в газобразовании пород фундамента, подвергающихся метаморфизму. Анализируя равновесность системы газовая залежь — пластовая вода по инертным компонентам, он говорит о преобладающей роли вертикальной составляющей при миграции газов в свободной фазе. В. В. Тихомировым сделана попытка систематизировать методы использования инертных газов при изучении процессов газобразования, выделены методы, основанные на сопоставлении поведения отдельных компонентов или их соотношений в разных средах, а также межкомпонентных отношений в составе свободного газа. Последняя группа подразделена на методы сопоставления концентраций инертных компонентов относительно углеводородов и методы, использующие межкомпонентные отношения в пределах инертной части газа. В первой подгруппе объектом исследования являются масштабы генерации углеводородов, во второй — условия образования и существования свободной газовой фазы.

Используя разработанные методы, В. В. Тихомиров приходит к выводу о том, что снижение концентраций азота, гелия и аргона к наиболее погруженным частям впадин в пределах изучаемого им юго-востока Туранской плиты свидетельствует о высокой продуктивности этих районов в отношении углеводородных газов, преимущественно метана. В. В. Тихомиров обратил внимание на неравномерность систем газ — вода по азоту.

Заканчивая обзор, необходимо отметить, что данные об инертных газах в настоящее время используются для решения широкого круга вопросов нефтяной геологии и гидрогеологии. Существуют работы, где исследования в этом направлении имеют самостоятельное значение, но в большинстве случаев данные об инертных газах применяются лишь попутно, как дополнение. Несмотря на разнохарактерность, как тематическую, так и методическую, большинство рассмотренных исследований имеет ряд общих слабых мест, главными из которых являются следующие.

1. Слабая теоретическая основа применения методов. Возможность применения обычно основывается на предположительных или устарелых сведениях по геохимии инертных газов. Особенно это относится к изотопным соотношениям, так как без знания происхождения и распространения отдельных изотопов невозможно правильное их использование. Необходимо отметить, что в геохимии большинства инертных газов много еще не изученных вопросов.

2. При методически правильном использовании данных об инертных газах обязательно должна учитываться точность расчета, с тем чтобы была показана надежность выводов. Следует сказать, что подобных исследований весьма мало. Обычно не учитывается точность расчета данных по изотопному составу и инертных газов, поэтому надежность построений, проведенных по этим данным, неизвестна. Изучение точности, реальности, например, данных по содержанию аргона, гелия и азота, показало, что в некоторых случаях относительная погрешность составляет 50% и более.

3. Недостаточное количество фактического материала, используемого как для вывода, так и для иллюстрации описываемых методов.

4. Большинство работ в указанной области свойственна некоторая декларативность, т. е. возможности называются, но не реализуются.

Поэтому любое исследование в области использования данных об инертных газах должно быть направлено в первую очередь на исправление существующего положения. Кратко остановимся на перечисленных аспектах использования инертных газов.

Для правильного и успешного использования инертных компонентов в нефтяной геологии необходимо соблюдение трех основных моментов: существование методологической основы применения методов, наличие модели, достаточно точно отражающей геохимию инертных компонентов, и разработанные методические приемы.

Методологическая основа является самым слабым звеном при использовании данных об инертных компонентах. Как нам кажется, принципиальные положения, на которых основывается использование инертных компонентов, заключается в следующем.

1. Принцип избыточной информации. Данные об инертных компонентах должны нести значимо большую информацию, чем исследуемые объекты. Так, в простейшем случае прямой корреляционной зависимости инертный компонент должен передавать количество информации, позволяющее с требуемой точностью определить прогнозируемый параметр. Наличие дополнительных условий накладывает еще большие требования к передаваемой информации. Эти вопросы достаточно полно разбираются в теории информации, однако методы теории информации еще не нашли достаточно широкого применения в геохимии.

2. Полученная информация должна быть более определена, а в конечном итоге однозначна. Использование инертных компонентов должно снимать неопределенность, в противном случае оно не имеет смысла.

3. Информация об инертных газах должна быть более доступной, чем прямые данные.

Необходимо заметить, что методические принципы, положенные в основу применения инертных компонентов в нефтяной геологии в качестве геохимических показателей, не отличаются от методических принципов при прогнозировании состава. В большинстве случаев мы имеем дело с одной и той же связью, анализируемой просто с разных точек зрения. Характер ее использования определяется задачами исследования, наличием материала и видом связи, поскольку количество информации, пропускаемое связью в разных направлениях, может быть неодинаковым. Например, высокая концентрация урана свидетельствует о высокой генерации гелия, однако высокая концентрация гелия не обязательно связана с аномальной урановой минерализацией.

Важное место в правильном использовании данных об инертных компонентах занимает состояние изученности геохимической модели их распространения в осадочной толще, в частности важно выполнение требования, заключающегося в том, чтобы слабые места в геохимии инертных не отражались на выводах об изучаемом параметре. Естественно, что совершенствование, уточнение модели будет происходить постоянно.

Накопленный к настоящему времени значительный материал позволил в существенной мере уточнить модель распределения инертных компонентов в литосфере. Сформулируем кратко основные положения, имеющие принципиальное значение для использования инертных компонентов в качестве геохимических показателей.

Гелий образуется в результате радиоактивного распада элементов урано-ториевого ряда, а аргон — в результате распада калия, и оба попадают в поровое пространство пород, заполненное флюидами, в общем случае водой. Здесь они претерпевают перераспределение, обусловленное двумя главными факторами: миграцией флюидов и диффузией, которая стремится распределить компоненты равномерно. В результате в среде, где растворимость

гелия и аргона больше, они концентрируются в большем количестве. В максимальных количествах эти компоненты накапливаются в свободных газах. Тенденция в закономерном распределении упругости гелия и аргона наблюдается и в вертикальном разрезе литосферы. Максимальная упругость гелия отмечается в нижних ее частях, у кристаллических пород фундамента, обладающего наибольшей генерационной мощностью. В атмосфере упругость гелия и аргона минимальна. Поэтому в большинстве районов в пластовых флюидах наблюдается закономерный рост упругости гелия и аргона к фундаменту. При этом оказалось, что возраст отложений в пределах одного и того же геоструктурного комплекса во многих случаях играет подчиненную роль, т. е. насыщенность флюида гелием и аргоном определяется не возрастом пород, а коэффициентом положения. Весьма важную роль играет гидродинамика, являющаяся господствующим фактором в верхней гидродинамической зоне и на участках вертикальной разгрузки подземных вод.

Образование и миграция свободной газовой фазы, ее значительная подвижность нарушает закономерность распределения инертных компонентов в пластовых водах. Поскольку с увеличением глубины фон инертных компонентов претерпевает изменения, а насыщение выделившейся газовой фазы имеет отличающуюся от фона геохимическую характеристику, то в зоне накопления происходит взаимодействие двух систем.

При анализе равновесности систем газ — вода — нефть по гелию выяснилось, что в подземных водах преобладают большие упругости гелия, чем в свободных газах, однако в целом эта система для гелия гораздо ближе к равновесию, чем, например, для азота или аргона. Значительный интерес вызывает анализ изменения степени неравномерности по разрезу осадочной толщи, которая для гелия уменьшается с глубиной. Большое значение имеет разная геохимическая подвижность инертных компонентов, позволяющая определить господствующий процесс и его направление.

Геохимические особенности инертных газов, закономерности их распределения в подземных флюидах и принятая модель формирования состава газовых залежей позволяют наметить основные области и методы их использования в качестве геохимических показателей в нефтяной геологии.

Рассмотрение геохимической модели распространения инертных компонентов в литосфере показывает, что области применения их в нефтяной геологии весьма широки. Прежде всего они могут быть использованы при оценке углеводородной насыщенности недр, масштабов газообразования, при общей характеристике нефтегазоносного бассейна, при определении его перспективности и при количественной оценке прогнозных запасов в масштабе бассейнов. С этой целью могут быть использованы данные о концентрациях инертных компонентов в подземных водах,

а в случае наличия газопроявлений или промышленных залежей — и в газовых и нефтяных залежах.

Как было показано выше, активно происходящие процессы газообразования способствуют разбавлению инертных компонентов, поэтому концентрации их в определенной степени отражают масштабы процессов газообразования. Поведение концентраций и упругостей инертных компонентов по площади и разрезу может дать много ценной информации об общей характеристике нефтегазоносного бассейна, истории его геологического развития, тектонической нарушенности, геотектонической принадлежности, т. е. те сведения, которые необходимы при прогнозной оценке запасов углеводородов.

Имеются возможности и для прямой оценки прогнозных запасов углеводородов с помощью инертных компонентов. Они базируются на возможности определения общего количества генерированного гелия всеми отложениями бассейна и целесообразны в тех случаях, когда определение общего гелиевого потенциала бассейна более просто и доступно, чем прямая оценка масштабов генерации углеводородов.

В пределах нефтегазоносного бассейна инертные компоненты могут помочь выделить наиболее перспективные районы, дать сравнительную характеристику различных тектонических элементов, способствовать определению направления миграции углеводородов.

В этой связи весьма перспективным представляется использование инертных компонентов при тектонических исследованиях. Еще первые исследователи геохимии инертных газов указывали на теоретическую возможность прослеживания тектонических нарушений с помощью гелия. В дальнейшем применение инертных для выделения тектонических нарушений разного масштаба рассматривалось в работах [348, 19, 29]. Надо сказать, что на пути успешного практического использования данных о гелии и аргоне в этой области еще много сложностей, однако принципиальная возможность таких исследований не вызывает сомнений.

Другой областью применения инертных компонентов является оценка условий существования нефтегазовых скоплений. Поскольку инертные компоненты весьма чутко реагируют на смену физико-химических условий существования и являются участниками многих процессов, с их помощью можно оценить как физико-химическую обстановку нахождения газонефтяного скопления, так и процессы, происходящие на границе этого скопления с окружающей средой. Для этого могут быть использованы данные об упругостях и концентрациях инертных компонентов в нефтегазовом скоплении, окружающих пластовых водах, а также вмещающих породах. Таким образом могут быть установлены процессы разубоживания углеводородной части залежи в результате окисления и растворения углеводородов, процессы дифференциального разгазирования.

Большую помощь может оказать использование данных об инертных компонентах при решении ряда теоретических вопросов нефтяной геологии. Прежде всего это вопросы формирования состава газовой залежи.

Анализ соотношений инертных компонентов и их радиогенных изотопов позволяет более уверенно расшифровывать геохимическую историю залежи, оценивать степень ее взаимодействия с окружающей средой, определять возможную зону образования газового скопления.

Прослеживающееся изменение степени взаимодействия с окружающей средой, характер поведения соотношений инертных компонентов позволяют определить возможное направление миграции углеводородного флюида и высказать предположение об ее форме.

Определенную роль могут играть исследования геохимии инертных компонентов и в определении источников генезиса других газовых компонентов, и в том числе углеводородов.

Естественно, что концентрации инертных газов испытывают значительные колебания, однако соотношения их остаются более стабильными. Поэтому соотношения инертных компонентов и их изотопов могут служить критерием геохимического родства флюидов. Однако это весьма сложная задача, и она не может быть решена путем простого сопоставления соотношений инертных газов. Анализ динамики изменения соотношений может позволить подойти к решению вопроса о времени формирования газовых залежей. В связи с этим уместно еще раз остановиться на возможности определения возраста подземных флюидов с помощью гелий-аргонового соотношения.

Несмотря на то что в ряде работ метод оценки возраста подземных флюидов подвергается справедливой критике [94, 95, 350, 351], во многих исследованиях возраст, вычисленный по гелий-аргоновому соотношению, продолжает использоваться для подтверждения или создания геохимических или геологических построений. В основе этого метода лежит положение, согласно которому количество гелия во флюиде пропорционально времени пребывания его в пласте, а содержание аргона или его нерадиогенной доли постоянно. Однако, как было показано в предшествующих разделах, баланс инертных компонентов в подземных флюидах гораздо более сложен. Доля сингенетичного гелия, т. е. та доля, которая входит в формулу определения возраста, при современном уровне знания геохимии гелия не поддается количественному определению. В первую очередь это относится к свободным газам, где упругость гелия имеет тенденцию к быстрому установлению равновесия с окружающей средой.

Вторым условием применения гелий-аргонового метода является постоянство концентраций аргона или его воздушной части. Однако, как показали последние геохимические исследования [55, 300], концентрация аргона или его воздушной доли испытывает значимую геохимическую дисперсию.

Обязательным условием применения методов геохронологии является сохранность накапливающихся продуктов распада в течение геологического времени. Это требование резко ограничивает возможности применения методов ядерной геохронологии даже для пород. Сопоставление возраста пород, определенного различными радиологическими и геологическими методами, показало, что гелиевый метод дает обычно заниженные по сравнению с другими методами данные в связи с высокой улетучиваемостью гелия из минералов. Основная масса породообразующих минералов (полевые шпаты, кварцы и т. д.) и осадочных пород не удерживает гелий. Около 80% образующегося в породах гелия уходит в поровое пространство, заполненное обычно водой. Поэтому применение гелиевого метода определения возраста флюидов не удовлетворяет основному требованию метода ядерной геохронологии — сохранению накапливающихся продуктов радиоактивного распада в течение всего геологического времени.

Весьма перспективно использование инертных газов для выявления всякого рода геохимических и гидрохимических аномалий. Аномалии такого типа приурочены обычно к зонам разгрузки глубоких вод и сопровождаются повышением концентраций гелия в подземных водах и в залежах, которые омываются этими водами. Гелиевые аномалии в подземных флюидах на примере эпигерцинских платформ изучались В. Г. Тихомировой [237]. Ею составлена схема размещения гелиевых аномалий в пластовых водах молодых платформ (рис. 52). Она отмечает, что конкретность аномалий возрастает по мере приближения к фундаменту, а приурочены они обычно к глубинным разломам и местам наиболее интенсивных дислокаций фундамента. С этими аномалиями обычно связаны гидрохимические, геотермические и гидродинамические аномалии.

Интересно исследование инертных газов как индикатора при закачке газа в пласт либо при создании искусственных газохранилищ. Данные об инертных газах могут помочь решить вопрос об утечке газа и т. д.

В зависимости от области и задач применения данных о составе газов, наличия и возможности получения фактического материала при их использовании в нефтяной геологии, может быть применен тот или иной методический прием. Остановимся кратко на некоторых из них.

1. Сравнение данных о газовых компонентах с эталонными. Оно может осуществляться в разных масштабах: сравнение или с общим (глобальным) распределением компонента, или с однородными геотектоническими элементами, или в пределах нефтегазового бассейна или зоны внутри бассейна. Такие сопоставления позволяют установить характер концентраций (фоновая, аномальная), степень отклонения от средних значений и, следовательно, дать общую характеристику флюидалной системы.

2. Выявление аномалий. Сравнение концентраций или их отношений с фоновыми значениями позволяет выделить геохимические аномалии. Этот метод имеет прежде всего значение для выявления гидрохимических, гидротермических, геохимических,

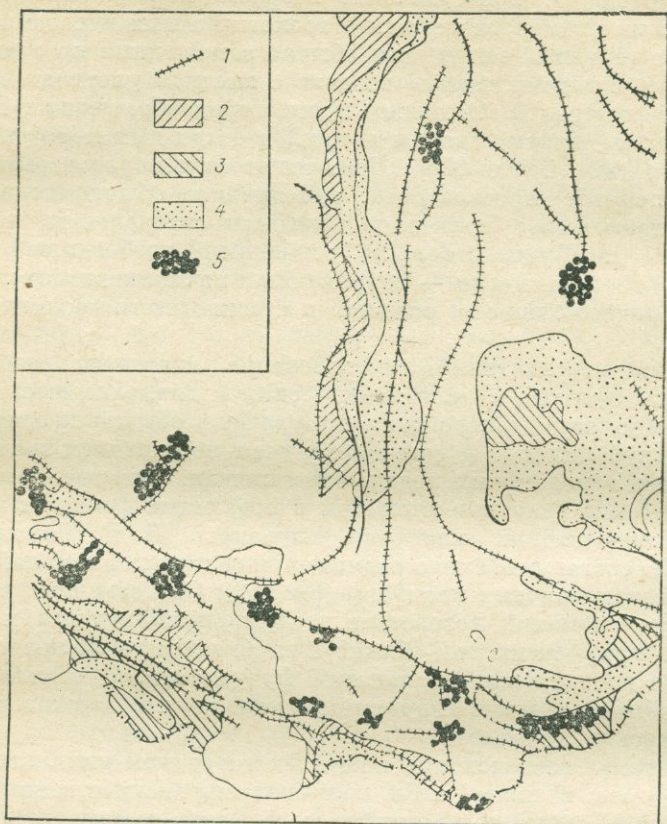


Рис. 52

Схема расположения гелиевых аномалий в пластовых водах молодых платформ.

1 — главные разломы; 2 — краевые прогибы; 3 — межгорные впадины; 4 — щиты и области мезозойской и более древней складчатости; 5 — зоны гелиевых аномалий в пластовых водах.

гидродинамических аномалий и их природы. Однако значение этого метода не исчерпывается только установлением аномалий. Он позволяет фиксировать разломы, их направление, глубину заложения и т. д.

3. Выявление геохимической дисперсии. Наличие достаточного числа данных позволяет провести дисперсионный анализ, с помощью которого общая дисперсия концентраций компонента

может быть разбита на методическую и геохимическую. Установление геохимической дисперсии по площади месторождения, газоносной зоны, или нефтегазоносного бассейна дает возможность получить ценную информацию о поведении всей флюидальной системы, перейти к выявлению факторов, влияющих на геохимический облик газов.

4. Установление нарушений в геохимических закономерностях. При анализе общего поведения газовых компонентов может быть установлен необычный характер поведения, что может позволить выявить особенности процессов, происходящих в изучаемом объекте.

5. Анализ факторов, определяющих концентрацию компонентов. Установление комплекса факторов, их распределения по значимости, изменения по площади и разрезу изучаемой территории интересно с той точки зрения, что большинство факторов оказывает влияние и на все параметры, определяющие формирование газового состава подземных флюидов.

6. Изучение межфазовых равновесий. Поскольку вся флюидальная система тесно связана, изменение в одном флюиде влечет за собой изменения и в других. Поэтому изучение характера неравновесия позволяет судить прежде всего о характере и направлении современного перераспределения компонентов, что в свою очередь может помочь при расшифровке геохимической истории залежи. Эти данные также дают информацию о процессах, происходящих с газовой залежью (разрушение, насыщение каким-либо компонентом, растворение и т. д.).

Сравнение разных сред производится путем сопоставления упругостей газовых компонентов и может быть осуществлено в разном масштабе, начиная от глобального и кончая сравнением их содержания в залежи и окружающих пластовых водах. В первом случае мы получаем данные, характеризующие флюидальную систему в целом, во втором — конкретные сведения о геохимических процессах, происходящих на границе вода — газ (нефть). Большой интерес представляет изучение изменения характера неравновесия по площади и разрезу нефтегазоносного бассейна.

7. Анализ соотношений компонентов. В ряде случаев оказывалось целесообразным сравнивать не концентрации газовых компонентов, особенно инертных, а их соотношения, поскольку в этом случае устраняется влияние процессов разбавления. Кроме того, ряд соотношений имеет генетический смысл, что позволяет более уверенно читать геохимическую историю залежей. В этом отношении наиболее перспективно использование изотопных соотношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/\text{Ar}_p$. Интересная информация может быть получена из прослеживания изменения этих соотношений и сравнения динамики их изменения.

8. Выявление реакций на разные физико-химические факторы. Поскольку разные компоненты по-разному реагируют на физико-химические процессы, может быть установлена ориентировочно

продолжительность течения процесса формирования состава газа, хотя бы по сравнению с другими районами. Так, например, может быть использован факт разной диффузионной подвижности отдельных газовых компонентов.

Естественно, что наиболее полная информация будет извлекаться из анализа поведения инертных компонентов при комплексном использовании перечисленных методов.

При использовании инертных компонентов в качестве геохимических показателей обязательно следует учитывать точность их определения, особенно аргона, и, следовательно, надежность геохимических выводов.

§ 28

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Успешное развитие в последнее десятилетие осадочно-миграционной теории происхождения нефти позволило создать основы для объемно-генетического метода оценки потенциальных запасов нефти и газа крупных нефтегазоносных провинций [137, 199, 312]. Не останавливаясь на диагностике выделения нефтепроизводящих свит и методике оценки потенциальных запасов нефти, рассмотрим некоторые вопросы, связанные с оценкой газогенерирующего потенциала осадочных толщ объемно-генетическим методом.

Количество углеводородных газов, генерированных конкретной осадочной толщей, можно рассчитать по формуле [137]

$$\Delta\mu_{1-2} = \frac{1-x_{1-2}}{x_{1-2}} \gamma_{1-2} \rho H \frac{C_{\text{орг}}}{C} \cdot 10^4,$$

где $\Delta\mu_{1-2}$ — количество углеводородных газов, т/км², генерированных органическим веществом при углефикации от стадии 1 к стадии 2; γ_{1-2} — количество углеводородных газов (% суммы летучих продуктов), образующихся при переходе органического вещества от 1 до 2 стадии углефикации; x_{1-2} — доля органического вещества, оставшаяся в процессе углефикации к стадии 2; $C_{\text{орг}}$ — среднее содержание органического вещества в породе на стадии 2, %; C_2 — содержание углерода в органическом веществе на стадии 2, %; H — мощность осадочной толщи, м; ρ — плотность осадочной толщи, т/м³.

Формула дает возможность оценить общее количество углеводородных газов, генерированных органическим веществом при переходе от одной стадии углефикации к другой.

Прогнозные запасы газа составляют только часть общего количества. Можно предполагать в качестве остальных балансовых статей растворенный в водах Q_1 , сорбированный породой Q_2 , диффузно-рассеянный в атмосферу Q_3 , находящийся уже в открытых залежах Q_4 и прочий газ Q_5 :

$$\Delta\mu_{1-2} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5.$$

Как следует из формулы, основой объемно-генетического метода прогнозной оценки газоносности отложений является теоретически рассчитанная газогенерирующая способность органического вещества.

В гл. III отмечалось, что состав и количество углеводородных газов определяются генетическим типом исходного органического вещества и степенью его катагенетического преобразования. Весьма существенное влияние на газогенерирующий потенциал органического вещества оказывают фациально-геохимические условия его преобразования на стадии диагенеза.

Оценка масштабов генерации газов органическим веществом при углефикации предпринималась неоднократно. Различное понимание и трактовка процессов преобразования органического вещества привела к различным методам расчета. Проведенный ранее анализ показал, что из существующих методов наиболее аргументированным является метод В. А. Успенского, примененный им для оценки количества летучих продуктов углефикации гумусовых углей Донбасса.

В основу расчета В. А. Успенским были положены данные по элементарному составу углей двух следующих друг за другом стадий углефикации. Потеря массы органического вещества в ходе процесса углефикации приравнивалась к количеству образовавшихся летучих продуктов. В качестве последних были выбраны вода, двуокись углерода, метан, сероводород и аммиак. Решение системы балансовых уравнений, связывающих потерю органической массы с количеством образовавшихся продуктов не позволяет оценить газопродуктивность углей. Углеводородные компоненты в летучих продуктах углефикации представлены метаном, образование которого обусловлено спецификой молекулярной структуры гумусовых углей.

Гомологи метана и битумоиды встречаются в углях в незначительном количестве, поэтому недоучет их в балансовых уравнениях не вносит существенных погрешностей.

Переход органического вещества к классу сапропелитов сопровождается новообразованием значительного количества битумоидов, в составе газов на определенных стадиях появляются гомологи метана. Это обстоятельство нельзя не учитывать при балансовых расчетах процессов преобразования рассеянного органического вещества. В связи с этим методика В. А. Успенского в плане применения ее к рассеянному органическому веществу была изменена [137]. Суть этих изменений сводится к следующему: элементарный состав остаточного органического вещества частично реконструируется за счет количества и элементарного состава битумоидов соответствующих стадий. Органическому веществу возвращается доля потерь его массы, пошедшая на новообразование битумоидов. Остальная часть потерь органической массы при переходе органического вещества от одной стадии к другой относится за счет новообразования воды.

углеводородных газов, двуокиси углерода, аммиака и сероводорода.

Экспериментальное исследование газовых компонентов рассеянного органического вещества пород показало, что сапропелевому ОВ свойствен углеводородный газ, в среднем отвечающий пропану, сапропеллево-гумусовому ОВ — газ, в среднем отвечающий метану.

В связи с этим расчет количества углеводородного газа, генерированного сапропеллево-гумусовым рассеянным ОВ, проводится по метану. При оценке газопродуктивности сапропелевых разностей ОВ следует учитывать специфику поведения его в процессе углефикации. До и на главной фазе нефтеобразования в балансовое уравнение в качестве углеводородного газа следует вводить пропан. После завершения главной фазы нефтеобразования сапропелевое рассеянное ОВ резко меняет химико-вещественный состав. Преобразование его подчиняется в основном закономерностям изменения гумусово-гумоидного материала. На этот переход реагирует состав генерирующихся газов. По экспериментальным данным углеводородная часть газовых компонентов сапропелевого рассеянного ОВ высоких стадий метаморфизма представлена в основном метаном.

Такая смена углеводородного состава дает основание ввести в уравнение баланса преобразование сапропелевого рассеянного ОВ на этапе после завершения главной фазы нефтеобразования в качестве представителя углеводородных газов метан.

Экспериментально установленные закономерности преобразования сапропелевого рассеянного ОВ в процессе углефикации позволили прийти к выводу, что при теоретических расчетах масштабов газообразования в органическом веществе сапропелевого типа следует выделять по крайней мере три этапа относительно главной фазы нефтеобразования: до нее, сама главная фаза и после ее завершения. Этап диагенетического преобразования ОВ труден в отношении балансовых расчетов и требует особого подхода.

На сегодня методика оценки масштабов газообразования в сапропелевом рассеянном ОВ еще далека от совершенства. Это особенно чувствуется в результатах появившихся в последнее время работ по оценке газогенерирующего потенциала осадочных толщ, в которых используются не только разные методики, но и различные исходные данные.

В связи с этим необходимо совместное усилие исследователей в решении и уточнении основных положений вопроса оценки газогенерирующей способности различных типов ОВ. К ним в первую очередь относятся:

- 1) согласование методов расчета масштабов газогенерации;
- 2) уточнение необходимых для расчетов данных по элементарному составу различных типов ОВ;
- 3) проведение расчетов масштабов газогенерации для разных типов ОВ по согласованным методикам и уточненным исходным данным;

4) разработка единой методики геологической привязки расчетных данных.

Не менее важное значение имеет и оценка балансовых статей, составляющих общее количество генерированного органическим веществом газа. Исследование вопросов сорбции, растворимости, диффузии в плане оценки перспектив газоносности конкретных геологических объектов требует также согласованности, подчинения общей задаче.

Каждый из этих вопросов имеет принципиальное значение, и однозначное решение их позволит снять многие противоречия, в том числе по вопросу о месте и условиях проявления главной фазы газообразования. Этому вопросу в последнее время уделяется особенно большое значение в связи с возможностью раздельного прогнозирования нефтеносности и газоносности отложений. В больших комплексных работах по оценке перспектив нефтегазоносности территорий используется и объемно-генетический метод оценки газоносности отложений. Чаще всего, обобщение этих данных осуществляется в виде картирования.

ОБОБЩЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ФУГИТИВНОСТИ γ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ [149]

Интервал наиболее часто встречающихся температур и давлений

$\pi = \frac{p}{p_{кр}^*}$	$\tau = T/T_{кр}^*$										
	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	2,0	2,4	3,0	3,5
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	0,612	0,735	0,814	0,870	0,906	0,926	0,956	0,976	1,00	1,010	1,014
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,914	0,956	1,00	1,020	1,028
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,880	0,940	1,00	1,032	1,046
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,858	0,930	1,00	1,048	1,062
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,842	0,922	1,008	1,062	1,080
6	0,210	0,318	0,442	0,544	0,634	0,720	0,834	0,920	1,014	1,074	1,098
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,710	0,832	0,926	1,026	1,092	1,112
8	0,200	0,308	0,428	0,528	0,624	0,712	0,834	0,934	1,040	1,110	1,136
9	0,200	0,310	0,430	0,532	0,630	0,720	0,840	0,948	1,058	1,130	1,158
10	0,202	0,312	0,434	0,542	0,640	0,730	0,852	0,964	1,076	1,153	1,180
11			0,460	0,552	0,654	0,746	0,866	0,982	1,100	1,174	1,204
12			0,474	0,566	0,668	0,760	0,884	1,008	1,126	1,198	1,226
15			0,532	0,620	0,728	0,826	0,958	1,100	1,214	1,280	1,310
17			0,565	0,672	0,786	0,890	1,026	1,172	1,274	1,342	1,368
20			0,628	0,768	0,894	1,006	1,142	1,288	1,386	1,442	1,468
22								1,366	1,466	1,522	1,534

* Для гелия, водорода и неона вместо $p_{кр}$ нужно принимать $p_{кр}+8$, а вместо $T_{кр}$ — $T_{кр}+8$.

Продолжение прил. 1

Широкий интервал температуры и давлений

$\pi = \frac{p}{p_{кр}^*}$	$\tau = T/T_{кр}^*$										
	5	6	7	8	9	10	12	16	20	25	35
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	1,076	1,071	1,063	1,056	1,057	1,048	1,043	1,036	1,028	1,019	1,012
10	1,167	1,152	1,135	1,120	1,117	1,102	1,088	1,070	1,052	1,039	1,028
15	1,274	1,244	1,214	1,194	1,181	1,160	1,136	1,108	1,080	1,058	1,042
20	1,402	1,346	1,302	1,274	1,248	1,210	1,182	1,148	1,110	1,082	1,054
25	1,540	1,450	1,398	1,356	1,318	1,284	1,234	1,188	1,142	1,106	1,070
30	1,686	1,570	1,502	1,444	1,392	1,352	1,292	1,228	1,176	1,130	1,086
35	1,868	1,708	1,612	1,534	1,470	1,424	1,350	1,270	1,208	1,160	1,104
40	2,028	1,854	1,728	1,630	1,554	1,492	1,410	1,312	1,240	1,178	1,118
45	2,228	2,018	1,850	1,736	1,644	1,570	1,470	1,354	1,274	1,202	1,134
50	2,450	2,190	1,986	1,850	1,744	1,654	1,534	1,400	1,308	1,228	1,152
55	2,694	2,372	2,126	1,968	1,844	1,740	1,598	1,448	1,342	1,252	1,168
60	2,966	2,570	2,274	2,098	1,952	1,828	1,664	1,500	1,380	1,278	1,182
65								1,552	1,416	1,306	1,196
70								1,608	1,454	1,332	1,214
80								1,728	1,538	1,390	1,248
90								1,862	1,626	1,456	1,288
100								1,978	1,712	1,528	1,328

* Для гелия, водорода и неона вместо $p_{кр}$ нужно принимать $p_{кр}+8$, а вместо $T_{кр}$ — $T_{кр}+8$.

ОБОБЩЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА СЖИМАЕМОСТИ Z ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ [262]

$\pi = \frac{p}{p_{кр}^*}$	$\tau = T/T_{кр}^*$															
	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50	1,60	1,70	1,80	2,0	2,40	3,0
0,20	0,938	0,948	0,953	0,959	0,964	0,969	0,971	0,973	0,978	0,979	0,984	0,987	0,990	0,993	0,998	1,001
0,30	0,905	0,920	0,928	0,938	0,946	0,951	0,956	0,962	0,965	0,969	0,976	0,981	0,985	0,990	0,997	1,001
0,40	0,868	0,889	0,900	0,916	0,928	0,934	0,942	0,949	0,953	0,959	0,968	0,975	0,980	0,987	0,996	1,002
0,60	0,790	0,822	0,849	0,872	0,890	0,900	0,912	0,923	0,931	0,939	0,952	0,963	0,971	0,981	0,993	1,003
0,70	0,747	0,785	0,820	0,850	0,871	0,885	0,898	0,911	0,921	0,930	0,945	0,958	0,967	0,978	0,992	1,004
0,80	0,698	0,748	0,791	0,827	0,851	0,870	0,883	0,899	0,910	0,920	0,938	0,952	0,962	0,975	0,991	1,005
1,00	0,590	0,670	0,734	0,780	0,813	0,838	0,856	0,875	0,890	0,901	0,923	0,941	0,953	0,970	0,989	1,007
1,20	0,444	0,580	0,672	0,731	0,773	0,804	0,829	0,850	0,869	0,884	0,909	0,930	0,945	0,964	0,987	1,008
1,40	0,263	0,480	0,605	0,682	0,732	0,772	0,803	0,828	0,850	0,868	0,895	0,920	0,938	0,960	0,986	1,010
1,60	0,251	0,393	0,541	0,634	0,691	0,742	0,779	0,805	0,832	0,851	0,882	0,910	0,930	0,954	0,984	1,011
1,80	0,260	0,370	0,497	0,592	0,656	0,712	0,755	0,784	0,815	0,837	0,871	0,900	0,923	0,950	0,983	1,012
2,00	0,280	0,370	0,467	0,555	0,627	0,687	0,732	0,767	0,799	0,824	0,861	0,893	0,918	0,947	0,982	1,014
2,50	0,343	0,394	0,451	0,519	0,581	0,638	0,688	0,728	0,765	0,796	0,840	0,876	0,904	0,941	0,980	1,019
3,00	0,407	0,440	0,489	0,534	0,581	0,624	0,669	0,707	0,745	0,777	0,825	0,864	0,896	0,938	0,981	1,024
4,00	0,534	0,558	0,582	0,608	0,633	0,653	0,687	0,716	0,746	0,776	0,818	0,856	0,892	0,939	0,990	1,035
5,00	0,663	0,672	0,683	0,694	0,709	0,720	0,742	0,760	0,787	0,810	0,846	0,879	0,912	0,954	1,011	1,049
6,00	0,788	0,785	0,787	0,790	0,797	0,803	0,814	0,828	0,845	0,863	0,892	0,918	0,946	0,986	1,036	1,066
7,00	0,903	0,896	0,892	0,890	0,890	0,890	0,896	0,902	0,913	0,922	0,944	0,965	0,988	1,020	1,062	1,086
8,00	1,017	1,005	0,995	0,988	0,979	0,977	0,976	0,980	0,984	0,990	1,001	1,018	1,033	1,059	1,090	1,110
9,00	1,124	1,108	1,095	1,082	1,072	1,064	1,061	1,060	1,060	1,060	1,064	1,072	1,083	1,100	1,122	1,138
10,00	1,231	1,210	1,192	1,176	1,164	1,152	1,145	1,140	1,134	1,130	1,130	1,132	1,136	1,144	1,160	1,167
12,00	1,444	1,413	1,388	1,364	1,344	1,327	1,310	1,296	1,284	1,278	1,266	1,256	1,249	1,244	1,237	1,232
15,00	1,753	1,720	1,682	1,645	1,616	1,588	1,558	1,529	1,508	1,493	1,470	1,442	1,424	1,390	1,347	1,333

* См. сноску в прил. 1.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ФУГИТИВНОСТИ γ [368]

Метан

Давле- ние, атм	Температура, °К											
	270	280	290	300	310	320	340	360	380	400	430	470
100	0,7830	0,8079	0,8304	0,8505	0,8681	0,8835	0,9093	0,9303	0,9475	0,9614	0,9778	0,9924
200	0,6555	0,6920	0,7257	0,7565	0,7845	0,8097	0,8528	0,8879	0,9173	0,9419	0,9709	0,9977
300	0,6070	0,6455	0,6821	0,7168	0,7490	0,7785	0,8305	0,8740	0,9110	0,9420	0,9795	1,0160
400	0,6002	0,6394	0,6771	0,7134	0,7472	0,7787	0,8351	0,8833	0,9243	0,9592	1,0020	1,0440
500	0,6176	0,6575	0,6958	0,7326	0,7675	0,8003	0,8594	0,9101	0,9535	0,9908	1,0370	1,0820
600	0,6510	0,6918	0,7310	0,7685	0,8042	0,8379	0,8989	0,9514	0,9963	1,0340	1,0830	1,1290
650	0,6730	0,7143	0,7539	0,7918	0,8279	0,8620	0,9238	0,9769	1,0220	1,0610	1,1110	1,1560
700	0,6980	0,7398	0,7799	0,8183	0,8548	0,8894	0,9519	1,0040	1,0510	1,0900	1,1400	1,1850
750	0,7260	0,7683	0,8089	0,8749	0,8849	0,9200	0,9833	1,0370	1,0830	1,1220	1,1710	1,2160
800	0,7569	0,7998	0,8410	0,8805	0,9181	0,9537	1,0180	1,0710	1,1170	1,1560	1,2040	1,2490
850	0,7907	0,8343	0,8762	0,9162	0,9544	0,9904	1,0540	1,1080	1,1540	1,1930	1,2400	1,2840
900	0,8273	0,8747	0,9144	0,9551	0,9937	1,0300	1,0940	1,1480	1,1940	1,2320	1,2780	1,3210
950	0,8666	0,9119	0,9555	0,9970	1,0360	1,0720	1,1370	1,1910	1,2360	1,2740	1,3190	1,3610
1000	0,9085	0,9548	0,9993	1,0420	1,0820	1,1190	1,1840	1,2370	1,2810	1,3180	1,3620	1,4030

Этан

Давление, атм	Температура, °К														
	270	280	290	300	310	330	350	370	390	410	430	450	470	490	500
10	0,8954	0,9067	0,9166	0,9253	0,9330	0,9455	0,9549	0,9625	0,9686	0,9735	0,9776	0,9810	0,9839	0,9862	0,9873
20	0,7900	0,8160	0,8360	0,8527	0,8676	0,8923	0,9111	0,9262	0,9381	0,9478	0,9558	0,9625	0,9684	0,9730	0,9749
30	—	—	0,7543	0,7803	0,8031	0,8400	0,8681	0,8904	0,9081	0,9226	0,9345	0,9444	0,9531	0,9599	0,9628
40	—	—	—	0,7057	0,7379	0,7880	0,8258	0,8554	0,8789	0,8980	0,9138	0,9267	0,9382	0,9472	0,9511
50	—	—	—	—	0,6692	0,7350	0,7839	0,8211	0,8504	0,8740	0,8935	0,9096	0,9235	0,9349	0,9398
100	—	—	—	—	0,4091	0,5078	0,5944	0,6648	0,7198	0,7646	0,8014	0,8318	0,8574	0,8791	0,8886
150	—	—	—	—	0,3209	0,4027	0,4830	0,5576	0,6235	0,6799	0,7282	0,7694	0,8046	0,8345	0,8477
200	—	—	—	—	0,2795	0,3518	0,4250	0,4962	0,5628	0,6236	0,6769	0,7241	0,7653	0,8011	0,8172
250	—	—	—	—	0,2580	0,3252	0,3935	0,4620	0,5273	0,5886	0,6442	0,6944	0,7391	0,7787	0,7968
300	—	—	—	—	0,2470	0,3111	0,3765	0,4422	0,5067	0,5683	0,6252	0,6768	0,7238	0,7661	0,7855
350	—	—	—	—	0,2426	0,3050	0,3686	0,4329	0,4965	0,5585	0,6157	0,6684	0,7171	0,7612	0,7815
400	—	—	—	—	0,2425	0,3041	0,3671	0,4307	0,4940	0,5559	0,6135	0,6670	0,7168	0,7623	0,7834
450	—	—	—	—	0,2457	0,3072	0,3701	0,4337	0,4970	0,5589	0,6169	0,6712	0,7218	0,7685	0,7902
500	—	—	—	—	0,2517	0,3136	0,3768	0,4408	0,5044	0,5661	0,6247	0,6800	0,7315	0,7791	0,8014

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУГИТИВНОСТИ f , атм
Азот [366]

Давление, атм	Температура, °С					
	0	20	50	100	200	300
20	19,84	19,92	20,01	20,08	20,15	20,18
40	39,38	39,70	40,05	40,36	40,62	40,71
60	58,72	59,41	60,18	60,87	61,45	61,62
80	77,91	79,12	80,44	81,64	82,63	82,92
100	97,05	99,06	100,9	102,1	104,2	104,6
200	194,6	201,0	207,5	213,7	218,8	219,6
300	301,3	313,1	325,4	337,0	346,3	346,7
400	424,2	441,5	459,7	476,8	489,0	487,4
500	569,2	591,8	615,4	636,3	649,4	643,1
600	741,8	768,9	796,4	819,2	829,7	815,7
800	1194,0	1226,0	1254,0	1271,0	1261,0	1218,0
1000	1834,0	1861,0	1878,0	1867,0	1804,0	1709,0
1100		2265,0	2268,0	2232,0	2126,0	1994,0
1200	2732,0	2737,0	2719,0	2649,0	2485,0	2306,0

Двуокись углерода при низких давлениях и температурах [367]

Давление, атм	Температура, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
1	0,99275	0,99328	0,9937	0,994	0,994	0,9947	0,9952
25	20,8	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,2
34,12	26,4(S)	—	—	—	—	—	—
38,30	—	29,1(S)	—	—	—	—	—
44,32	—	—	32,7(S)	—	—	—	—
50,0	—	—	—	36,1	36,0	37,7	38,5
50,5	—	—	—	36,3(S)	—	—	—
56,59	—	—	—	—	39,6(S)	—	—
63,47	—	—	—	—	—	43,3(S)	—
71,16	—	—	—	—	—	—	46,5(S)

Примечание. Индекс S (saturation) означает точку начала конденсации.

**Двуокись углерода в условиях надкритических температур
и давлений [367]**

Температура, °C	Температура, °C							
	31,04	32	40	50	75	100	125	150
1	0,99504	0,99513	0,99577	0,99605	0,9969	0,9977	0,99816	0,99844
25	22,1	22,1	22,5	22,7	23,1	23,6	23,9	24,0
50	38,5	38,8	40,1	40,6	42,7	44,3	45,5	46,4
75	48,4	49,1	51,5	54,1	58,9	62,5	65,0	67,0
100	51,5	52,5	58,1	62,8	72,1	78,3	82,8	86,3
150	56,1	56,8	65,3	71,1	90,8	104	114	121
200	63,0	62,6	72,8	79,8	104	123	139	151
300	77,8	78,2	88,3	98,4	128	158	183	205
400	94,2	94,9	108	118	156	193	227	258
500	111	113	128	142	187	231	273	314
600	130	133	151	169	222	273	326	374
700	151	157	178	199	262	321	385	440
800	176	184	209	232	308	378	449	512
900	205	214	244	271	358	442	521	595
1000	239	250	284	314	416	513	599	689
1500	531	535	588	657	835	1018	1156	1345
2000	—	—	—	1337	1622	1941	2131	2498
2500	—	—	—	—	3019	3634	3784	4476
3000	—	—	—	—	—	—	6533	7783

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

**ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА
СЖИМАЕМОСТИ Z КИСЛЫХ ГАЗОВ
Двуокись углерода [398]**

Давление, атм	Температура, °C						
	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1	204,4	237,8
13,6	0,941	0,958	0,970	0,979	0,985	0,989	0,993
27,2	0,875	0,913	0,938	0,957	0,970	0,979	0,985
40,8	0,798	0,865	0,906	0,934	0,954	0,968	0,978
54,4	0,704	0,814	0,872	0,912	0,939	0,957	0,970
68,0	0,580	0,759	0,838	0,889	0,924	0,946	0,963
85,0	0,315	0,687	0,796	0,862	0,905	0,933	0,954
102,0	0,255	0,609	0,756	0,835	0,887	0,921	0,946
119,0	0,272	0,531	0,718	0,810	0,870	0,910	0,938
136,0	0,299	0,479	0,684	0,787	0,854	0,899	0,931
170,0	0,355	0,452	0,631	0,750	0,828	0,882	0,920
204,0	0,411	0,479	0,607	0,729	0,812	0,871	0,914

Давление, атм	Температура, °C						
	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1	204,4	237,8
238,0	0,465	0,515	0,611	0,720	0,804	0,865	0,912
272,0	0,519	0,556	0,630	0,724	0,805	0,866	0,913
306,0	0,572	0,600	0,658	0,737	0,812	0,871	0,917
340,0	0,624	0,645	0,693	0,759	0,825	0,881	0,925
408,0	0,727	0,735	0,770	0,818	0,867	0,913	0,950
476,0	0,828	0,824	0,849	0,883	0,919	0,956	0,985
544,0	0,926	0,912	0,929	0,952	0,977	1,004	1,028
612,0	1,023	1,000	1,007	1,023	1,039	1,057	1,070
680,0	1,116	1,088	1,084	1,091	1,101	1,114	1,126

Сероводород [414]

Давление, атм	Температура, °C					
	4,5	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1
6,8	0,9220	0,9503	0,9650	0,9742	0,9807	0,9852
13,6	0,0247	0,8985	0,9290	0,9480	0,9612	0,9705
20,4	0,0369	0,8403	0,8912	0,9210	0,9415	0,9556
27,2	0,0491	0,0487	0,8502	0,8931	0,9213	0,9407
34,0	0,0613	0,0607	0,8041	0,8636	0,9005	0,9253
40,8	0,0734	0,0726	0,7518	0,8324	0,8790	0,9097
54,4	0,0976	0,0963	0,1030	0,7629	0,8331	0,8777
68,0	0,1216	0,1197	0,1267	0,6783	0,7830	0,8444
85,0	0,1515	0,1487	0,1554	0,5275	0,7141	0,8017
102,0	0,1811	0,1773	0,1836	0,2355	0,6368	0,7549
119,0	0,2106	0,2056	0,2110	0,2451	0,5501	0,7050
136,0	0,2398	0,2337	0,2378	0,2654	0,4649	0,6569
153,0	0,2689	0,2615	0,2649	0,2881	0,4111	0,6131
170,0	0,2978	0,2891	0,2916	0,3112	0,3950	0,5742
187,0	0,3266	0,3164	0,3179	0,3352	0,3994	0,5476
204,0	0,3551	0,3435	0,3440	0,3589	0,4116	0,5310
238,0	0,4118	0,3971	0,3955	0,4063	0,4435	0,5236
272,0	0,4679	0,4499	0,4460	0,4532	0,4810	0,5400
306,0	0,5239	0,5022	0,4951	0,4994	0,5204	0,5660
340,0	0,5793	0,5538	0,5442	0,5446	0,5606	0,5967
408,0	0,6871	0,6560	0,6406	0,6350	0,6415	0,6635
476,0	0,7943	0,7567	0,7352	0,7233	0,7228	0,7340
544,0	0,9006	0,8557	0,8270	0,8088	0,8017	0,8063
612,0	1,0068	0,9545	0,9175	0,8927	0,8781	0,8778
680,0	1,1142	1,0522	1,0049	0,9731	0,9524	0,9461

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТА *i*
ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ КОМПОНЕНТ *i* — ВОДА
Для метана [197, 388]

Давление, атм	Температура, °C							
	20	40	60	80	100	120	140	160
	1	37 500	49 000	59 600	63 900	64 200	59 100	52 300
25	1 640	2 070	2 540	—	—	—	—	—
50	850	1 140	1 330	1 470	1 490	1 400	1 210	1 030
75	586	804	912	966	977	933	851	724
100	483	638	740	796	787	723	631	542
150	378	488	570	608	589	518	449	393
200	330	411	456	481	466	407	354	309
250	297	363	400	415	397	352	305	263
300	270	329	361	371	352	309	270	234
400	242	275	301	316	292	260	224	191
500	226	242	269	278	262	229	196	167
600	208	230	247	259	247	211	179	150
800	—	195	211	221	211	185	157	132
1000	—	173	188	200	193	168	143	120

Примечание. Значения коэффициента распределения при 800 и 1000 атм определены нами с помощью экстраполяции по уравнению (14).

Для азота [197]

Давление, атм	Температура, °C						
	20	40	60	80	100	150	200
1	77 500	102 400	113 800	116 900	113 800	95 000	71 780
50	1750	2140	2440	2490	2390	1950	1470
100	930	1150	1270	1340	1270	1030	759
150	660	800	900	935	880	715	524
200	530	630	700	720	680	550	400
250	450	530	580	600	570	460	330
300	390	460	500	510	490	390	280
400	320	370	400	410	390	310	220
500	270	320	340	350	330	259 *	187 *
600	240	270	300	310	290	227 *	163 *
800	202 *	225 *	240 *	250 *	230 *	184 *	132 *
1000	174 *	195 *	205 *	210 *	200 *	161 *	115 *

* Значения получены нами с помощью экстраполяции по уравнению (14).

Для этана [388]

Давление, атм	Температура, °C				
	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1
27,2	1927	2804	2873	2410	1867
40,8	1474	2058	2047	1689	1264
54,4	1306	1715	1670	1364	1013
68,0	1271	1524	1443	1158	854
102,0	1211	1332	1167	902	650
136,0	1166	1248	1047	784	550
204,0	1095	1147	927	670	443
272,0	1029	1068	855	612	403
408,0	956	983	765	547	348
544,0	894	891	705	510	319
680,0	851	836	662	486	300
800,0	812	717	591	447	300

Примечание. Значения коэффициентов распределения при 800 атм определены нами с помощью экстраполяции по уравнению (14).

Для пропана [388]

Давление, атм	Температура, °C							
	37,8	54,4	71,1	87,8	104,4	121,1	137,8	154,4
13,6	4760	5960	6980	7320	7488	7059	6404	5179
27,2	4714	4710	4600	4500	4404	4248	3697	3266
40,8	4670	4665	4315	3870	3490	3135	2770	2420
54,4	4650	4625	4260	3825	3230	2765	2355	1980
68,0	4605	4580	4225	3770	3165	2620	2190	1780
102,0	4522	4478	4137	3658	3040	2471	1970	1535
136,0	4440	4400	4055	3580	2950	2375	1870	1410
170,0	4400	4325	3970	3505	2875	2298	1763	1330
204,0	4345	4250	3925	3455	2810	2208	1700	1258
272,0	4255	4145	3820	3365	2705	2135	1617	1155
408,0	4130	3980	3710	3268	2595	1990	1490	999
544,0	4063	3890	3660	3215	2520	1905	1390	890
680,0	4030	3830	3645	3205	2480	1860	1320	800

Для *n*-бутана [413]

Давление, атм	Температура, °C						
	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1	204,4	237,8
1,36	40 130	61 640	68 110	—	—	—	—
2,72	20 330	31 040	34 710	—	—	—	—
4,08	16 120	21 230	23 590	23 780	—	—	—
6,80	16 080	13 440	14 720	14 700	—	—	—
13,60	16 000	11 410	8 180	7 940	5 520	—	—
20,40	15 920	11 360	7 080	5 750	4 040	2 580	—
27,2	15 840	11 310	7 060	4 730	3 310	2 090	—
34,0	15 760	11 270	7 030	4 440	2 880	1 810	718
40,8	15 680	11 230	7 010	4 430	2 660	1 620	656
54,4	15 530	11 160	6 990	4 410	2 500	1 430	644
68,0	15 380	11 090	6 960	4 400	2 430	1 360	640
85,0	—	—	6 940	4 370	2 360	1 310	635
102,0	15 030	10 950	6 910	4 330	2 320	1 270	633
119,0	—	—	6 880	4 310	2 290	1 240	637
136,0	14 700	10 830	6 850	4 270	2 260	1 210	638
170,0	—	—	6 840	4 180	2 210	1 160	631
204,0	14 080	10 620	6 740	4 110	2 170	1 140	620
272,0	13 660	10 400	6 630	3 940	2 090	1 080	599
340,0	13 360	10 230	6 520	3 830	2 040	1 050	577
408,0	13 150	10 080	6 410	3 730	1 990	1 020	562
476,0	—	—	6 300	3 650	1 950	996	549
544,0	12 790	9 880	6 180	3 570	1 920	979	539
612,0	—	—	6 110	3 520	1 890	962	530
680,0	12 490	9 690	6 040	3 480	1 850	948	521

Для двуокиси углерода [197, 418]

Давление, атм	Температура, °C					р, бар	Температура, °C				
	25	37,8			100		110	150			250
		37,8	50	75				200	250		
25	—	102,7	128,2	181,7	228,3	100	68,3	65,2	55,0	34,2	
50	46,7	59,6	72,9	98,9	120,5	200	45,6	42,3	31,5	23,6	
75	40,9	47,5	56,0	73,3	86,2	300	39,5	34,6	24,2	16,2	
100	40,1	44,7	49,3	60,9	70,0	400	35,8	30,4	19,9	12,3	
150	37,6	42,5	45,7	51,1	54,6	500	32,7	26,9	17,0	10,3	
200	36,5	40,0	43,4	47,1	48,5	600	29,7	24,3	15,0	8,6	
300	34,4	—	40,4	42,7	42,3	700	27,7	22,3	13,6	7,3	
400	33,2	36,1	38,1	39,5	38,6	800	25,9	20,7	12,8	6,3	
500	—	34,2	36,3	37,5	36,9	900	24,4	19,6	12,0	5,6	
600	—	—	34,6	35,9	34,6	1000	23,1	18,6	11,4	4,9	
700	—	—	33,2	33,6	32,6	1500	20,0	15,7	9,6	3,8	

Для водорода [197]

Давление, атм	Температура, °C				
	0	25	50	75	100
25	2320	2855	3059	3008	2695
50	1155	1435	1540	1505	1365
100	584	720	772	757	689
200	295	368	393	384	351
400	155	190	202	197	182
600	105	130	138	135	125
800	83	100	106	104	96
1000	69	82	87	85	79

Для гелия [169, 195]

Давление, атм	Температура, °C				
	0	25	50	75	100
50	2660	2900	2760	2530	2060
100	1350	1470	1410	1280	1060
200	690	740	715	655	540
300	470	510	500	435	370
400	360	385	370	340	280
500	295	320	300	280	225
600	255	265	260	235	195
800	195	205	195	185	150
1000	167	170	165	150	125

РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ
Сероводород, см³/г [197]

Давление, атм	Температура, °C				
	37,8	71,1	104,4	137,8	171,1
10	15,4	9,57	7,29	5,00	1,75
20	31,5	19,3	14,4	11,6	7,50
26,6 *	42,7	—	—	—	—
30	—	29,4	21,6	17,8	13,3
40	—	39,5	28,7	24,0	19,3
50	—	49,4	35,5	29,4	24,7
51,7 *	—	51,1	—	—	—
75	—	—	53,2	43,7	39,2
100	—	—	73,9	59,2	55,1
125	—	—	98,6	77,1	72,5
150	—	—	128,9	98,2	91,9
200	—	—	223,5	149,3	138,1

* Давления, при которых в системе сероводород—вода были отмечены трехфазные состояния: вода, газ и жидкий сероводород.

Инертные газы, см³/л, (при парциальном давлении 760 мм рт. ст.) [315]

Температура, °C	He	Ne	Ar	Kr	Xe
0	9,78	14,0	52,4	99,1	203,2
10	9,04	11,5	41,1	75,1	145,3
20	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1
30	8,42	9,89	28,5	48,8	85,4
40	8,46	9,54	24,9	41,5	69,0
50	8,60	9,42	22,5	36,4	57,9
60	8,95	9,48	20,8	32,8	50,0
70	9,44	9,71	19,5	30,2	44,0
80	10,10	10,1	18,1	28,5	40,3

Метан, этан и пропан см³/г [197]

Давление, атм	Температура, °C								
	40			80			120		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
50	1,10	0,87	0,26	0,86	0,69	0,30	0,89	0,77	0,42
100	1,95	1,00	0,27	1,57	0,92	0,31	1,69	1,15	0,48
150	2,55	1,06	0,28	2,12	1,06	0,32	2,37	1,39	0,51
200	3,05	1,13	0,28	2,63	1,13	0,33	2,96	1,54	0,53
300	3,86	1,22	—	3,39	1,24	—	3,96	1,73	—
600	5,39	1,37	—	4,88	1,50	—	5,84	2,09	—

КОЭФФИЦИЕНТ СЕЧЕНОВА РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ
ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ [183, 197, 308]

Компо- нент	Температура, °С									
	10	20	30	40	50	60	70	100	150	200
n-Бутан	0,246	0,230	0,217	0,205	0,193	0,185	0,178	—	—	—
Пропан	0,221	0,205	0,195	0,186	0,178	0,171	0,166	—	—	—
Этан	0,188	0,173	0,162	0,151	0,145	0,140	0,135	—	—	—
Метан	0,156	0,140	0,127	0,118	0,110	0,105	0,102	—	—	—
Азот	0,159	0,139	0,120	0,110	0,106	0,105	0,106	—	—	—
Водород	0,098	0,095	0,092	0,087	0,082	0,075	0,068	—	—	—
Гелий	0,074	0,077	0,080	0,084	0,085	0,087	0,090	—	—	—
Аргон	0,155	0,137	0,130	0,126	0,123	0,119	0,117	—	—	—
Углекис- лый газ	—	—	0,403	0,099	0,095	0,091	0,087	0,075	—	0,090

Примечание. В большинстве случаев приводятся значения коэффициента Сеченова для растворов хлористого натрия.

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ γ_i^*

Метан в смеси с углекислым газом (в знаменателе) и углекислый газ
в смеси с метаном (в числителе) [263]

Мольная доля ком- понента	Давление, бар					
	200	300	400	500	600	700
37,8° С						
0.0	1.83	1.86	1.96	2.04	2.04	2.12
	1.86	1.93	1.98	2.02	2.100	2.11
0.1	1.61	1.66	1.69	1.75	1.75	1.79
	1.65	1.71	1.74	1.78	1.81	1.83
0.2	1.47	1.57	1.54	1.46	1.58	1.62
	1.48	1.52	1.54	1.58	1.59	1.61
0.3	1.33	1.38	1.39	1.41	1.41	1.41
	1.36	1.39	1.40	1.42	1.44	1.45
0.5	1.14	1.17	1.15	1.21	1.17	1.21
	1.17	1.18	1.18	1.18	1.20	1.20
0.7	1.05	1.03	1.04	1.08	1.04	1.08
	1.05	1.07	1.07	1.05	1.08	1.07

Мольная доля компонента	Давление, бар					
	200	300	400	500	600	700
71,1° С						
0,0	<u>1,46</u>	<u>1,58</u>	<u>1,68</u>	<u>1,72</u>	<u>1,75</u>	<u>1,78</u>
	1,42	1,53	1,59	1,63	1,66	1,69
0,1	<u>1,35</u>	<u>1,44</u>	<u>1,52</u>	<u>1,55</u>	<u>1,55</u>	<u>1,58</u>
	1,28	1,35	1,40	1,42	1,45	1,47
0,2	<u>1,27</u>	<u>1,32</u>	<u>1,39</u>	<u>1,42</u>	<u>1,58</u>	<u>1,44</u>
	1,21	1,27	1,31	1,33	1,34	1,36
0,3	<u>1,19</u>	<u>1,23</u>	<u>1,29</u>	<u>1,31</u>	<u>1,31</u>	<u>1,33</u>
	1,16	1,21	1,24	1,24	1,25	1,26
71,1° С						
0,5	<u>1,10</u>	<u>1,12</u>	<u>1,13</u>	<u>1,17</u>	<u>1,14</u>	<u>1,14</u>
	1,08	1,11	1,12	1,11	1,12	1,08
0,7	<u>1,02</u>	<u>1,02</u>	<u>1,05</u>	<u>1,05</u>	<u>1,03</u>	<u>1,05</u>
	1,03	1,04	1,05	1,03	1,04	1,04
104,4° С						
0,0	<u>1,25</u>	<u>1,36</u>	<u>1,35</u>	<u>1,41</u>	<u>1,46</u>	<u>1,48</u>
	1,14	1,23	1,24	1,28	1,30	1,33
0,1	<u>1,21</u>	<u>1,29</u>	<u>1,31</u>	<u>1,32</u>	<u>1,36</u>	<u>1,38</u>
	1,13	1,20	1,22	1,24	1,25	1,28
0,2	<u>1,12</u>	<u>1,17</u>	<u>1,20</u>	<u>1,21</u>	<u>1,23</u>	<u>1,25</u>
	1,10	1,15	1,16	1,19	1,18	1,20
0,3	<u>1,12</u>	<u>1,15</u>	<u>1,18</u>	<u>1,17</u>	<u>1,19</u>	<u>1,21</u>
	1,08	1,11	1,13	1,15	1,15	1,16
0,5	<u>1,06</u>	<u>1,07</u>	<u>1,09</u>	<u>1,08</u>	<u>1,10</u>	<u>1,10</u>
	1,01	1,05	1,06	1,07	1,07	1,08
0,7	<u>1,01</u>	<u>1,02</u>	<u>1,04</u>	<u>1,02</u>	<u>1,04</u>	<u>1,04</u>
	1,02	1,02	1,02	1,03	1,02	1,04

Примечание. Значения γ_i метана и углекислого газа в бинарной смеси метан-углекислый газ были вычислены нами по табличным значениям коэффициентов летучести компонентов этой смеси, приведенным в работе [2631], авторы которой вычисляли значения коэффициентов летучести по формуле (12).

Этан в смеси с метаном (в знаменателе) и пропан в смеси с метаном (в числителе) [191]

Мольная доля компо- нента	Темпера- тура, °С	Давление, атм					
		25	50	75	100	150	200
0,1	40	<u>1,815</u>	<u>2,505</u>	<u>2,700</u>	<u>2,640</u>	<u>2,260</u>	<u>1,955</u>
		1,038	1,115	1,301	1,378	1,356	1,279
	60	<u>1,346</u>	<u>1,945</u>	<u>2,185</u>	<u>2,280</u>	<u>2,090</u>	<u>1,890</u>
		1,035	1,079	1,187	1,252	1,288	1,253
	80	<u>1,138</u>	<u>1,550</u>	<u>1,806</u>	<u>1,960</u>	<u>1,920</u>	<u>1,795</u>
		1,031	1,067	1,117	1,171	1,238	1,225
100	<u>1,095</u>	<u>1,295</u>	<u>1,545</u>	<u>1,685</u>	<u>1,740</u>	<u>1,670</u>	
		1,027	1,059	1,092	1,130	1,188	1,195
0,0	40	<u>1,880</u>	<u>2,645</u>	<u>2,931</u>	<u>2,960</u>	<u>2,600</u>	<u>2,240</u>
		1,028	1,096	1,274	1,340	1,302	1,208
	60	<u>1,395</u>	<u>2,068</u>	<u>2,361</u>	<u>2,540</u>	<u>2,440</u>	<u>2,215</u>
		1,028	1,065	1,170	1,235	1,278	1,225
	80	<u>1,142</u>	<u>1,625</u>	<u>1,940</u>	<u>2,140</u>	<u>2,175</u>	<u>2,095</u>
		1,026	1,055	1,108	1,163	1,229	1,214
100	<u>1,115</u>	<u>1,334</u>	<u>1,619</u>	<u>1,780</u>	<u>1,880</u>	<u>1,845</u>	
		1,020	1,049	1,083	1,120	1,170	1,174
0,0	120	<u>1,100</u>	<u>1,235</u>	<u>1,435</u>	<u>1,573</u>	<u>1,720</u>	<u>1,710</u>
		1,020	1,039	1,060	1,086	1,125	1,134
	140	<u>1,080</u>	<u>1,190</u>	<u>1,340</u>	<u>1,460</u>	<u>1,600</u>	<u>1,620</u>
		—	—	—	—	—	—
	160	<u>1,065</u>	<u>1,160</u>	<u>1,255</u>	<u>1,350</u>	<u>1,470</u>	<u>1,500</u>
		—	—	—	—	—	—

n-Бутан в смеси с метаном при концентрации n-бутана 0,1 [194]

Давление, атм	Температура, °С			
	40	60	80	100
25	3,80	2,69	2,00	1,50
50	4,38	3,27	2,56	1,98
75	4,41	3,44	2,76	2,17
100	4,15	3,27	2,64	2,15
150	3,22	2,69	2,24	1,93
200	2,56	2,19	1,89	1,67
250	2,13	1,85	1,66	1,54
300	1,93	1,67	1,49	1,39
400	1,69	1,47	1,31	1,22
500	1,65	1,37	1,21	1,13
600	1,52	1,26	1,12	1,07
650	1,42	1,22	1,09	1,02

Азот в смеси с метаном (в числителе) и метан в смеси с азотом (в знаменателе) [191]

Температура, °С	Мольная доля компонента	Давление, атм					
		100	200	300	400	500	600
25	0.1	$\frac{1,048}{1,040}$	$\frac{1,108}{1,084}$	$\frac{1,147}{1,123}$	$\frac{1,169}{1,148}$	$\frac{1,182}{1,165}$	$\frac{1,191}{1,180}$
		$\frac{1,027}{1,024}$	$\frac{1,059}{1,053}$	$\frac{1,081}{1,075}$	$\frac{1,094}{1,089}$	$\frac{1,103}{1,099}$	$\frac{1,110}{1,107}$
	0.3	$\frac{1,013}{1,013}$	$\frac{1,027}{1,027}$	$\frac{1,038}{1,039}$	$\frac{1,046}{1,046}$	$\frac{1,050}{1,050}$	$\frac{1,052}{1,054}$
	0.5						
105	0.1	$\frac{1,029}{1,028}$	$\frac{1,057}{1,052}$	$\frac{1,080}{1,071}$	$\frac{1,096}{1,087}$	$\frac{1,108}{1,101}$	$\frac{1,117}{1,110}$
		$\frac{1,017}{1,016}$	$\frac{1,033}{1,031}$	$\frac{1,047}{1,042}$	$\frac{1,054}{1,053}$	$\frac{1,063}{1,060}$	$\frac{1,068}{1,066}$
	0.3	$\frac{1,008}{1,008}$	$\frac{1,016}{1,016}$	$\frac{1,023}{1,022}$	$\frac{1,027}{1,028}$	$\frac{1,030}{1,031}$	$\frac{1,034}{1,034}$
	0.5						

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

ОТНОШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ЭТАНА, ПРОПАНА И *n*-БУТАНА В СМЕСИ С АЗОТОМ К ИХ КОЭФФИЦИЕНТАМ АКТИВНОСТИ В СМЕСИ С МЕТАНОМ $\gamma_i^{N_2}/\gamma_i^{CH_4}$ ПРИ МОЛЬНОЙ ДОЛЕ ЭТАНА, ПРОПАНА И *n*-БУТАНА В СМЕСЯХ С АЗОТОМ И МЕТАНОМ, РАВНОЙ 0,1 [140]

Температура, °С	Компонент	Давление, атм							
		25	50	75	100	150	200	250	300
40	C ₂ H ₆	0,970	0,949	0,929	0,867	0,766	0,705	—	—
	C ₃ H ₈	—	0,911	0,864	0,801	0,649	0,614	0,566	0,530
	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	—	0,878	0,776	0,673	0,552	0,480	0,445	0,415
60	C ₂ H ₆	0,982	0,976	0,959	0,910	0,827	0,777	—	—
	C ₃ H ₈	—	0,921	0,885	0,833	0,696	0,682	0,631	0,599
	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	—	0,899	0,826	0,738	0,606	0,530	0,512	0,460
80	C ₂ H ₆	—	0,987	0,976	0,948	0,881	0,833	—	—
	C ₃ H ₈	—	0,943	0,898	0,850	0,749	0,708	0,652	0,640
	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	—	0,913	0,860	0,783	0,673	0,609	0,585	0,573
100	C ₂ H ₆	—	0,994	0,978	0,961	0,908	0,868	—	—
	C ₃ H ₈	—	0,946	0,899	0,861	0,792	0,730	0,663	0,660
	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	—	0,928	0,880	0,794	0,728	0,624	0,608	0,581

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТА i ,
 ВХОДЯЩЕГО В КАЧЕСТВЕ ПРИМЕСИ В СОСТАВ
 МЕТАНОВОГО ГАЗА, В СИСТЕМЕ i — МЕТАН — ВОДА [197]

Для этана

Давление, атм	Температура, °C					
	20	40	60	80	100	120
1	28 500	44 600	58 500	67 400	69 700	66 300
25	1 420	2 160	2 740	—	—	—
50	890	1 300	1 560	1 750	1 750	1 590
75	755	1 020	1 240	1 420	1 420	1 260
100	710	926	1 080	1 220	1 190	1 030
150	722	911	958	988	910	800
200	728	935	940	924	820	715
250	744	897	913	900	—	—

Для пропана

Давление, атм	Температура, °C							
	20	40	60	80	100	120	130	160
1	32 000	51 700	72 100	88 600	88 600	83 800	75 600	—
25	1 700	2 800	3 300	4 300	4 300	4 000	3 500	3000
50	1 300	1 800	2 300	2 600	2 600	2 300	2 000	1700
75	1 200	1 600	2 000	2 200	2 100	1 800	1 500	1300
100	1 300	1 600	1 800	2 000	1 800	1 600	1 300	1100
150	1 500	1 800	1 900	1 900	1 700	1 400	1 100	900
200	1 900	2 000	2 000	1 900	1 700	1 300	1 000	800
300	—	2 400	2 200	2 000	1 700	1 300	1 000	700
400	—	2 500	2 200	2 100	1 700	1 300	900	700
500	—	2 500	2 200	2 100	1 700	1 200	900	700
600	—	2 500	2 200	2 200	1 700	1 200	900	600

Для n -бутана

Давление, атм	Температура, °C			
	40	60	80	100
1	60 500	82 000	99 500	112 000
25	4 600	5 500	6 000	6 500
50	3 800	4 100	4 500	4 700
75	3 600	4 000	4 000	4 100
100	3 700	4 100	4 100	4 000
150	4 600	4 700	4 500	4 200
200	5 600	5 400	5 100	4 600
300	6 800	6 400	5 800	4 900
400	6 300	5 900	6 000	5 100
500	5 800	5 900	5 900	5 200
600	5 600	6 200	5 800	4 900
650	5 800	6 300	5 800	5 000

Для *n*-пентана

Давление, атм	Температура, °С				
	20	40	60	80	100
25	1600	1800	2200	2600	3000
50	1400	1500	1600	1800	2000
100	2200	1800	1700	1600	1700
150	3800	2600	2100	1800	1800
200	5300	3500	2500	2100	1800

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ \bar{K}_i И K_i АРГОНА
В СИСТЕМАХ АРГОН — ВОДА, АРГОН — МЕТАН — ВОДА
И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ γ_i'' АРГОНА В СМЕСИ
С CH_4 [196]

Давление, атм	Температура, °С								
	25			50			80		
	\bar{K}_i	γ_i''	K_i	\bar{K}_i	γ_i''	K_i	\bar{K}_i	γ_i''	K_i
50	889	1,03	863	1131	1,02	1108	1380	1,01	1366
100	478	1,08	443	622	1,06	586	739	1,04	712
150	340	1,12	303	438	1,09	400	516	1,06	485
200	275	1,16	238	349	1,12	311	411	1,08	379
300	209	1,18	177	259	1,15	226	300	1,11	271
500	152	1,19	128	183	1,15	159	214	1,11	192
700	126	1,17	107	152	1,14	133	175	1,11	158

Примечание. Значения \bar{K}_i приведены для условий чистого газа, т. е. при концентрации аргона, равной 1, а значения K_i и γ_i'' — для метанового газа, концентрация аргона в котором близка к 0.

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ K_i АРГОНА В СИСТЕМЕ
АРГОН — УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ — ВОДА И КОЭФФИЦИЕНТЫ
АКТИВНОСТИ γ_i'' АРГОНА В СМЕСИ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА
(ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ АРГОНА В СМЕСИ, БЛИЗКОЙ К НУЛЮ)

Давление, атм	Температура, °С					
	32		50		75	
	γ_i''	K_i	γ_i''	K_i	γ_i''	K_i
50	1,11	860	1,07	1060	1,05	1270
75	2,36	312	1,22	715	1,12	895
100	2,38	218	1,45	428	1,24	581
150	2,12	174	1,67	263	1,40	360
200	1,92	154	1,60	218	1,47	275
300	1,70	131	1,54	168	—	—
400	1,62	118	1,47	150	1,43	174
500	1,58	102	1,47	124	1,43	147
700	1,58	84	1,50	101	—	—

Примечание. Значения γ_i'' вычислены нами с помощью уравнения (19), а значения K_i — по формуле (20).

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ K_i ГЕЛИЯ В СИСТЕМАХ
 ГЕЛИЙ—МЕТАН—ВОДА, ГЕЛИЙ—АЗОТ—ВОДА И
 ГЕЛИЙ—УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ—ВОДА И КОЭФФИЦИЕНТЫ
 АКТИВНОСТИ γ_i ГЕЛИЯ В СМЕСИ С CH_4 , N_2 И CO_2 ПРИ
 КОНЦЕНТРАЦИИ ГЕЛИЯ В СМЕСЯХ, СТРЕМЯЩЕЙСЯ К НУЛЮ
 [169, 195]

Давление, атм	Температура, °С	Газ					
		метановый		азотный		углекислый	
		K_i	γ_i	K_i	γ_i	K_i	γ_i
50	25	2400	1,21	2680	1,08	—	—
	32	—	—	—	—	2140	1,33
	50	2400	1,15	2580	1,07	2140	1,29
	75	2300	1,10	2440	1,04	2140	1,18
	100	1900	1,09	—	—	—	—
75	25	—	—	—	—	—	—
	32	—	—	—	—	505	3,77
	50	—	—	—	—	1120	1,65
	75	—	—	—	—	1220	1,39
	100	—	—	—	—	—	—
100	25	960	1,53	1360	1,15	—	—
	32	—	—	—	—	205	7,05
	50	1100	1,32	1215	1,16	465	3,03
	75	1100	1,20	1170	1,09	690	1,86
	100	900	1,18	—	—	—	—
150	25	520	1,88	825	1,19	—	—
	32	—	—	—	—	139	7,12
	50	630	1,53	790	1,20	212	4,48
	75	640	1,35	780	1,12	345	2,54
	100	615	1,30	—	—	—	—
200	25	330	2,27	605	1,23	—	—
	32	—	—	—	—	110	6,68
	50	410	1,74	585	1,22	135	5,26
	75	440	1,49	585	1,12	205	3,16
	100	390	1,39	—	—	—	—
300	25	190	2,69	415	1,25	—	—
	32	—	—	—	—	79	6,41
	50	250	2,00	410	1,22	105	4,71
	75	260	1,67	410	1,06	125	3,44
	100	245	1,52	—	—	—	—
500	25	110	2,89	275	1,15	—	—
	32	—	—	—	—	46	7,00
	50	140	2,15	290	1,06	60	5,00
	75	160	1,79	360	0,81	75	3,86
	100	140	1,62	—	—	—	—
700	25	80	2,87	250	0,95	—	—
	32	—	—	—	—	31	7,58
	50	100	2,12	280	0,80	43	5,20
	75	120	1,76	350	0,59	48	4,24
	100	110	1,57	—	—	—	—

Примечание. Значения $\gamma_{\text{He}}^{\text{CH}_4}$ при +100° С, $\gamma_{\text{He}}^{\text{N}_2}$ и $\gamma_{\text{He}}^{\text{CO}_2}$ при всех температурах определены расчетными методами 1169, 1721, и поэтому значения $K_{\text{He}}^{\text{CH}_4}$ при +100° С, $K_{\text{He}}^{\text{N}_2}$ и $K_{\text{He}}^{\text{CO}_2}$ при всех температурах должны считаться предварительными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акрамходжаев А. М. Главная фаза газообразования. — «Узб. геол. журн.», 1973, № 6, с. 3—9.
2. Алексеев Ф. А., Готтих Р. П., Лебедев В. С. Использование ядерных методов в нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1973. 383 с.
3. Алексеев Ф. А., Лебедев В. С., Овсянников В. М. Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения. М., «Недра», 1973. 89 с.
4. Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта. М., Гостоптехиздат, 1962. 378 с.
5. Анищенко Л. А. Классификация закономерного изменения и распространенности газов в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. — «Геология нефти и газа», 1971, № 3, с. 56—61.
6. Аникиев К. А. Прогноз сверхвысоких пластовых давлений и совершенствование глубокого бурения на нефть и газ. Л., «Недра», 1971. 166 с.
7. Анисимов Л. А. Закономерности распространения сероводорода в осадочной толще. — «Сов. геология», 1970, № 3, с. 75—84.
8. Анисимов Л. А. Условия формирования залежей газа с высоким содержанием сероводорода. — «Нефтегаз. геология и геофизика», 1972, с. 26—30.
9. Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах. — Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 5, с. 1197—1199. Авт.: Б. А. Мамырин, И. Н. Толстихин, Г. С. Ануфриев, И. Л. Каменский.
10. Антонов П. Л. О диффузионной проницаемости некоторых глинистых пород. — В кн.: Геохимические методы поисков нефти и газа. М.—Л., 1954, с. 39—55.
11. Антонов П. Л. О масштабах диффузионной проницаемости горных пород. — В кн.: Прямые методы поисков нефти и газа. М., 1964, с. 5—13.
12. Антонов П. Л. Дальность и продолжительность диффузии газов из залежей в законтурные воды. — «Газ. пром-сть», 1963, № 9, с. 1—6.
13. Афанасьева А. И. Исследование химического состава газов угольных и рудных месторождений Норильского района методом газовой хроматографии. Автореф. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1970. 36 с.
14. Аширов К. Б., Прончук В. П. О причинах отсутствия равновесия в газонефтяных залежах. — «Труды Пермского филиала Гипростокнефть», 1969, вып. 4, с. 232—242.

15. Аширов К. Б., Прончук В. П. К вопросу об условиях образования газовых шапок в девонских нефтяных залежах Урало-Поволжья. — Там же, с. 243—249.

16. Аширов К. Б., Данилов В. Н., Сурудин В. М. Распределение гелия по стратиграфическому разрезу многопластовых нефтяных месторождений Куйбышевской области. — «Труды Гипровостокнефть», 1973, вып. 17, с. 246—248.

17. Бакиров А. А., Варенцов М. И., Бакиров Э. А. Нефтегазоносные провинции и области зарубежных стран. М., «Недра», 1971. 541 с.

18. Бакиров А. А. Геологические основы прогнозирования нефтегазоносности недр. М., «Недра», 1973. 344 с.

19. Башорин В. И. Опыт применения гелиевой съемки для изучения разрывной тектоники Среднего Зауралья. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1971, вып. 298, с. 103—108.

20. Башарина Л. А., Мархинин Е. К. Вулканические газы как производные легучих магматической магмы. — В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., 1971, с. 354—359.

21. Белихова В. Ф., Лейбин Э. Л. Особенности изменения давления насыщения в залежах нефти полуострова Мангышлак. — «Нефтепромысл. дело», 1972, № 4, с. 3—5.

22. Белоусов В. В. О происхождении азота природных газовых струй. — В кн.: Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. М., 1936, с. 345—360.

23. Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. Л., ОНТИ, 1937. 143 с.

24. Белякова Е. Е. Закономерности изменения упругостей растворенных в воде газов в зависимости от положения контура нефтегазоносности. — «Информ. сб. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», 1955, № 1, с. 99—103.

25. Бетелев Н. П. О наличии водорода в составе природного газа на юго-восточном Устюрте. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 6, с. 1422—1425.

26. Ботнева Т. А., Панкина Р. Г., Соколов В. А. Геохимия нефтяных попутных газов. М., «Недра», 1966. 202 с.

27. Боровко Н. Н. Обобщенный логнормальный закон распределения содержания химических элементов в породах и рудах. — «Геохимия», 1964, № 3, с. 282—288.

28. Букин И. В., Пашаева М. А. Условие образования и распределения углеводородных газов в угольных пластах. — «Геология и геофизика», 1971, № 12, с. 125—130.

29. Булашевич Ю. П., Башорин В. Н. О приуроченности высоких концентраций гелия в подземных водах к прослеживанию разрывных нарушений. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 201, № 4, с. 840—842.

30. Бухникашвили А. В. К вопросу о математизации геологии. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1972, № 1, с. 3—15.

31. Вассоевич Н. Б. Спутник полевого геолога-нефтяника. Т. 2. Л., Гостортехиздат, 1954. 564 с.

32. Вассоевич Н. Б. Вопросы образования нефти. «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1958, вып. 128. 389 с.

33. Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние). — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 11, с. 135—156.

34. Вассоевич Н. Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В кн.: Природа органического вещества современных осадков. М., 1973, с. 11—59.

35. Вебер В. В. Нефтеносные свиты и их современные аналоги. М., «Недра», 1973. 280 с.

36. Великовский А. С., Саввина Г. Д., Темин Л. С. О происхождении газа месторождений севера Тюменской области. — «Геология нефти и газа», 1968, № 2, с. 58—60.

37. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. 4, кн. 2. М., изд-во АН СССР, 1960. 650 с.
38. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959. 44 с.
39. Виноградов А. П., Флоренский К. П., Волюнец В. Ф. Аммиак в метеоритах и изверженных горных породах. — «Геохимия», 1963, № 10, с. 875—885.
40. Виноградов А. П. Газовый режим Земли. — В кн.: Химия земной коры. Т. 2. М., 1964, с. 5—21.
41. Виноградов В. И., Шонин Л. Л., Аракопьянц М. М. Изотопный состав вулканического аргона. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 170, № 4, с. 932—935.
42. Вистелиус А. Б. Проблемы математической геологии. Модели процессов и парагенетический анализ. — «Геология и геофизика», 1963, № 7, с. 3—16.
43. Возможности образования газогидратных залежей природных газов в природной зоне морей и океанов. — «Геология и геофизика», 1973, № 4, с. 3—6. Авт.: Ю. Ф. Макогон, А. А. Трофимук, В. П. Царев, Н. В. Черский.
44. Войтов Г. И. О газоносности рудных месторождений. — «Горн. журн.», 1965, № 8, с. 68—70.
45. Войтов Г. И. О химическом составе газов Кривого Рога. — «Геохимия», 1971, № 11, с. 1324—1331.
46. Волков И. И., Севастьянов В. Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968, с. 134—182.
47. Волюнец В. Ф., Задорожный И. К., Флоренский К. П. Об изотопном составе азота в земной коре. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 587—593.
48. Волюнец В. Ф., Задорожный И. К., Флоренский К. П. Изучение изотопного состава компонентов вулканических экогалляний в связи с проблемой их генезиса. — В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., 1971, с. 364—368.
49. Волюнец В. Ф., Суцеевская Г. М. Азот в гидротермальном процессе. — «Геохимия», 1972, № 1, с. 58—63.
50. Воронин Ю. А., Алабин Б. К., Гольдин С. В. Геология и математика. Методологические, теоретические и организационные вопросы геологии, связанные с применением математических методов и ЭВМ. Новосибирск, «Наука», 1967. 253 с.
51. Воронин Ю. А., Ионина Н. А., Каратаева Г. Н. Геология и математика. Задачи диагноза и распознавания в геологии, геохимии и геофизике. Новосибирск, «Наука», 1970. 224 с.
52. Воронов А. Н. Применение энтропии для определения достаточности информации в геохимии. — «Геохимия», 1968, № 11, с. 1404—1406.
53. Воронов А. Н., Тихомиров В. В., Тихомирова В. Г. Удельный дебит поступления гелия в поровое пространство осадочной толщи. — «Геохимия», 1969, № 4, с. 505—507.
54. Воронов А. Н., Вишнякова Г. И. Закономерности распределения азота в подземных флюидах Русской платформы. «Сов. геология», 1970, № 2, с. 50—59.
55. Воронов А. Н., Прасолов Э. М. Оценка точности определения концентрации радиогенного аргона в природных газах. — «Геохимия», 1971, № 5, с. 620—624.
56. Воронов А. Н. Результаты дисперсионного анализа концентраций инертных газов в газовых залежах Нижнего Поволжья. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та, 1971, вып. 298, с. 158—167.
57. Воронов А. Н., Якуцени В. П. Количественные соотношения инертных газов и возраст подземных флюидов. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та, 1971, вып. 298, с. 58—64.
58. Воронов А. Н., Прасолов Э. М. Радиогенный аргон

в газовых залежах Северо-Востока Волго-Уральской нефтегазоносной области. «Геохимия», 1974, № 11, с. 1700—1710.

59. Воронов А. Н., Прасолов Э. М., Тихомиров В. В. Соотношение радиогенных изотопов аргона и гелия в газовых залежах. — «Геохимия», 1974, № 12, с. 1842—1855.

60. Высоцкий И. В. Основы геологии природного газа. М., Гостоптехиздат, 1954. 384 с.

61. Высоцкий И. В., Оленин В. Б. Глубинная зональность в распределении скоплений углеводородов. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1964, № 6, с. 20—27.

62. Гаврилов Ю. Я., Кулибакина И. Б., Теплинский Г. И. О формировании залежей углеводородов Марковского месторождения. — «Геология нефти и газа», 1971, № 2, с. 30—31.

63. Гаврилов Е. Я., Журов Ю. А., Теплинский Г. И. О связи изотопного состава аргона и углерода в природных газах. — «Докл. АН СССР», т. 206, № 2, с. 448—451.

64. Гаврилов Е. Н., Теплинский Г. И. Распределение изотопов аргона в углеводородных газах. — «Геохимия», 1973, № 4, с. 559—569.

65. Гаврилов Е. Я., Журов Ю. А., Теплинский Г. И. Изотопный состав углерода углекислоты в углеводородных газах. — В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1974, с. 79—81.

66. Гайсинский М. Н., Адлов Ж. П. Радиохимический словарь элементов. М., Атомиздат, 1968. 256 с.

67. Галимов Э. М. Изотопы углерода в геологии. — В кн.: Доклады на Всесоюзном симпозиуме по применению стабильных изотопов в геологии. М., 1966, с. 30—32.

68. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., «Недра», 1968. 224 с.

69. Галимов Э. М., Ивлев А. А., Кузнецова Н. Г. Изотопный состав углерода газообразных углеводородов нефти и некоторые вопросы их генезиса. — «Геохимия», 1970, № 7, с. 818—828.

70. Галимов Э. М. Изотопный состав углерода почвенной CO_2 . — «Геохимия», 1966, № 9, с. 1110—1118.

71. Галимов Э. М. Об эволюции углерода Земли. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 530—536.

72. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1973. 384 с.

73. Газоносность подземных вод протерозой-палеозойских отложений Русской платформы. — «Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол.», 1974, № 3, с. 97—108. Авт.: Л. М. Зорькин, Е. В. Стадник, В. К. Сотников, Г. А. Юрин.

74. Гелий как геохимический критерий оценки некоторых особенностей тектонического строения месторождений углеводородных газов Туранской плиты. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1971, вып. 298, с. 134—142. Авт.: Э. А. Бакиров, Р. И. Быков, М. Г. Гуревич и др.

75. Геохимическая дисперсия гелия по площади ряда нефтяных залежей Удмуртской АССР. — «Труды Гипровостокнефть», 1973, вып. 17, с. 248—250. Авт.: К. Б. Аширов, Н. И. Данилова, А. Я. Литовченко, О. А. Малахова.

76. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1954. 428 с. Авт.: М. И. Суббота, А. А. Карцев, Э. А. Табасаранский, Г. А. Могилевский.

77. Герлинг Э. К., Левский Л. К. О происхождении инертных газов в каменных метеоритах. ДАН СССР, т. 110, 1956, № 5, с. 750—753.

78. Герлинг Э. К. Современное состояние аргонного метода определения возраста и его применение в геологии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1964. 132 с.

79. Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1955, № 6, с. 70—81.

80. Главная фаза нефтеобразования. — «Вестник Моск. ун-та. Сер. геол.», 1969, № 6, с. 3—27. Авт.: Н. Б. Вассоевич, Н. В. Корчагина, Н. В. Лопатин и др.

81. Говертон М. Т. Термодинамика для инженеров. М., «Металлургия», 1966. 327 с.

82. Голубев А. А., Кравцов А. И., Чухрий В. С. О наличии водорода в спонтанных газах и угольных пластах юго-западной части Доббасса. — «Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка», 1973, № 1, с. 99—103.

83. Гольдберг Ю. П. Об учете неоднородностей при статистическом анализе геохимических полей. — «Геохимия», 1970, № 9, с. 1135—1139.

84. Гончаров А. И. Природа газов в соляных отложениях Прикарпатья. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол.-минер. науч. Киев, 1949.

85. Гончаров В. С., Гончаров Э. С., Хельквист В. Г. Некоторые геологические факторы, определяющие непостоянство концентрации сероводорода в газовых залежах. — «Газ. пром-сть», 1972, № 4, с. 8—11.

86. Горбушина Л. В., Тыминский В. Г. О методе определения возраста по гелий-аргоновому методу. — «Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка», 1973, № 1, с. 109—111.

87. Гороян В. И. Изучение процесса разгазирования нефти. М., Гостоптехиздат, 1963. 107 с.

88. Гринберг И. В., Петриховская М. Е. К исследованию генетических соотношений изотопного состава водорода (H/D) в минералах органического и неорганического происхождения. — «Геол. журн.», 1957, т. 17, вып. 4, с. 64—69.

89. Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л. «Недра», 1972. 271 с.

90. Гуревич М. Г. Обнаружение водорода в газах угольных месторождений Кузбасса. — «Докл. АН СССР. Нов. сер.», 1946, т. 52, № 4, с. 51—54.

91. Гуревич М. С. О генезисе природного азотного газа. — В кн.: Материалы по гидрогеохимии и поисковой гидрогеологии. Л., 1968, с. 123—134.

92. Гуревич М. С. Изотопный состав аргона природных газов и его геохимическое значение. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та. Нов. сер.», 1968, вып. 134. 159 с.

93. Гуревич М. Г. О генезисе свободного углекислого газа и нефти. — В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений, М., 1972, с. 389—392.

94. Гуцало Л. К. Нефтегазопромысловое значение и природа гелиенасыщенности подземных вод ДДВ. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1966, № 9, с. 111—116.

95. Гуцало Л. К. О достоверности определения «возраста» нефти по содержанию в них редких газов. — В кн.: Условия формирования и закономерности размещения газовых месторождений на Украине. Киев, 1967, с. 144—148.

96. Гуцало Л. К. Радиолит воды как источник свободного кислорода в подземной гидросфере. — «Геохимия», 1971, № 12, с. 1473—1481.

97. Двали М. Ф. Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1963, вып. 211, с. 379.

98. Дементьев Л. Ф. Статистические методы обработки и анализа промыслово-геологических данных. М., «Недра», 1966. 206 с.

99. Дементьев Л. Ф. Некоторые методологические вопросы нефтегазопромысловой геологии. — «Труды Пермского филиала Гипровостокнефть», 1969, вып. 4, с. 37—58.

100. Дегенс Э. Т. Диагенез (и катагенез) органического вещества. В кн.: «Диагенез и катагенез осадочных образований». М. «Мир», 1974, с. 307—352.

101. Джиллиленд Е. Р., Салливен Т. Е. Летучесть газовых смесей. — В кн. Фазовые равновесия легких углеводородов. М., 1958, с. 66—75.

102. Дорогокупец Т. И. Определение неона в пластовых газах. — В кн.: Новое в ядерной геофизике и геохимии. М., 1974, с. 108—173.

103. Дуброва Н. В., Несмелова З. Н. Изотопный состав углерода природного метана. — «Геохимия», 1968, № 9, с. 1066—1071.

104. Жигалин Б. И. Возраст подземных вод и природных газов мезозойских отложений Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна. — «Геология нефти и газа», 1967, № 4, с. 42—47.

105. Зайки Н. Г. Некоторые статистические характеристики природных газов. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та ядерн. геологии и геофизики», 1971, вып. 10, с. 83—96.

106. Закономерности изменения состава попутных газов по стратиграфическому разрезу. — «Геология нефти и газа», 1959, № 1, с. 55—63. Авт.: С. П. Максимов, Н. А. Еременко, А. А. Жуховицкий и др.

107. Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Под ред. А. А. Трофимука, Э. Э. Фотияди, Ф. Г. Грари. М., «Недра», 1972. 312 с.

108. Закономерности распределения метана в угольных месторождениях. М., «Наука», 1973. 148 с. Авт.: А. Э. Петросян, Г. Д. Лидин, А. М. Дмитриев, Н. Н. Куликова.

109. Зверев И. Д. Содержание радиогенного аргона в свободных, попутных и водорастворенных газах месторождений Куйбышевской и Оренбургской областей. — «Труды Куйбышевск. науч.-исслед. ин-та нефт. пром-сти», 1965, вып. 29, с. 138—144.

110. Зингер А. С. Газогидрохимические критерии нефтегазоносности локальных структур. Саратов, 1966. 475 с.

111. Зингер А. С., Жутюват А. К., Кудинова А. С. Ореолы рассеяния нефтяных и газовых залежей. Саратов, 1973. 212 с.

112. Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М., «Недра», 1973. 224 с.

113. Иванчук П. П. Роль гидровулканизма в формировании газоконденсатных и газонефтяных месторождений. М., «Недра», 1974. 171 с.

114. Ивенс Е. Б. Получение и применение бутадиена и изобутана. — В кн.: Введение в нефтехимию. Л., 1962, с. 102—120.

115. Изменение концентрации сероводорода в газе массивной залежи Коробковского месторождения. — «Газ. пром-сть», 1973, № 7, с. 2—4. Авт.: О. М. Смирнов, П. В. Михальков, Р. А. Володькина, В. Н. Винокуров.

116. Изотопный состав гелия в некоторых горных породах. — «Геохимия», 1971, № 10, с. 1209—1217. Авт.: Э. К. Герлинг, Б. А. Мамырин, И. Н. Толстихин, С. З. Яковлева.

117. Изотопный состав гелия термальных источников Исландии. — «Геохимия», 1972, № 11, с. 1396. Авт. Б. А. Мамырин, И. Н. Толстихин, Г. С. Ануфриев, И. Л. Каменский.

118. Изотопный состав углерода, серы и аргона в газах Оренбургского газоконденсатного месторождения. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970, с. 81—82. Авт.: Е. Я. Гаврилов, В. А. Гриненко, Ю. А. Журов и др.

119. Изотопный состав углерода углеродсодержащих газов (CH_4 и CO_2) грязевых вулканов Керченско-Таманской области. — «Геохимия», 1970. № 2, с. 243—247. Авт.: С. Д. Гемп, Н. В. Дуброва, З. Н. Несмелова и др.

120. Изотопный состав H , O , C , Ar , Не термальных вод и газов Курило-Камчатской вулканической области как показатель условий их

формирования. — «Геохимия», 1973, № 2, с. 180—189. Авт.: Е. А. Басков, В. Е. Ветштейн, С. Н. Суриков и др.

121. Изотопы аргона и гелия в природных углеводородных газах. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 608—619. Авт.: Э. К. Герлинг, И. Н. Толстухин, Н. А. Шуколюков и др.

122. Изотопы гелия в природе. — «Геохимия», 1971, № 8, с. 914—931. Авт.: И. Л. Каменский, В. П. Якуцени, Б. А. Мамырин и др.

123. Использование изотопов Ag, Ne для изучения истории природных газов. — В кн.: Методика палеогидрогеологических исследований, Ашхабад, 1970, с. 300—309. Авт.: Э. К. Герлинг, И. Н. Толстухин, Ю. А. Шуколюков, И. Л. Каменский.

124. Использование стабильных изотопов водорода и аргона для изучения условий водообмена в Амударьинском нефтегазоносном бассейне. — «Геология нефти и газа», 1972, № 8, с. 52—57. Авт.: В. С. Брезгунов, Л. С. Власова, Е. Я. Гаврилов и др.

125. Историко-геолого-геохимический метод оценки перспектив нефтегазоносности осадочных бассейнов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 11, с. 56—60. Авт.: Н. Б. Вассоевич, И. В. Высоцкий, Ю. И. Корчагина, Б. А. Соколов.

126. Каменский И. Л., Прасолов Э. М., Тихомиров В. В. О ювенильных компонентах в газовых залежах Сахалина (по изотопным данным). — «Геохимия», 1974, № 8, с. 1226—1231.

127. Капченко Л. Н., Рогозина Е. А., Соколова Н. Я. Микровключенные газы в солях Индерского соляного купола (Прикаспий). — «Геология нефти и газа», 1973, № 5, с. 71—75.

128. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 468 с.

129. Каримов А. К. О вероятных количествах углеводородов, выделяющихся при карбонизации органического вещества. — «Геология нефти и газа», 1964, № 12, с. 18—22.

130. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969. 269 с.

131. Киреев В. А. Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1956. 832 с.

132. Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. Л., «Химия», 1968, 432 с.

133. Козлов А. Л. Вопросы геохимии природных газов и генезис гелиевых месторождений. — В кн.: Вопросы геохимии гелиеносных газов и условия накопления гелия в земной коре. М.—Л., 1940, с. 4—48.

134. Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1950. 167 с.

135. Козлов А. Л. О закономерностях формирования и размещения нефтяных и газовых залежей. М., Гостоптехиздат, 1959. 163 с.

136. Козлов В. П., Токарев Л. В. Масштабы газообразования в осадочных толщах (на примере Донецкого бассейна). — «Сов. геология», 1961, № 7, с. 19—33.

137. Конторович А. Э., Рогозина Е. А. Масштабы образования углеводородных газов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. — «Труды Сиб. науч.-исслед. ин-та геологии, геофизики и минер. сырья», 1967, вып. 65, с. 13—25.

138. Конторович А. Э., Трофимук А. А. К методике изучения истории залежей нефти и газа. — «Геология нефти и газа», 1973, № 7, с. 18—24.

139. Конторович А. Э., Данилова В. П. Нефтегазообразование в угленосных осадочных толщах (на примере мезозойских и палеозойских отложений юга Западной и Средней Сибири). — «Труды Сиб. науч.-исслед. ин-та геологии, геофизики и минер. сырья; вып. 167, с. 73—82.

140. Корнаев М. З., Намиот А. Ю. Растворимость гемологов метана из смесей с азотом в воде. — «Газ. пром-сть», 1967, № 8, с. 15—18.

141. Королев В. Н. О применимости гелий-аргонового соотноше-

ния для определения возраста пластовых вод и природных газов. — «Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка», 1967, № 2, с. 96—98.

142. Корценштейн В. Н., Карасева А. И. К вопросу об условиях формирования месторождений углекислых минеральных вод. — «Геология и геофизика», 1962, № 5, с. 132—135.

143. Косенко Б. М., Янковская Г. Б. Новые данные о тяжелых углеводородных газах северо-западной части Донбасса. — «Геол. журн.», 1964, т. 24, № 4, с. 71—75.

144. Косенко Б. М. Газоносность угольных пластов среднего карбона юго-западной части Донбасса. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол.-минер. наук. Днепропетровск, 1969. 18 с.

145. Косенко Б. М. Изменение содержания метана и высших углеводородов в каменных углях и антрацитах Донбасса. — В кн.: Геология угольных месторождений. Т. 1. М., 1969, с. 129—135.

146. Кофанов К. П. Геохимическая классификация углеводородных газов. Труды Краснодарского филиала ВНИИнефтегаз, 1959, вып. 1, с. 279—298.

147. Кравцов А. И. Газоносность хибинских апатитовых месторождений. В кн.: Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр. М.—Л., изд-во АН СССР, 1961, с. 77—88.

148. Кравцов А. И., Войтов Г. И. О содержании водорода в свободных струях в Хибинах. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 5, с. 1190—1192.

149. Краткий справочник физико-химических величин. Л. «Химия», 1967. 180 с.

150. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., Госхимиздат, 1952. 168 с.

151. Круть И. А. Исследование оснований теоретической геологии. М., «Наука», 1973. 208 с.

152. Крылов А. Я., Силин Ю. И. Применение аргонового метода определения возраста для изучения миграции терригенных осадков. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 3, с. 642—644.

153. Крылов А. Я., Силин Ю. И. Применение аргонового метода определения возраста к обломочным осадочным породам. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1960, № 1, с. 56—66.

154. Кудрявцев Н. А. Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфизованных породах. М., Гостоптехиздат, 1959. 278 с.

155. Куликова Н. Н. О газоносности Балейских золоторудных месторождений. — «Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка», 1964, № 6, с. 18—21.

156. Кушко Л. М., Зверев Н. Д. О радиогенном происхождении аргона в составе природного нефтяного газа. — «Геология нефти и газа», 1962, № 9, с. 48—50.

157. Лагунова И. А. О генезисе углекислого газа в газах грязевых вулканов Керченско-Томашевской области. — «Геохимия», 1974, № 11, с. 1711—1716.

158. Ларин В. Н. О роли водорода в строении и развитии Земли. — «Науч. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов», 1974, вып. 6, с. 3—67.

159. Ларсен Г., Чилингар Дж. В. Введение. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., 1971, с. 9—26.

160. Лидин Г. Д. Зональное распределение природных газов в Донбассе. — «Изв. АН СССР. Отд. техн. наук», 1944, № 6, с. 337—345.

161. Лидин Г. Д. Учение о газах угольных месторождений СССР. М., 1968. 30 с.

162. Линецкий В. Ф. Роль глин в формировании залежей нефти и газа. — В кн.: Теоретические основы нефтяной геологии. Киев, 1962, с. 26—41.

143. Лисичкин С. М. Энергетические ресурсы и нефтегазовая промышленность мира. М., «Недра», 1974. 406 с.

164. Лобков В. А., Бескровный Н. С. Изотопный состав углерода в гидротермальных газах. — В кн.: Тезисы IV Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1972, с. 165.
165. Лондон Э. А., Бахвалов А. С. Взаимосвязь в распределении кислых и углеводородных компонентов в природных сероводородсодержащих газах. — «Геология нефти и газа», 1973, № 1, с. 49—56.
166. Лопатин Н. В. О главной фазе нефтеобразования. — «Изв. АН СССР, Сер. геол.», 1969, № 5, с. 69—76.
167. Львов М. С. Ресурсы природного газа СССР. М., «Недра», 1969. 223 с.
168. Мамуна В. Н. Пластовые нефти переходного состояния. Автореф. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М. 1958. 11 с.
169. Махмудов А. Х. Физико-химические закономерности формирования гелиевых месторождений. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол.-минер. наук. Л., 1969. 17 с.
170. Махмудов А. Х., Тихомиров В. В. Распределение гелия и аргона между газовой и жидкой фазами в пластовых условиях. — «Газ. дело», 1969, № 2, с. 12—15.
171. Махмудов А. Х., Петровская Н. Л. Оценка степени обогащения газовых залежей гелием. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1971, вып. 298, с. 65—71.
172. Махмудов А. Х. Растворимость гелия в смеси с азотом и углекислым газом в воде. — Там же, с. 72—84.
173. Махмудов А. Х., Якуцени В. П. Закономерности формирования промышленных гелиевых месторождений. Там же, с. 27—41.
174. Махмудов А. Х., Рогозина Е. А. Определение фазового состояния и давления флюидов в закрытых порах глинистых пород. — «Геология нефти и газа», 1973, № 1, с. 43—45.
175. Мацуо С. О. О происхождении вулканических газов. В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов, М., 1965, с. 61—77.
176. Мельников Н. В. Минеральное топливо: ресурсы и расходы. — «Наука и жизнь», 1974, № 5, с. 7—9.
177. Метаморфизм осадочных толщ и «углекислое дыхание» земной коры. — «Сов. геология», 1973, № 5, с. 3—11. Авт. А. В. Сидоренко, О. М. Розен, В. А. Теняков, Г. Б. Гиммельфарб.
178. Миловский А. В., Волюнец В. Ф. Азот в метаморфических породах. — «Геохимия», 1966, № 8, с. 936—942.
179. Миловский А. В., Волюнец В. Ф. О взаимных тенденциях в содержании азота и аргона в породах различной степени метаморфизма. — «Геохимия», 1970. № 9, с. 1118—1121.
180. Митин М. Н. Способы расчета возраста пластовой воды по содержанию в ней редких газов. — В кн.: Материалы по геологии районов Русской платформы и Северного Кавказа и методические вопросы нефтяной геологии. Л., 1956, с. 233—246.
181. Митрофанов В. З. К вопросу применения масс-спектральных данных при изучении времени формирования газовых залежей Арчедино-Донской зоны поднятий. — В кн.: Вопросы геохимии и гидрогеологии Волгоградской области. Волгоград, 1965, с. 10—17.
182. Митрофанов В. З. О возрасте подземных (пластовых) вод Волгоградского Поволжья. — «Геохимия», 1965, № 5, с. 624—626.
183. Мишнина Т. А., Авдеева О. И., Божковская Т. К. Растворимость газов в природных водах в зависимости от температуры, давления и солевого состава. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», 1961, вып. 46, с. 93—100.
184. Молчанов В. И., Архипенко Д. К., Шаркова Г. М. Проблема генезиса свободной воды в связи с формированием осадочной толщи. — В кн.: Генезис и классификация осадочных пород. М., 1968, с. 175—178.
185. Морозова И. М., Ашкинадзе Г. Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., «Наука», 1971. 121 с.

186. Мустафьяков А. Н. Классификация углеводородов по фазовому состоянию и соотношению объемов газообразных и жидких фаз в пласте. — «Геология нефти и газа», 1962, № 12, с. 47—50.

187. Мухин Ю. В. Растворенный азот как критерий нефтеносности. — «Нефтегаз. геология и геофизика», 1973, № 12, с. 23—26.

188. Наибов О. Ш. К вопросу взаимодействия радиоактивных элементов с органическими веществами в земной коре. — В кн.: Материалы научно-теоретической конференции молодых ученых. Кн. 3. Баку, 1967, с. 45—46.

189. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960. 430 с.

190. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Фазовые равновесия в системах пластовая вода—природный газ. — «Газ. пром-сть», 1958, № 1, с. 3—11.

191. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Коэффициент активности для расчетов растворимости природных нефтяных газов в воде. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива», 1958, вып. 15, с. 202—210.

192. Намиот А. Ю. Изменение газового состава нефтяных и газовых залежей в результате растворения газов в воде. — «Газ. пром-сть», 1959, № 8, с. 8—12.

193. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Расчет растворимости природного газа в пластовых водах. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та по добыче нефти», 1959, вып. 21, с. 212—244.

194. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость в воде н-бутана, входящего в состав природного нефтяного газа. — «Науч.-техн. сб. по добыче нефти», 1959, вып. 7, с. 38—42.

195. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость в воде при высоких давлениях смесей гелия и метана. — «Науч.-техн. сб. по добыче нефти», 1962. Вып. 18, с. 82—91.

196. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость в воде аргона и его смесей с метаном при высоких давлениях. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива», 1962, вып. 34, с. 210—222.

197. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость газов в воде под давлением. М., Гостехиздат, 1963. 147 с.

198. Нарижная В. Е. Геохимия природных газов Средней Азии. М., «Недра», 1965. 268 с.

199. Неручев С. Г., Рогозина Е. А., Капченко Л. Н. Главная фаза газообразования — один из этапов катагенетической эволюции сапропелевого рассеянного органического вещества. — «Геология и геофизика», 1973, № 10, с. 14—16.

200. Несмелова З. Н. Геохимические особенности газов соленосных пород. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1961, вып. 174, с. 177—185.

201. Несмелова З. Н., Рогозина Е. А. К вопросу о водороде в природных газах. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1963, вып. 212, с. 27—35.

202. Несмелова З. Н., Рогозина Е. А., Соколова Н. Я. Газовая фаза органического вещества битуминозных аргиллитов Западно-Сибирской низменности. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1964, вып. 227, с. 95—100.

203. Несмелова З. Н., Солдатова К. С. О природе аргона в углеводородных газах. — «Геохимия», 1967, № 4, с. 452—460.

204. Некоторые особенности пространственных изменений качества нефтей и газов Русской платформы. — «Труды Камского отделения Всесоюз. науч.-исслед. геол. развед. нефт. ин-та», 1973, вып. 117, с. 222—242. Авт.: Н. А. Пьянков, А. З. Коблова, Г. А. Накорякова и др.

205. Несмелова З. Н., Солдатова К. С. Особенности изотопного состава некоторых легких элементов газов Урупского месторождения. — «Геохимия», 1970, № 8, с. 1004—1008.

206. Нестеров И. И., Салманов Ф. К., Шпильман К. А. Нефтяные и газовые месторождения Западной Сибири. М., «Недра», 1971. 463 с.
207. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. — «Труды Сиб. науч.-исслед. ин-та геологии, геофизики и минер. сырья. Сер. нефт. геол.», 1967, вып. 50. 224 с. Авт.: А. Э. Конторович, Н. М. Бабина, Л. И. Богородская и др.
208. Никонов В. Ф. О зависимости состава газовых залежей от глубины залегания. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 3, с. 710—711.
209. Никонов В. Ф. Изменение состава газов внутри газовых залежей. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 165, № 4, с. 927—929.
210. Никонов В. Ф. Кислород в подземных газах. — «Текущая информация нефтегаз. геологии и геофизики», 1966, № 18, с. 19—20.
211. Никонов В. Ф. Закономерности распространения гелия и гелиесодержащих газов в осадочных толщах земной коры. — «Сов. геология», 1969, № 10, с. 107—118.
212. Никонов В. Ф., Толстиков Г. А., Опанасенко Г. И. Закономерности распределения водорода в газах Западной Сибири. — «Труды Гипротюменьнефтегаз», 1971, вып. 5, с. 163—165.
213. Новиков Г. Ф., Капков Ю. И. Радиоактивные методы разведки. Л., «Недра», 1965. 760 с.
214. Новые исследования изотопной геохимии гелия. — В кн.: I Международный геохимический конгресс. Т. 1. М., 1972, с. 200—216. Авт.: Э. К. Герлинг, И. Н. Толстихин, Б. А. Мамырин и др.
215. Обнаружение залежи природного газа в твердом (газогидратном) состоянии. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 196, № 1, с. 203—206. Авт.: Ю. Ф. Макагон, Ф. А. Требин, А. А. Трофимук и др.
216. Овчинников А. М., Горбушина Л. В. Вопросы определения возраста подземных вод. — «Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка», 1965, № 2, с. 96—101.
217. О генезисе сероводорода Оренбургского газоконденсатного месторождения. — «Геология нефти и газа», 1971, № 1, с. 11—18. Авт.: Р. Т. Панкина, С. П. Максимов, И. А. Шпильман, Г. Я. Шутов.
218. О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом. — «Геология и геофизика», 1971, № 2, с. 3—14. Авт.: Н. С. Бескровный, С. И. Набоко, С. Ф. Главатских и др.
219. О происхождении азота в газах некоторых южных районов СССР. — «Геология нефти и газа», 1972, № 7, с. 64—68. Авт.: Н. А. Еременко, В. Ф. Волынец, С. П. Левшунова, И. А. Шмелев.
220. Опарин А. И. Возникновение и начальное развитие жизни. М., «Медицина», 1966. 203 с.
221. Осика Д. Г. О возрасте газов газонефтяных месторождений Северного Дагестана. — «Труды геол. ин-та Даг. отд-ния АН СССР», 1968, вып. 7, с. 193—194.
222. О составе газов Кривого Рога. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 196, № 1, с. 199—202. Авт.: Г. И. Войтов, В. С. Лебедев, Г. Б. Климович, И. А. Тарасов.
223. Оценка характера нефтегазоносности Западно-Сибирского бассейна осадконакопления на основе анализа процессов преобразования органического вещества и нефтей. — «Литология и геохимия нефтегаз. толщ Сибири и Дальнего Востока», 1969, № 5, с. 11—14. Авт.: В. Д. Наливкин, Г. П. Евсеев, И. А. Зеличенко и др.
224. Павлов А. Н. Об определении возраста подземных вод гелий-аргоновым методом. — «Сов. геология», 1970, № 10, с. 140—148.
225. Пахомов С. И., Киссин И. Г. Новые данные о геохимии углекислоты в глубинных подземных водах. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 180, № 1, с. 469—472.
226. Петерсилье И. А. Геология и геохимия природных газов щелочных массивов Кольского полуострова. М.—Л., «Наука», 1964. 160 с.

227. Петровская Н. Л. О влиянии докембрийского фундамента на гелиеносность газовой залежи. — «Геология нефти и газа», 1972, № 6, с. 63—66.

228. Петровская Н. Л. О величине гелий-азотного отношения в газовых залежах. — «Докл. АН СССР», 1973, т. 213, № 4, с. 941—943.

229. Печук И. М. Понижение газоносности некоторых высокометаморфизованных антрацитов с глубиной. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 169, № 4, с. 940—941.

230. Пиковский Ю. И. Некоторые особенности состава природных газов из нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра. — «Геология и геофизика», 1963, № 5, с. 59—67.

231. Прасолов Э. М., Толстихин И. Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в рисчоррите. — «Геохимия», 1969, № 2, с. 231—234.

232. Прасолов Э. М., Толстихин И. Н. Изотопы гелия и аргона в древнейших газах Земли. — В кн.: Тезисы доклада III Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1970, с. 23—24.

233. Прасолов Э. М., Толстихин И. Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в кварце. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3, с. 653—655.

234. Прасолов Э. М. Избыточный аргон в газовой-жидких включениях из минералов и горных пород. — В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., 1975, с. 153—176.

235. Преобразование сапропелевого рассеянного органического вещества на стадии диагенеза осадков. — «Докл. АН СССР», 1973, т. 212, № 4, с. 972—975. Авт.: С. Г. Неручев, Г. М. Парпарова, Е. М. Файзулина и др.

236. Применение магнитно-резонансного масс-спектрометра для изотопных анализов природного газа. — «Геохимия», 1969, № 5, с. 595—602. Авт.: Б. А. Мамырин, И. Н. Толстихин, Г. С. Ануфриев, И. Л. Каменский.

237. Проблемы геологии и ресурсов гелия. Л., «Недра», 1971. 215 с. (Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та, вып. 298).

238. Прозорович Г. Э. О перспективах открытия газоконденсатных месторождений на севере Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. — «Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений», 1973, № 11, с. 9—13.

239. Проявление азотисто-водородных газов в ультраосновных породах массива Сопча-Мончегорского плутона. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 194, № 2, с. 1190—1193. Авт.: И. А. Петерсилье, К. Д. Козинков, В. В. Беляев и др.

240. Пьянков Н. А. Физико-химическая характеристика нефтей и нефтяных газов Молотовского Прикамья и закономерности изменения их свойств. Автореф. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Молотов, 1957. 20 с.

241. Пьянков Н. А. Градиент упругости гелия и других газов как показатель направления миграционного потока углеводородов, формировавшего залежи нефти и газа в Приволжье. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1971, вып. 298, с. 129—133.

242. Раабен В. Ф. Характер изменения попутных газов в пределах Волго-Уральской области. — «Газ. пром-сть», 1962, № 7, с. 1—6.

243. Раабен В. Ф. Закономерности изменения свойств нефтей по стратиграфическому разрезу палеозоя в пределах Волго-Уральской области и методика их изучения. — «Сов. геология», 1963, № 5, с. 63—75.

244. Радченко О. А. Об особенностях химического преобразования ископаемого органического вещества различного генетического типа в процессе углефикации в связи с проблемой генезиса нефти. — «Химия тверд. топлива», 1969, № 1, с. 65—76.

245. Радиохимия и химия ядерных процессов. Л., Госхимиздат, 1960. 784 с. Авт.: Л. А. Макаров, В. Д. Нефедов, Е. Н. Текстер и др.

246. Развозжаева Э. А. Органическое вещество и летучие компоненты горных пород в процессе прогрессивного метаморфизма (на примере Патомского нагорья). Автореф. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1973. 26 с.

247. Разумовский Н. К. О значении логарифмически-нормального закона распределения частот в петрологии и геохимии. — «Докл. АН СССР», 1941, т. 33, № 1, с. 48—49.

248. Ранкама К. Изотопы в геологии. М., ИЛ, 1956. 464 с.

249. Рогозина Е. А. К вопросу о газовой фазе органического вещества пород. — «Геология нефти и газа», 1964, № 11, с. 51—55.

250. Рогозина Е. А. К вопросу об изменении углей различных генетических типов в процессе метаморфизма. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1966, № 2, с. 86—93.

251. Рогозина Е. А., Белонин М. Д. Зависимость углеводородного состава газовой фазы рассеянного органического вещества от его генетического типа (на примере мезозойских аргиллитов Западно-Сибирской низменности). — «Вопр. геохим. характеристики нефтематерин. параметров орган. вещества», 1968, № 8, с. 28—34.

252. Рогозина Е. А. Изменение пористости аргиллитов в зоне катагенеза. — «Геология нефти и газа», 1968, № 11, с. 33—35.

253. Рогозина Е. А. О балансовой стороне процесса углефикации рассеянного органического вещества пород. «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1970, вып. 279, с. 159—163.

254. Рогозина Е. А., Шапиро А. И. Газовые и низкокипящие компоненты рассеянного органического вещества пород и их генерации. — В кн.: Вопросы нефтегазообразования в осадочных бассейнах различного типа и возраста. Л., 1972, с. 66—85.

255. Родионов О. А. Общие принципы решения задач разграничения геологических объектов по комплексу признаков. — В кн. Математические методы в геологии и геологическая информация. М., 1972, с. 38—41.

256. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры. — «Геохимия», 1967, № 11, с. 1285—1309.

257. Ронов А. Б. Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. — В кн.: I Международный геохимический конгресс. Т. 4, кн. 1. М., 1973, с. 28—44.

258. Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Ярошевский А. А. К геохимической истории внешних оболочек Земли. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 88—98.

259. Ростовцев Н. Н., Попова В. Г. Методические указания для производства некоторых расчетов при обработке результатов анализов химического состава природных газов. — В кн.: Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Л., 1956, с. 155—168.

260. Руби В. В. Эволюция гидросферы и атмосферы в связи со специальным рассмотрением вероятного состава древней атмосферы. — В кн.: Земная кора. М., 1957, с. 650—671.

261. Рудаков Г. В. Азот и азотсодержание соединения в подземных водах, нефтях, нефтяных и природных газах, их природа и закономерности распространения. — В кн.: Проблема неорганического происхождения нефти. Киев, 1971, с. 191—202.

262. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. М., «Недра», 1965. 656 с. Авт.: Д. Л. Катц, Д. Корнелл, Р. Кобаяши и др.

263. Рыженко Б. Н., Малинин С. Д. К вопросу о выполнении «правил легучести» в системах $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, $\text{CO}_2\text{—N}_2$, $\text{CO}_2\text{—H}_2$. — «Геохимия», 1971, № 8, с. 899—914.

264. Савченко В. П. К вопросу о геохимии гелия. — «Природные газы», 1935, № 9, с. 53—108.

265. Савченко В. П. Законы, управляющие системой жидкость — газы, и их приложение для выяснения генезиса природных газов. — «Природные газы», 1936, № 11, с. 142—174.

266. Савченко В. П. Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием продуктов радиоактивного превращения изотопов. — «Геохимия», 1958, № 1, с. 14—21.
267. Савченко В. П. Методика направленных поисков газовых месторождений. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та природного газа», 1968, вып. 42/50, с. 5—51.
268. Самсонов В. В. Геолого-геохимические условия газообразования в осадочных комплексах южной части Сибирской платформы и принципы диагностики нефтегазоматеринских отложений. Автореф. на соиск. учен. степени докт. геол.-минер. наук, Иркутск, 1969. 46 с.
269. Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966. 487 с.
270. Свойство природных газов находится в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи. — В кн.: Открытия в СССР 1968—1969 г. М., 1970. 46 с. Авт.: В. Г. Васильев, Ю. Ф. Макогон, Ю. Ф. Требин и др.
271. Сейдж Б. Х. Термодинамика многокомпонентных систем. М., «Недра», 1969. 303 с.
272. Сивак А. С. Газоносность угольных отложений Норильского района. — «Труды науч.-исслед. ин-та геологии Арктики», 1962, вып. 121, с. 96—102.
273. Сидоренко М. А. Промышленность голубого топлива. — «Наука и жизнь», 1974, № 5, с. 12—13.
274. Синявский Е. И., Бусел Г. Ф. Залежи биогенного азота — показатели вертикальной миграции нефти и подземных вод. — «Геология нефти и газа», 1967, № 4, с. 47—50.
275. Смирнов С. И. Молекулярно-диффузионный массоперенос в подземных водах соленосных седиментационных бассейнов и его гидрогеохимическое значение. — «Сов. геология», 1970, № 4, с. 143—149.
276. Соколов В. А. Очерки генезиса нефти. М., Гостехиздат, 1948. 460 с.
277. Соколов В. А. Миграция газа и нефти. М., изд-во АН СССР, 1956. 352 с.
278. Соколов В. А. Эволюция атмосферы Земли. — В кн.: Возникновение жизни на Земле. М., 1957, с. 15—23.
279. Соколов В. А. Современные представления о происхождении и миграции нефти и газа. — В кн.: Новые исследования в области генезиса нефти и газа. М., 1965, с. 5—25.
280. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., «Недра», 1965. 276 с.
281. Соколов В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. М., «Недра», 1966. 300 с.
282. Соколов В. А. Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971. 336 с.
283. Солдатова К. С. Закономерности распределения радиогенного аргона в природных газах осадочной толщи в связи с нефтегазоносностью. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол.-минер. наук. Л., 1973. 20 с.
284. Спевак Ю. А. О растворенном газе IX горизонта Газлинского месторождения. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та природн. газа», 1962, вып. 15/23, с. 144—157.
285. Справочник химика. Т. 1. М., Госхимиздат, 1963. 1070 с.
286. Старобинец И. С. Классификация природных газов Ферганы по физико-химическим и геохимическим показателям. — «Докл. АН УзССР», 1962, № 4, с. 29—32.
287. Старобинец И. С. Геохимия нефтей и газов Средней Азии. Л., «Недра», 1966. 291 с.
288. Стейси Ф. Д. Физика Земли. М., «Мир», 1972. 342 с.
289. Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М. Образование осадков в современных водоемах. М., изд-во АН СССР, 1954. 792 с.

290. Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1955, № 1, с. 34—51.
291. Страхов Н. М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана. — «Литол. и полезн. ископ.», 1972, № 4, с. 65—92.
292. Строганов В. П. О главных фазах генерации газообразных и жидких углеводородов и условиях формирования зон нефте- и газонакопления. — «Сов. геология», 1973, № 9, с. 65—75.
293. Суббота М. И., Сардонников Н. М. О генезисе газа, состоящего из азота, окиси углерода и водорода, некоторых межгорных впадин северного Тянь-Шаня. — «Геохимия», 1968, № 5, с. 612—617.
294. Султанов Р. Г., Скрипка В. Г., Нампот А. Ю. Влагосодержание метана при высоких температурах и давлениях. — «Газ. пром-сть», 1971, № 4, с. 6—8.
295. Тезисы докладов Пятого Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. Ч. 1 и 2. М., 1974, с. 196, 237.
296. Терещенко В. А. Метод количественной оценки масштабов газовыделения. — «Геология нефти и газа», 1973, № 4, с. 29—34.
297. Терещенко В. А. Аргоновый дефицит в водах, ассоциирующихся с залежами газа. — «Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений», 1973, вып. 7, с. 21—28.
298. Тихомиров В. В., Махмудов А. Х. О точности оценки среднего процентного содержания и запасов гелия в природных газах. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1971, вып. 298, с. 168—174.
299. Тихомиров В. В., Махмудов А. Х., Якуцени В. П. О характере взаимосвязи между запасами гелия, азота и углеводородов в свободных газовых залежах. — «Геология нефти и газа», 1973, № 2, с. 17—21.
300. Тихомиров В. В. Применение инертных газов в изучении процессов газообразования. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол. минер. наук. Л., 1974. 23 с.
301. Тихомирова В. Г., Тихомиров В. В. Гелиеносность пластовых вод молодых платформ СССР. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 2, с. 116—120.
302. Токарев Л. В., Турыкин А. Ф. Оценка газогенерирующей способности осадочных образований (на примере мезокайнозой междуручья Рязано-Саратовского прогиба). — В кн.: Материалы по геологии газоносных районов СССР. М., 1967, с. 282—308.
303. Толстиков Г. А. К вопросу о происхождении углекислого газа в Западно-Сибирской низменности. — «Труды Зап.-Сиб. науч.-исслед. геол.-развед. нефт. ин-та», 1965, вып. 1, с. 171—175.
304. Толстихин И. Н., Шуколюков Ю. А., Войтов Г. И. Об изотопном составе аргона и ксенона из метановых газов Хибинского массива. — «Зап. Ленингр. горн. ин-та», 1966, т. 60, вып. 2, с. 111—113.
305. Толстихин И. Н., Каменский И. Л. О возможности определения возраста подземных вод тритий-гелий-3 методом. — «Геохимия», 1969, № 8, с. 1027—1029.
306. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. Особенности накопления природных газов в зонах гидратообразования Мирового океана. — «Докл. АН СССР», 1973, т. 212, № 4, с. 931—934.
307. Тыминский В. Г., Салменкова Н. А. Возможности применения гелиевого метода в нефтяной геологии. — «Нефтегаз. геология и геофизика», 1965, № 10, с. 10—14.
308. Условия существования залежей нефти и газа по данным об инертных газах. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1968, вып. 257. 78 с. Авт.: В. П. Якуцени, А. Х. Махмудов, В. В. Тихомиров, А. Н. Воронов.
309. Успенский В. А. Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1954, № 6, с. 94—101.

310. Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Л., Гостоптехиздат, 1956. 101 с.
311. Успенский В. А. Опыт реконструкции элементарного состава органического вещества на разных этапах литогенеза. — В кн.: Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, 1970, с. 52—71.
312. Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970. 312 с.
313. Успенская Н. Ю., Таусон Н. Н. Нефтегазоносные провинции и области зарубежных стран. М., «Недра», 1972. 295 с.
314. Фаас А. В., Сарманов О. В. О распределении процентных величин. — В кн.: Вопросы математической геологии. Л., 1968, с. 111—118.
315. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. М., Атомиздат, 1972. 352 с.
316. Филин А. С. Сравнительный гидрогеологический анализ мезозойских водоносных комплексов Терско-Сунженской и Прикумской нефтегазоносных областей. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол.-минер. наук. М., 1974. 20 с.
317. Флоренский К. П. О соотношениях инертных газов и азота в природных газах. — «Геохимия», 1956, № 3, с. 33—41.
318. Флоренский К. П. Инертные газы в геохимических исследованиях природных газов. — «Вестн. АН СССР», 1956, № 6, с. 92—94.
319. Формирование основных типов ископаемого органического вещества и их эволюция на последовательных этапах литогенеза. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., «Наука», 1973, с. 68—78. Авт.: В. А. Успенский, С. Г. Неручаев, О. А. Радченко и др.
320. Фридман А. И. Природные газы рудных месторождений. М., «Недра», 1970. 191 с.
321. Хант Дж. М. Геохимические данные об органическом веществе осадочных отложений. — В кн.: Геохимические исследования на нефть и газ. М., 1963, с. 63—75.
322. Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений в минералах на современном этапе. — В кн.: Минеральные микровключения. М., 1965, с. 74—261.
323. Хлопин В. Г. Избранные труды. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1957. 306 с.
324. Хмельевская Л. В. Глубинный водород и его роль в генезисе нефти. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1947, № 4, с. 107—116.
325. Хоуринг Т. К., Мур Г. Е. Азот, неон, аргон, криптон и ксенон в природном газе. — В кн.: Геохимический симпозиум при V Всемирном нефтяном конгрессе. М., 1960, с. 33—38.
326. Циклис Д. С. Расслоение газовых смесей. М., «Химия», 1969, 159 с.
327. Чердынцев В. В., Колесников Е. М., Лизорская И. В. Изотопный состав Ar природных газов. — «Геохимия», 1966, № 5, с. 604—605.
328. Чердынцев В. В., Шитов Ю. В. Избыток ^{36}Ar в вулканических газах СССР. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 618—620.
329. Череменицкий Г. А. Геотермия. Л., «Недра», 1972. 271 с.
330. Черемеников А. А. Растворимость инертных газов в нефтях. — «Геохим. сб.», 1951, № 2—3, с. 237—249.
331. Чистовский А. И. Распределение газовых компонентов между нефтью и пластовыми водами в палеозойских отложениях Куйбышевской области. — «Труды Куйбышевского науч.-исслед. ин-та нефт. пром-сти», 1965, вып. 31, с. 131—142.
332. Чистовский А. И. Об определении времени формирования залежей и возраста нефтей и газов. — «Геология нефти и газа», 1969, № 1, с. 32—35.

333. Шариф-Заде В. Б., Шуколюков Ю. А., Герлинг Э. К. Изотопы неона в радиоактивных минералах. — «Геохимия», 1972, № 3, с. 314—322.
334. Шорохов Н. Р. Некоторые новые данные о содержании водорода в осадочных породах. — В кн.: Геология и перспективы нефтегазоносности некоторых районов СССР. М., 1960, с. 264—277.
335. Шуколюков Ю. А., Толстихин И. Н. Ксенон, аргон и гелий в некоторых природных газах. — «Геохимия», 1965, № 7, с. 801—812.
336. Шуколюков Ю. А., Толстихин И. Н. Изотопы ксенона и аргона в древнейших породах Земли. — «Геохимия», 1965, № 10, с. 1179—1185.
337. Шуколюков Ю. А. Деление ядер урана в природе. М., Атомиздат, 1970. 270 с.
338. Шуколюков Ю. А., Левский Л. К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., Атомиздат, 1972. 336 с.
339. Шуколюков Ю. А., Шариф-Заде В. Б., Ашкинадзе Г. Ш. Изотопы неона в природных газах. — «Геохимия», 1973, № 4, с. 473—483.
340. Шурьгин А. М. К вопросу о формализации геологических понятий. — «Сов. геология», 1966, № 12, с. 129—132.
341. Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М., «Наука», 1974. 219 с.
342. Элинсон М. М. Газоносность пород, вмещающих угольные пласты. — В кн.: Рудничная аэрология и безопасность труда в шахтах. М., 1949, с. 280—299.
343. Элинсон М. М. Основные закономерности изменения газоносности угольных пластов. — «Труды Моск. геол. развед. ин-та», 1961, т. 27, с. 226—234.
344. Юрэй Г. Термодинамика реакций изотопного обмена. — В кн.: Химия изотопов. М., 1948, с. 86—133.
345. Ядерная геология. М., ИЛ, 1956, 554 с.
346. Яковлев Ю. И. Газоносность подземных вод средней полосы Русской платформы и использование ее для оценки перспектив нефтегазоносности. Автореф. на соиск. учен. степени канд. геол.-минер. наук. М., 1967. 23 с.
347. Якуцени В. П. Принципы классификации природных газов по степени их гелиенасыщенности. — «Геология нефти и газа», 1965, № 8, с. 48—53.
348. Якуцени В. П. Геология гелия. Л., «Недра», 1968. 232 с.
349. Якуцени В. П. Использование гелий-аргонового соотношения при выполнении условий водообмена. — «Бюл. ОНТИ ВИАМС. Сер. гидрогеол. исследований в нефт. геологии», 1969, № 5, с. 9—17.
350. Якуцени В. П., Воронов А. Н., Тихомиров В. В. К вопросу определения возраста залежей по гелий-аргоновому соотношению. — «Бюл. комиссии по определению абсолютного возраста геол. формаций», 1970, № 9, с. 111—115.
351. Якуцени В. П., Воронов А. Н. Количественные соотношения инертных газов и возраст подземных флюидов. — «Труды Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1971, вып. 298, с. 58—64.
352. Ahrens L. H. The lognormal distribution of the elements. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1954, vol. 5, № 2, p. 49—73.
353. Baur W. H., Wlotzka F. Nitrogen. Handbook of Geochemistry. Vol. 2, p. 3. Berlin-Heidelberg — N. Y., 1972.
354. Beattie J., Bridgeman O. A new equation of state fluids. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1928, vol. 50, № 12, p. 3151—3157.
355. Beebe V. W., Bruce F. Curtis. Natural gases of North America — a Summary. In: Natural gases of North America. Tulsa (Okla), 1968, p. 2245—2350.
356. Bennett G. A., Manuel O. K. Xenon in natural gases. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1970, vol. 34, № 5, p. 593—610.

357. B o o t o G., C a r e r i G., S a n t a n g e l o M. Argon isotopes in natural gases. — «Nuovo cimento», 1952, vol. 9, № 1, p. 72—77.

358. B o t t i n g a V. Calculated fractionation factor for carbon and hydrogen isotope exchange in the sistem calcitecarbon dioxide-graphite-methane, hydrogen-water vapour. — «Geochim. cosmochim. Acta», 1969, vol. 33, № 1, p. 46—64.

359. B o u l o s M. S., M a n u e l O. K. The xenon record of extinct radioactivities in the Earth. — «Science», 1971, vol. 174, № 4016, p. 1334—1336.

360. B o u l s M. S., M a n u e l O. K. Extinct radioactive nuclids and production of xenon isotopes in natural gas. — «Nature, Phys. Sci.», 1972, vol. 235, № 60, p. 150—152.

361. C a n a l a s R. A., A l e x a n d e r E. C., M a n u e l O. K. Terrestrial Abundance of Noble gases. — «J. Geophys. Res.», 1968, vol. 73, № 10, p. 3331—3334.

362. C o o k G. E. D. Argon, helium and the rare gases. N. Y. — Lond., 1961. 818 p.

363. C r a i g H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1953, vol. 3, № 2/3, p. 133—137.

364. C u c u i a t M. Acumulări naturale de gaze cu continut ridicat de CO₂ din RSR. — «Petrol. si Gaze», 1974, vol. 24, № 1, p. 25—29.

365. D a m o n P. E., K u l p J. L. Inert gases and evolution of the atmosphere. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1958, vol. 13, № 4, p. 280—292.

366. D e m i n g W., S h u p e L. Some physical properties of compressed gases. — «Phys. Rev.», 1931, vol. 37, p. 638—654.

367. D e m i n g W., D e m i n g L. The fugacity of CO₂. — «Phys. Rev.», 1939, vol. 56, p. 108—112.

368. D i n F. Thermodynamic functions of gases. Vol. 1—3. London, 1956—1961. 218 p.

369. D u r a n d B. et E s p a l i e. Analyse geochemique de la matiere organique extraite des roches sedimentaires. — «Rev. Inst. Franc. Petrol. annales des combustibles lignides», 1970, № 6, p. 741—751.

370. D o b b i n C. E. Geology of natural gases rich in helium, nitrogen, carbon dioxide, and hydrogen sulphide. — In: Geology of natural gas a symposium Ames. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa (Okla), 1935, p. 1053—1072.

371. D o b b i n C. E. Geology of Natural gases rich in helium, nitrogen, carbon dioxide and hydrogen sulfide. — In: Natural Gases of North America. Tulsa, Oklahoma, USA, 1968, p. 1957—1969.

372. D a l r y m p l e G. B. Ar⁴⁰/Ar³⁶ analyses of historic lova flavs. — «Earth Planet. Sci. Let», 1969, vol. 6, № 1, p. 47—55.

373. E m e r s o n D. E., S t r o u d L., M e y e r T. O. The isotopic abundance of neon from helium-bearing natural gases. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1966, vol. 30, № 9, p. 847—854.

374. E m e r s o n D. E., S u t t l e E. T., H o f f m a n C. A. The separation of neon from highhelium — content natural gases and the atmosphere for isotopic analyses. — «Internat. J. Mass-Spectry Phys.», 1968, vol. 1, p. 105—109.

375. F a m e r R. E. Genesis of subsurface carbon dioxide. — In: Fluids in subsurface Environments (Amer. Assoc. Petrol. Geol., memoir 4). Tulsa, 1965, p. 378—385.

376. F i s h e r D. E. Heavy rare gases in a Pacific seamount. — «Earth Planet. Sci. Let», 1970, vol. 9, № 4, p. 331—336.

377. F r e y e r H. D. Wachweis Atmosphariscner Gas in gasarmen Salzgesteinen. — «Kali und Steinsalz», 1973, Bd 6, H. 4, S. 117—121.

378. G e r m a n n F. E. E. The occurance of carbon dioxide, with notes on the origin and relative importance of subterranean carbon dioxide. — «Science. N. S.», 1938, vol. 87, № 2267, p. 513—521.

379. H a r k H. U. Uber Zusammensetzung und Herkynft der Ze-chstein Gaze in Nord westadetschland. — «Erdöl und Kohle», 1961, № 3, S. 24—29.

380. Hayatsu A., Carmichael C. M. K-Ar isochron method and initial argon ratios. — «Earth Planet. Sci. Let», 1970, vol. 8, № 1, p. 71—76.
381. Hawkes H. E. Free hydrogen in genesis of petroleum. — «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.», 1972, vol. 56, № 11, part 1, p. 2268—2270.
382. Hitchon B. Inert gases in Western Canadian natural gases. — «J. Canad. Petrol. Technol.», 1963, vol. 2, № 4, p. 166—171.
383. Hoering T. C., Moore H. E. The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude Oils. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1958, vol. 13, p. 225—232.
384. Horvitz L. Vegetation and Geochemical Prospecting for Petroleum. — «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.», 1972, vol. 56, № 5, p. 925—940.
385. Hunt J. M. Distribution of Hydrocarbons in Sedimentary Rocks. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1961, vol. 22, № 1, p. 37—39.
386. Joffe J. Fugacities in gas mixtures. — «Industr. Engng Chem.», 1948, vol. 40, № 9, p. 1738—1742.
387. Kästner H. Zur Entstehung und Verbreitung von Kohlendioxidlagerstätten. — «Zs. Angew. Geol.», 1968, Bd. 14, H. 6, S. 316—322.
388. Kobayashi R., Katz D. Vapour-Liquid Equilibrium for binary hydrocarbon—water systems. — «Industr. Engng Chem.», 1953, vol. 45, № 2, p. 440—451.
389. Koyama T. Gaseous metabolism in lake muds and paddy soils and the production of atmospheric methane and hydrogen. — «J. Geophys. Res.», 1963, vol. 68, № 13, p. 6068—6072.
390. Krummenacher D. Isotopic composition of argon in modern surface volcanic rocks. — «Earth. Planet. Sci. Let», 1970, vol. 9, № 4, p. 331—337.
391. Landes K. K. Eometamorphism and oil and gas in time and space. — «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.», 1967, vol. 51, № 6, p. 828—841.
392. Lang W. B. The origin of some natural Carbon dioxide Gases. — «J. Geophys. Res.», 1959, vol. 64, № 1, p. 127—131.
393. Lippolt N. J. Die Zusammensetzung des überschuss-argon in Schwarzwälder Flus späten. — «Z. Naturfors», 1966, № 7, S. 1162—1168.
394. Lehmann K., Stack E. Die praktische Bedeutung der Buhrkohlenpetrographie. — «Glückauf», 1930, Bd 66, № 9, S. 289—299.
395. Loan A. U. The last ten years of natural gas in Pakistan. Third ecafe petroleum and natural gas simposium, Tokyo, 1965. 40 p.
396. Manger R. L. A sulfur isotope study of bituminous sands from the Uinta Basin. — «Contins Min. a. Petrol», 1971, vol. 33, № 2, p. 118—127.
397. Masor E., Wasserburg G. J. Helium, neon, argon, krypton and xenon in gas emanations from Yellowstone and Lassen volcanic National Parks. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1965, vol. 29, № 5, p. 443—454.
398. Methane—Carbon Dioxide system in the gaseous region. — «Industr. Engng Chem.», 1944, № 36, p. 88—90. Auth.: H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey.
399. Miller I. C. Discussion of origin, occurrence and the use of natural carbon dioxide in the United States. — «Oil a. Gas J.», 1933, vol. 32, № 25, p. 19—20.
400. Morrison R., Pine J. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. — «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1955, vol. 62, № 3, p. 69—78.
401. Muller P., Heimel W. Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen der Gassalze des Südharz- und Werrakalibergbaues. — «Bergbautechnik», 1956, H. 6, S. 118—126.
402. Murthy Rama V., Hall H. T. The origin and evolutions of atmospheres and oceans. N. Y., 1964. 314 p.
403. Musett A. E., Dalrymple G. B. On investigation of the source of air Ar contamination in K-Ar dating. — «Earth Planet. Sci. Let.», 1968, vol. 4, № 6, p. 422—429.
404. Nakai N. Geochemical studies on the formation of natural gases. — «J. Earth. Sci. Wagaya Univ.», 1961, vol. 9, p. 59—61.

405. Oana S., Deevy E. S. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. — «Amer. J. Sci.», 1960, vol. 258-A, p. 253—257.

406. Parwell R., Ryhage R., Wiekman F. E. Natural variations in the relative abundances of the nitrogen isotopes. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1957, vol. 11, № 3, p. 165—170.

407. Pentcheff N. P. Sur la détermination quantitative du néon dans les gaz naturels. — «Compt. Rend.», 1929, t. 189, № 6, p. 322—324.

408. Pentcheff N. P. Sur la teneur en néon des gaz naturels. — «Compt. Rend.», 1936, t. 202, № 19, p. 1604—1606.

409. Pepin R. O., Signer P. Primordial rare gases in meteorites. — «Science», 1965, vol. 149, № 3681, p. 253.

410. Pierce A. P. Studies of helium and associated natural gases. Geological Survey Research 1960. — «U. S. Geol. Survey Prof. paper», 1960, № 400-B, p. B77—B79.

411. Pierce A. P., Gott G. B., Mytton J. W. Uranium and helium in the Panhandle gas field Texas and adjacent areas. — «U. S. Geol. Survey Prof. paper», 1964, № 454-G, p. 57.

412. Rancama K. Progress in isotope geology. Intersei. publ. N. Y. — Lond., 1963. 705 p.

413. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N. Phase equilibria in Hydrocarbon systems *n*-butane-water system in two-phase region. — «Industr. Engng Chem.», 1952, vol. 44, p. 609—618.

414. Sage B. H., Lacey W. N. Some properties of the lighter hydrocarbons, Hydrogen sulfide and Carbon dioxide. N. Y., 1955. 246 p.

415. Shaw D. M. Element distribution laws in geochemistry. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1961, vol. 23, p. 116—134.

416. Stevenson F. J. Chemical state of the nitrogen in rocks. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1962, vol. 26, p. 797—809.

417. Stroud L., Meyer T. O., Emerson D. E. Isotopic abundance of neon, argon, and nitrogen in natural gases. Bureau of mines. Report investigations 6936, 1967. 27 p.

418. Takenouchi S., Kennedy G. The binary system H₂O—CO₂ at high temperatures and pressures. — «Amer. J. Sci.», 1964, vol. 262, p. 1055—1074.

419. Turekian K. K. The terrestrial economy of helium and argon. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1959, vol. 17, № 1/2, p. 37—43.

420. Urey H. C. The planets. University of Chicago Press, 1952. 321 p.

421. Zartman R. E., Wasserburg G. J., Reynolds J. H. Helium, argon and carbon in some natural gases. — «J. Geophys. Res.», 1961, vol. 66, № 1, p. 277—306.

422. Wasserburg G. J., Mazor E., Zartman R. E. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. — In: Earth Science and Meteoritics. Amsterdam, North-Holland Pub. Co., 1963, pp. 219—240.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 79, 94—97, 249
 — свободный атмосферы 42—46, 50, 95, 99
 — биогенный 194, 281
 — газовых залежей 98, 193—197, 208, 213—215, 220—221, 224—227, 239, 241—242, 244, 249, 263
 —, источники 102—104, 246
 — нефтей 38, 98—99, 230—231, 239—240
 — пластовых вод 33, 99, 201, 235—236, 239
 — порода 49—50, 62, 97—98, 201
 —, свойства 26—28, 30, 33, 38, 305, 308, 313, 316, 319
 Аммиак 50
 Аммоний 95—97
 Анализ геохимический 278
 — природных газов, методы 15—16, 250, 259—261
 Аргон атмосферы 43—45, 126, 194, 243, 258, 260
 — воздушный — см. Аргон атмосферы
 — газовых залежей 222—223, 227—228, 240, 258, 261—262
 — космический 124
 — нефтей 126, 232—233, 240
 — пластовых вод 126, 238, 240
 — порода 126
 — радиогенный 81, 104, 125—128, 194, 223—224, 227—228, 244, 258, 260—263, 267—269
 —, свойства 26—28, 31, 39, 312—313, 318
 Биогенный азот — см. Азот биогенный
 Водорастворенный газ — см. Природные газы пластовых вод
 Водород 83—84
 — свободный атмосферы 43
 — газовых залежей 85
 —, источники 88—89
 — пластовых вод 85—88
 — порода 49, 84—86, 88, 201
 —, свойства 26—28, 83, 311, 313
 — техногенный 87
 Газ жирный 156, 158
 — идеальный 18, 35
 — конденсатный 156, 153, 160
 — природный — см. Природные газы
 — реальный 20, 34, 35
 — сухой 156, 157, 160
 —, терминология 13
 — техногенный 87
 Газовая провинция (область) — см. Провинция газогеохимическая
 Газоводяная смесь — см. Флюиды особого типа
 Газовые гидраты 39—40, 133, 136—137, 154, 165—167
 — компоненты инертные 204—205, 213, 224—225, 235, 248
 —, источники 245—246
 — кислые 160—165, 204—205, 230, 239, 241, 246—247
 — радиогенные 14, 57—58
 — содержащие серу (кроме сероводорода) 92
 —, терминология 14, 200, 248
 — углеводородные 145, 201, 204—211, 239
 — газовых залежей 204—211, 239
 — нефтей 230, 238
 — пластовых вод 234—235, 239
 — порода 68—69, 201
 — почв 67—68
 Газовый ореол 143
 — фактор (газонасыщенность) 156—158, 168—169, 229, 233—234
 Газогенерирующий потенциал пород 296
 Газоаккумуляция 201
 Газонасыщенность — см. Газовый фактор
 — нефтей 229
 — пластовых вод 233—234
 Газообразование 11, 47—49, 52—57, 60
 —, главная фаза 47, 54
 Газопроницаемость 137—138
 Газопроявления 11—12
 Гелий атмосферы 43, 107, 113
 — газовых залежей 113—119, 121—122, 195—197, 216—222, 225—228, 240—241, 244, 260, 262—263, 267—268
 — гидросферы 43, 45
 —, источники 107—108, 144—145
 — космический 106—107
 — нефтей 231—232
 — пластовых вод 45, 114—115, 222, 236—238, 240, 293
 —, свойства 26—28, 104, 311—313, 319
 Гелиевый фон недр 108—112, 121
 Геотермический градиент 135
 Геохимический объект 254—255, 276—277
 Давление критическое 27, 30, 37, 155
 — насыщения нефтей 228
 — парциальное 18, 35, 178—184, 190—192
 — приведенное 25
 — псевдокритическое 38

- Двуокись углерода атмосферы 43, 74, 81
 — гидросферы 43, 74
 — залежей газа 75—77, 211—213, 244, 263
 —, источники 60—61, 78—81, 246—247
 — нефтей 75
 — пластовых вод 75, 235
 — пород 49—51, 75, 261
 —, свойства 26—28, 33, 38, 74, 133, 305—307, 310, 313—314, 318—319
 Диаграмма фазового состояния 155
 Дисперсия геохимическая 255—256, 261—265, 277—278, 294
 — в пределах залежи 255—256, 261—265
 — методическая (межлабораторная) 259, 277
 Диффузия 139, 140—143
 Доля тяжелых углеводородов 205, 210—211, 241
 Залежи азота 30, 98, 246
 — газа 12, 172, 255—256, 261—272, 276—277
 — высокосернистого 90
 —, состав 255—256, 261—272
 —, формирование 31, 143—150, 185—197
 — углекислоты 30, 75, 241
 Запасы газа 194, 198—199, 202, 241
 — залежей 194
 — месторождений-гигантов 199, 202
 Зональность газогеохимическая 240—243
 — вертикальная 242
 — региональная 240—243
 — газоносности вертикальная (глубинная) 68—69, 203—204
 — региональная 200—201
 — гелиевая вертикальная 113, 119—120
 — преобразования ОВ 72
 Изомеры бутана 29, 167
 Изотопы 14, 249
 — азота 99—102, 249
 — аргона 57, 124—126, 233, 245, 249
 — водорода 14, 84
 — гелия 57, 107—108, 121, 144, 241, 244—245, 249
 — криптона 128—129
 — ксенона 130—131
 — неона 122—124
 — радона 131
 — серы 92
 — углерода 14, 69—73
 — метана 10, 54—55, 70—73, 77
 — углекислоты 77—79, 81
 Информация необходимая и достаточная 268—270
 Карта с краевой перфорацией 251—253
 Кислород свободный атмосферы 42—43, 254
 — залежей газа 94, 249
 — пластовых вод 93—94, 254
 — пород 94
 —, свойства 26—28, 39, 93
 Классификация природных газов 5—14, 156
 — по фазовому состоянию 10—12, 156
 Константы равновесия — см. Коэффициент распределения
 — фазового равновесия — см. Коэффициент распределения
 Концентрации газовых компонентов аномальные 275, 277
 —, статистическое распределение 265—267
 —, точность величин 267—268
 —, фоновые 275, 277
 Коэффициент активности 36—37, 313—319
 — виральный 31
 — газопроницаемости 137
 — Генри 18—19, 24
 — диффузии 140—141
 — обогащения залежей газов гелием 117—118
 — распределения 24, 31—33, 37—40, 146—147, 151, 153, 308—311, 317—319
 — растворимости 312
 — Сеченова 31, 313
 — сжимаемости 20—21, 30, 37—38, 302, 306—307
 Криоконденбар 155
 Криоконденсер 155
 Криpton 26—28, 39, 43—45, 128—129, 204—205, 245, 249, 312
 Кристаллогидраты — см. Газовые гидраты
 Ксенон 26—28, 43—45, 130—131, 204—205, 245, 312
 Меркаптан (тиоспирты) 92
 Месторождения газа, гиганты 198—199, 202
 — гелия 122
 — двуокиси углерода 74—75
 Метан атмосферы 43, 66—67
 — залежей газа 160, 210, 241
 —, источники 10, 60—61, 63, 145
 — нефтей 160
 — пластовых вод 234, 244—245
 — пород 49—55, 62
 — почв 67—68
 —, свойства 26—28, 33, 38—39, 65—66, 136, 141, 168—169, 172—173, 303, 308, 312—316, 319
 Методы анализа газа — см. Анализ природных газов, методы
 — определения возраста природных газов 279, 284, 286, 292
 — опробования природных газов 250, 256—260
 Миграция газов 132, 137—142, 150, 279
 Мольная доля 22—24, 32—35, 147, 150, 186
 Неон 26—28, 43—45, 122—124, 204—205, 245, 249, 312
 Нефтенакопление 201
 Обработка и систематизация анализов природного газа 250—256
 Окись углерода 26—28, 43, 82—83, 204—205
 Органическое вещество 46—56, 72
 Отношение газовых компонентов 295
 — гелия к азоту 220—221, 225—227
 — к радиогенному аргону 58, 223—224, 227—228, 245—246
 Пар 13
 — водяной 168—173
 Параметры критические 27
 — приведенные 25
 — псевдокритические 37
 — псевдоприведенные 37
 Парогазовая смесь — см. Флюиды особого типа
 Плотность критическая 27
 Подъемная сила газа 138—139
 Попутные газы — см. Природные газы нефтей
 Природные газы атмосферы 41—43
 — вулканов 12, 63, 85
 — газово-жидких включений 61—62
 — гидросферы 43
 — древних платформ 241
 — закрытых пор 50—52
 — зон молодой складчатости 241
 — классификация 5—14
 — молодых платформ 241
 — нефей (попутные) 11—12, 133, 156, 175, 204, 228—233, 242, 250, 256, 274
 — пластовых вод 11—12, 133, 165, 169, 201, 233—238, 242, 248—250, 256, 273, 277
 — пород 11—12, 49—52, 61—62
 — принудительной дегазации 11
 — рудничные 12, 88, 200—201

- Природные газы свободные 12, 148—149, 204—229, 248
 — сорбированные 11—12
 —, терминология 11, 13, 132—133, 204, 281
 — угольных месторождений 49—50
 — фумарол 12
 Провинция газогеохимическая 240—243, 276
 Равновесие фазовое 22, 172—173, 175, 177—185, 238—240, 295
 Равномерность распределения 243—244
 Радиоуглерод 14, 69—70
 Разбавление газовых компонентов 193—194
 Разрушение залежей газа 193, 221—222
 Расслоение газовой смеси 173—174, 176—177
 Растворимость газов — см. Коэффициент распределения
 Репер геохимический 243—244
 Родон 14, 26—28, 131
 Свободный газ — см. Природные газы свободные
 Сернистый ангидрид 89
 Сероводород атмосферы 43
 — залежей газа 90—91, 133, 160—165, 211, 213
 —, источники 79, 91, 145, 246—247
 — нефтей 91
 — пластовых вод 91, 235
 — пород 201
 —, свойства 26—28, 38, 89—90, 151, 160, 165, 307, 312
 Спонтанный газ — см. Природные газы пластовых вод
 Температура критическая 27, 30, 37, 155, 160—162, 171
 — приретенная 25
 — псевдокритическая 37
 Тепловой поток 135
 Тиоспирты (меркаптан) 92
 Точка критическая 155, 168, 172
 — начала кипения 147—148, 150, 153, 155
 — росы 151, 153, 155
 Тяжелые газообразные углеводороды атмосферы 43
 — газowych залежей 160, 195—197, 210—211, 221, 241, 244
 —, источники 67, 69
 — нефтей 160, 230—231
 — пластовых вод 234—235
 — пород 50—51, 54
 —, свойства 26—29, 33, 38—40, 65—66, 151, 304, 309—310, 312—313
 Углекислый газ — см. Двуокись углерода
 Упругость парциальная — см. Давление парциальное
 Уравнение Ван-дер-Ваальса 20
 — Иоффе 36
 — Кричевского — Казарковского 34
 — с вириальными коэффициентами 21
 — фазового состояния 24, 146—149, 151, 153, 155
 Фазовое состояние 10—12, 132—133, 143, 146—151, 154—170, 172—177
 Фазовые взаимодействия 177
 Фактор времени 194, 275
 Фильтрация газа 138—139
 Флюиды особого типа 160, 165
 Фугитивность 21—23, 30, 37—38, 177—179, 182—185, 300—301, 303—306
 — парциальная 36, 177—179, 182—185
 Эффект лобовой 143
 — тыловой 143

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие (<i>В. П. Якуцени</i>)	3
Глава I. Систематизация природных газов и методы их анализа (<i>З. Н. Несмелова, В. В. Тихомиров</i>)	5
Глава II. Физико-химические свойства отдельных газовых компонен- тов и их смесей (<i>А. Х. Махмудов</i>)	17
§ 1. Основные законы и уравнения состояния идеаль- ного и реального газов	18
§ 2. Физико-химические свойства отдельных компонен- тов природных газовых смесей	25
§ 3. Физико-химические свойства природных газовых смесей	34
Глава III. Источники газов в осадочной толще (<i>Э. А. Прасолов, Е. А. Рогозина</i>)	41
§ 4. Атмосфера и гидросфера	—
§ 5. Осадочная оболочка	46
Глава IV. Общие сведения о геохимии газов осадочной толщи (<i>З. Н. Несмелова, Н. Л. Петровская, Э. А. Прасолов, В. В. Тихомиров, В. Г. Тихомирова, В. П. Якуцени</i>)	65
§ 6. Метан и его гомологи	—
§ 7. Углекислый газ	74
§ 8. Окись углерода	82
§ 9. Водород	83
§ 10. Сероводород	89
§ 11. Кислород	93
§ 12. Азот	94
§ 13. Группа инертных газов	104
Глава V. Физико-химические условия формирования и существова- ния природных газовых залежей в недрах (<i>А. Х. Махму- дов, В. П. Якуцени</i>)	132
§ 14. Общая характеристика термодинамической обста- новки существования газов в осадочной толще	133
§ 15. Основные механизмы миграции газа и их резуль- тативность	137
§ 16. Процессы формирования свободной газовой фазы в недрах	143

§ 17.	Характеристика изменения состава газовых смесей при фазовых переходах в пластовых условиях	150
§ 18.	Фазовые состояния природных газовых смесей в недрах и их переходы	154
§ 19.	Фазовые взаимодействия на границах сред. Парциальные давления	177
§ 20.	Формирование и размещение свободных газовых скоплений в недрах	185
Глава VI. Общие геологические и геохимические закономерности размещения газовых месторождений в осадочной толще (<i>А. Н. Воронов, В. В. Тихомиров, В. Г. Тихомирова, Н. Л. Петровская, В. П. Якуцени</i>)		
§ 21.	Запасы природных газов и их размещение	—
§ 22.	Зональность в газоносности недр	200
§ 23.	Общие закономерности в изменении химического состава газов свободных газовых скоплений, растворенных в нефтях и в пластовых водах	204
Глава VII. Методические вопросы исследования природных газов (<i>А. Н. Воронов, В. В. Тихомиров</i>)		
§ 24.	Сбор, обработка и первичное обобщение фактического материала	250
§ 25.	Изучение закономерностей в распределении газовых компонентов	273
§ 26.	Применение результатов геохимических исследований в нефтегазовой геологии	279
Глава VIII. Использование некоторых данных геохимии природных газов в геологии (<i>А. Н. Воронов, Е. А. Рогозина</i>)		
§ 27.	Применение данных о содержании инертных газов	—
§ 28.	К вопросу оценки газогенерирующего потенциала осадочных пород	296
Приложения		300
Список литературы		320
Предметный указатель		340

ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩИ

Редактор издательства В. С. Селиванов
Переплет художника Д. Р. Стевановича
Технический редактор Н. П. Старостина
Корректоры Н. Д. Баримова, Л. А. Пажильцева

Сдано в набор 12/II 1976 г.
Подписано к печати 9/VIII 1976 г. М-30406.
Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Печ. л. 21¹/₂.
Уч.-изд. л. 23,91. Тираж 1900 экз. Заказ 819/315.
Цена 2 р. 62 к.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение.
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91.

1950

20.521

LIBRARY